



BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société :

R. DELABY,

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

Rédacteur en chef du Bulletin

G. CHAMPETIER,

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

COMMISSION D'IMPRESSION :

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

Ce numéro contient :

Procès-verbaux des séances de la Société..... p. 481 à 492
Mémoires (sommaire au verso)..... p. 493 à 588

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

MASSON ET C^o, DÉPOSITAIRES

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

128, boulevard Saint-Sauveur, Paris (6^e)

Extraits des Procès-verbaux des séances 481

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BERTIAUX (L.). Dosage de très petites quantités d'arsenic.....	547
BIRSTEIN (G.) et BLUMENTAL (M.). Sur l'oxydation des hydrates de carbone par le sulfate de cérium.....	573
BOUCHET (Georges) et MARTINEZ (Celia). Conditions de précipitation des borates de plomb préparés à partir de l'acide borique et d'un sel de plomb en milieu ammoniacal.....	585
BUU-HOI. Contribution à la connaissance des aminoquinones halogénées.	579
CARON (H.), RAQUET (D.) et FLOUQUET (M.). Dosage d'un mélange d'acétone et d'acide acétylacétique.....	549
CARRIÈRE (Émile), GUITER (Henri) et FRUCHIER (Robert). Préparation des molybdates de calcium par voie humide en milieu de pH variable.....	535
COURTOIS (Jean) et RAMET (Marcel). Recherches sur le diosephosphate. V. Sa formation par oxydation du fructose-6-phosphate.....	339
CUEILLERON (Jean). Note de laboratoire sur la filtration rapide du mercure.....	588
DAVID (S.), DUPONT (G.) et PAQUOT (C.). Sur quelques dérivés du cyclopentadiène.....	561
DŒUVRE (J.) et COURTOIS (J. L.). Action du formiate d'ammonium sur quelques cétones aliphatiques.....	545
DUFRAISSE (Charles) et ALLAIS (André). Synthèse directe d'esters benzoylbenzoïques par réaction de Friedel et Crafts.....	531
GAND (E.). Recherches sur les propriétés des halogénures d'alcyle en solution : I. Hydrolyse des iodures d'alcyle et réaction avec les sels d'argent.....	511
GUITER (Henri). Préparation des molybdates de lithium par voie humide en milieu de pH variable.....	537
LAUTIÉ (Raymond). Sur la viscosité des solutions diluées (I).....	493
LE BRAS (Jean) et COMPAGNON (Patrice). La chimie du caoutchouc. L'interaction des corps éthyléniques et du caoutchouc.....	553
LEMAN (A.). Sur un produit phénolique extrait des algues.....	564
LESPAGNOL (A.) et PONTHEU (M ^{lle} P.). Action antispasmodique d'amides dérivées de l'acide benzilique.....	541
LESPAGNOL (A.), MERVILLE (R.) et CROUWY (M ^{lle}). Nouveau procédé de dosage du bismuth.....	543
LIGER (Jacques). Polissage électrolytique du cadmium.....	568
LOMBARD (René). Les hydrures de l'acide abiétique.....	526
LOZAC'H (Noël). Sur les γ -glycols acétyléniques (II). Hydratation du bulinediol.....	514
PATY (Marcel) et QUELET (Raymond). Sur une nouvelle transposition effectuée sur le noyau benzénique : permutation entre le groupe-carboxyle et l'halogène des acides hydroxy (ou méthoxy)-2-bromo (ou chloro)-5 benzoïques.....	505
RUMPF (Paul). L'électrochimie des sels complexes de carbénium. IV. Interprétation générale des transformations réversibles des colorants hydroxylés du triphénylméthane.....	515
RUMPF (P.). Recherches sur des composés organométalliques. IV. Quelques sels d'éthyl- et de phénylmercure.....	550
TERCINET (André). Action de l'hyposulfite double d'argent et de sodium sur quelques alcaloïdes.....	500
TRAYNARD (Ph.). Dosage des composés organiques au moyen de la spectrographie Raman.....	552

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 27 OCTOBRE 1944.

Présidence de M. JOLIBOIS, ancien président.

En l'absence du président en exercice, G. DUPONT, notre ancien président P. JOLIBOIS, donne lecture de l'allocution que celui-là avait rédigée pour la séance de rentrée. En voici le texte intégralement.

MESDAMES, MESSIEURS ET CHERS COLLÈGUES,

Depuis notre précédente réunion, Paris a vécu des heures inoubliables, celles de la libération.

Au nom de la Société Chimique, je veux, en ouvrant cette séance, saluer la liberté reconquise, adresser un hommage au Chef qui l'incarne, m'incliner devant ceux de nos collègues, non encore dénombrés, qui sont tombés, et saluer enfin ceux qui, exilés ou résistants, ont souffert pour elle, mais sont heureusement de retour parmi nous.

A l'appel d'un Chef admirable qui, lui, ne douta jamais de la France et grâce à l'appui de ses alliés, le pays a su se tirer, à la force des poignets, de l'abîme où il semblait à jamais tombé.

Mais, comme le rappelait courageusement le Général de GAULLE, le plus dur reste à faire pour ce pays; suivant ses propres termes, à peine sortis du gouffre, complètement ruinés par 5 ans de batailles, d'oppression et de pillage, nos villes écrasées, nos usines détruites, privés de 300.000 morts et de 3 millions de prisonniers ou de déportés; sans ponts, sans chemin de fer, sans véhicules, sans charbon, ni carburants, ni courant électrique, il nous faut « battre l'ennemi, nous imposer à l'étranger, nous reconstruire et nous rénover ».

L'œuvre est ardue certes, et le pays aura besoin pour cela, de toute son énergie, de toute sa volonté retrempees. Mais cette énergie, cette volonté, quelque renouvelées qu'elles soient elles-mêmes par 4 ans de résistance à l'oppression, ne suffiraient pas, si elles n'étaient guidées par l'intelligence et par la science française que l'ennemi n'a pu, elles, réquisitionner.

Dans cette œuvre immense de reconstruction, quelle doit être la part de la chimie et plus particulièrement quel doit être le rôle de notre Société Chimique? C'est ce qu'il me semble utile d'envisager dès aujourd'hui.

Sans doute, avant la guerre, certaines de nos industries et c'est le cas de nos grandes industries chimiques, tenaient dans le monde un rang honorable et par leurs exportations, amélioraient la situation de notre balance commerciale, mais c'était malheureusement l'exception. Trop souvent notre industrie négligeant l'appui de la science; trop souvent, cédant aux méthodes de facilité, elle se contentait d'exploiter des brevets étrangers dans des usines montées d'après des plans périmés, au lieu de faire l'effort nécessaire pour ouvrir des voies industrielles nouvelles. Grâce à la protection des barrières douanières ses produits pouvaient trouver quelques débouchés sur le marché intérieur, mais toute exportation lui était interdite.

Désormais, il ne devra plus en être ainsi. Si notre pays veut garder son indépendance si chèrement conquise, il devra savoir équilibrer sa balance commerciale et limiter ses importations à la mesure de ses exportations. Il lui faudra produire pour ses besoins, et, pour exporter, produire mieux et moins cher que ses concurrents.

Notre industrie aura pour cela besoin de cadres abondants et de haute valeur. Il lui faudra des ingénieurs nombreux et de haute qualité, et des laboratoires techniques actifs, travaillant en liaison étroite avec nos laboratoires de science pure. C'est plus particulièrement à la Société Chimique qu'il sera fait appel pour cela.

Notre pays, qui a vu naître la chimie avec Lavoisier, qui l'a vue se développer si magnifiquement dans le siècle qui suivit, est aujourd'hui, il faut l'avouer, en retard sur ses concurrents étrangers. L'avance prise en chimie par ceux-ci tient à l'énorme développement qu'ont pris, chez eux, les industries chimiques. La vitalité de notre science est en effet étroitement liée aux applications que le pays sait en retirer. Les cadres dont aura besoin notre industrie devront, d'ailleurs, comporter une forte proportion de chimistes.

Certes, nos Écoles d'ingénieurs trouveront, dans l'ardente jeunesse qui vient, des éléments que nous espérons excellents; mais les titres donnés par ces Écoles ne suffisent pas, les jeunes ingénieurs auront besoin d'acquérir des connaissances scientifiques et techniques, des qualités d'observation, que seule la pratique du laboratoire peut leur fournir. Ils devront connaître les méthodes et l'esprit du laboratoire pour pouvoir faire utilement appel à ses chercheurs et à ses maîtres. Enfin, ils devront se tenir au courant des travaux faits à l'étranger, non seulement dans leur spécialité, mais encore dans les branches voisines de la science et de l'industrie. Une documentation scientifique et technique rapide, claire et sûre leur sera donc indispensable. C'est ici que la Société chimique interviendra d'une façon efficace.

Depuis l'armistice, malgré les difficultés que vous connaissez, les restrictions de papier, les interdictions diverses, notre Société a pu vivre au ralenti. Dans nos réunions bimensuelles, dans celles de nos filiales de province, de nombreuses notes ont été présentées, mais beaucoup d'entre elles restent encore à imprimer en raison de l'extrême limitation du volume de notre Bulletin.

En ce qui concerne la documentation, un retard plus grand encore est à déplorer en raison de l'impossibilité où nous avons été de recevoir et d'analyser la plupart des périodiques des pays alliés.

Notre but le plus immédiat doit donc être de publier, dans le plus bref délai, ces mémoires et ces analyses, et vous pouvez compter pour cela sur le dévouement de notre Rédacteur en chef et de ses collaborateurs.

Ensuite, pour aider chacun de nous à se tenir au courant des découvertes récentes dans les divers chapitres de notre science, il sera bon de multiplier les conférences de mises au point, où l'un ou l'autre d'entre nous viendra apporter à ses collègues l'essentiel des connaissances acquises dans le domaine où il est le plus compétent.

C'est par ce rôle d'information, de liaison entre les chercheurs des diverses disciplines, entre les jeunes et les anciens, que notre Société pourra, non seulement poursuivre la voie qui était jusqu'à ce jour la sienne, mais élargir celle-ci et apporter des matériaux particulièrement précieux pour cette reconstruction et cette rénovation de notre pays auxquelles nous a si noblement conviés le Chef du Gouvernement.

Le PRÉSIDENT annonce que depuis notre dernière séance, l'Académie des Sciences a remis à M. Gabriel BERTRAND, son ancien Président, la plus belle distinction dont elle dispose à l'intention d'un chimiste : la médaille d'or à l'effigie de Lavoisier. La Société Chimique a prié M. Gabriel BERTRAND, d'agréer ses respectueuses félicitations.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Yves GRAFF, licencié ès sciences physiques, 38, rue Lacépède, Paris (5^e), présenté par MM. SALMON-LEGAGNEUR et VENE.

M. Emmanuel GORDON, ingénieur de l'Institut chimique de Rouen, 12, rue des Écoles, Paris (5^e), présenté par M. le Chanoine PALFRAY et M. ROVIRA.

M. Antoine DOUSSAN, licencié ès sciences, villa Julie, boulevard Victor-Hugo, Grasse (A.-M.), présenté par MM. GLITCHITCH et TRUCHI.

Les plis cachetés n^{os} 904 et 905 ont été déposés le 3 août par M. FOEX.

M. le Chanoine PALFRAY présente la thèse de doctorat ès-sciences de G. IGOLEN, ingénieur chimiste E. C. M. soutenue devant la Faculté de Marseille, le 29 juin 1944,

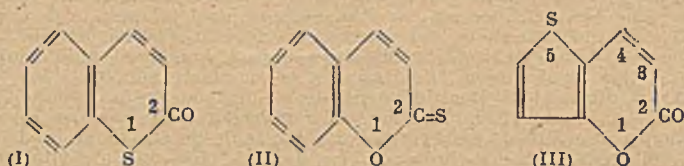
Étude des produits de combinaison thermique de Fe_2O_3 et de P_2O_5 ;
par P. BRASSEUR.

L'étude par l'analyse thermochimique différentielle des combinaisons directes de P_2O_5 et de Fe_2O_3 , a montré qu'il se forme successivement un métaphosphate, un orthophosphate, puis un pyrophosphate ou un phosphate basique. Pour définir d'une façon plus complète les composés obtenus, j'ai réalisé une série de produits dont la composition varie progressivement. Ils ont été préparés par calcination de mélanges exactement connus de phosphate d'ammonium et d'alun ferrique ammoniacal.

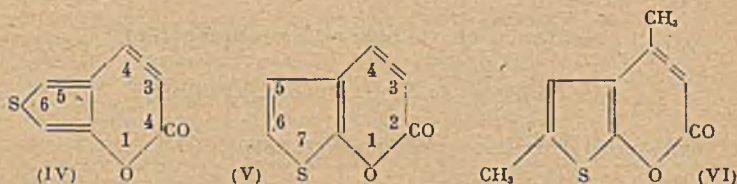
J'ai étudié les clichés de diffraction de rayons X, les propriétés magnétiques et les spectres de réflexion ultra-violet des corps ainsi obtenus. Les trois méthodes se recoupent parfaitement et confirment l'existence des quatre composés que j'avais déjà trouvés par l'analyse thermochimique, à l'exclusion de tout autre composé.

Nouvelles recherches sur les isostères soufrés des coumarines.
Dérivés des thio-5 coumarines;
 par G. MENTZER, M^{lle} D. BILLET, D. MOLHO et DAT XUONG.

En remplaçant dans la molécule de coumarine un atome d'oxygène par du soufre, on aboutit à des corps appelés thio-1-coumarines (I) ou thio-2-coumarines (II)



suivant la position de l'atome hétérocyclique dans le noyau pyrone. Mais les lois de l'isostérie permettent de prévoir également l'existence de thio-5-coumarines (III), de thio-6-coumarines (IV), et de thio-7-coumarines (V), c'est-à-dire de 3 classes



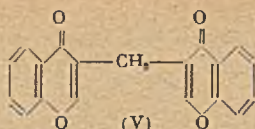
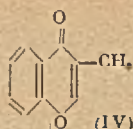
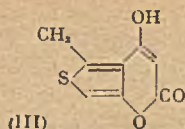
de dérivés organiques dont il n'existait pas jusqu'ici de représentants, à part la diméthyl-4.6-thiopénopyrone ou diméthyl 4.6-thio-7-coumarine (VI) que deux d'entre nous viennent tout récemment de décrire (G. MENTZER et M^{lle} BILLET, *Bull. Soc. Chim.*, sous presse). Entre temps il nous a été également possible de préparer quelques représentants du groupe des thio-5-coumarines, dont la synthèse fait l'objet de la présente communication. Par contre, aucun dérivé des thio-6-coumarines n'a pu être jusqu'ici obtenu. Des essais infructueux dans ce sens vont être décrits dans la communication suivante.

Recherches chimiques dans la série des antivitaminés K (premier mémoire);
 par G. MENTZER, P. MEUNIER, J. LECOQ et M^{lle} D. BILLET.

L'étude des rapports entre la constitution chimique et l'action biologique de la méthylène 3.3' bis-hydroxy 4.4'-coumarine (I) a été surtout approfondie en vue



de la recherche de nouveaux médicaments contre les thromboses. D'après les travaux de STAHMANN, HUEBNER et LINK (*J. of biol. Chem.*, 1941, 138, 513) et surtout de JANSEN et JENSEN (*Zeitschr. f. Physiol. Chem.*, 1942, 277, 66), de faibles modifications de la structure de I suppriment complètement ses propriétés hémorragiques *in vivo*. Parmi les nombreuses substances étudiées, seule l'éthylidène-3.3' bis-hydroxy 4.4'-coumarine (II) s'est montrée capable de diminuer dans une certaine mesure la teneur en prothrombine du plasma; aussi la spécificité d'action de I pouvait être jusqu'ici considérée comme très grande. Au cours de ces deux dernières années nous avons nous-mêmes étudié une foule de corps à ce point de vue : tout d'abord des esters de I (monoacétate et diacétate, monopropionate et dipropionate), ensuite, guidés par les lois de l'isostérie, nous avons synthétisé la méthylène 3.3' bis-hydroxy-4.4' thio-1-coumarine et la méthylène 3.3'-bis-hydroxy-4.4'-quinoléine. Dans cet ordre d'idées nous pensions également aboutir à la méthylène 3.3'-bis hydroxy-4.4' thio-6 méthyl-5-coumarine par action du formol sur l'acide thiopéno-6 méthyl-5-tétronique (III).



Malheureusement ce dérivé qui aurait été le premier représentant connu du groupe des thio-6-coumarines n'a pu être obtenu jusqu'ici ni par la méthode d'Anschutz, ni par celle de Pauly et Lockemann. La loi du renversement de l'action vitaminique par doublement de la molécule nous a également guidé dans ces recherches. Deux d'entre nous (P. MEUNIER et C. MENTZER, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, 25, 80) avaient précédemment mis en évidence les propriétés vitaminiques K de la méthyl-3-chromone (IV). En remplaçant dans ce corps un atome d'hydrogène du groupement méthyle par une molécule de chromone, nous avons obtenu la méthylène 3,3'-bis-chromone (V) qui est bien une antivitamine K. L'étude biologique des divers dérivés mentionnés a déjà fait l'objet d'une communication spéciale (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, 25, 379-383).

SÉANCE DU VENDREDI 24 NOVEMBRE 1944.

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

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. GRAFF, GORDON, DOUSSAN.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

MM. Helmy BASILIOS, 50, rue des Bernardins, Paris; Roland PERCEAU, licencié ès sciences, 57, rue de Seine. Paris (6^e), présentés par MM. MARQUIS et BARBOT.

M. André VALETTE, ingénieur I. C. P., 1, rue Bruant, Paris (13^e), présenté par MM. PRÉVOST et CHAMPETIER.

M. l'abbé Olivier RILOBÉ, professeur à l'Université catholique d'Angers, 21, rue d'Assas, Paris (6^e), présenté par MM. PRÉVOST et R. PAUL.

Le pli cacheté n° 906 a été déposé le 8 novembre par M. J. VENE.

Le problème des rapports constitution-activité vitaminique et les notions d'isomorphisme et d'isostérie, par P. MEUNIER.

Nous voulons montrer ici quel rôle peuvent jouer les notions d'*isomorphisme* et d'*isostérie* dans le problème des rapports activité vitaminique et constitution chimique. Elles s'y introduisent à la fois comme un principe de classification et une hypothèse de travail.

On insiste sur le fait que parmi les modifications qui respectent l'*isomorphisme* de la molécule, certaines peuvent aboutir à un véritable renversement de l'action vitaminique; il s'agit de ce que l'on a pu appeler les « anti-vitamines ». Grâce à l'*isomorphisme* et à l'*isostérie* se trouvent ainsi concrétisés les liens qui unissent la chimiothérapie anti-bactérienne à la chimie des vitamines.

SÉANCE DU VENDREDI 8 DÉCEMBRE 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, Président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. BASILIOS, PERCEAU, VALETTE et l'abbé RIOBÉ.

Est présenté pour être nommé Membre de la Société.

M. Jean ROY, ingénieur, ancien élève de l'École Polytechnique, licencié ès sciences, 17, pavillon Gallieni, avenue de Bayonne, Toulouse (Haute-Garonne), présenté par MM. DELABY et CHAMPETIER.

Le Président fait part à la Société du décès de Édouard RENCKER, mort au Champ d'honneur et donne la parole à M. JACQUE qui lit la notice suivante :

La Société Chimique vient d'être frappée par la perte de notre jeune collègue Édouard RENCKER, Maître de conférences de chimie à l'École Polytechnique, mort glorieusement pour la France, le 2 novembre 1944.

Reçu en 1928 à Polytechnique, sous-lieutenant du génie en 1930, Édouard RENCKER entreprenait dès la fin de son service militaire, en 1931, des recherches sur les verres, au laboratoire de chimie minérale de la Sorbonne, sous la direction de M. Marcel Guichard. Ses travaux concernant plus spécialement le ramollissement des corps vitreux et la mise au point de méthodes physico-chimiques d'étude de ce phénomène furent faits en liaison avec l'Institut d'Optique. M. Charles Fabry en présenta à plusieurs reprises les résultats à l'Académie des Sciences. Ils devaient conduire Édouard RENCKER à soutenir brillamment sa thèse de doctorat en 1935. Il se consacrait dès lors à l'enseignement de la chimie à l'École Polytechnique, où il fut nommé Répétiteur en 1937, ainsi qu'à l'École des Hautes Études Commerciales où il devait succéder plus tard à M. Carré comme professeur de technologie. Il ne négligeait pas pour cela les recherches de laboratoire, comme en témoignent plusieurs communications à l'Académie des Sciences et à la Société Chimique; elles concernent notamment les applications des méthodes dilatométriques en Chimie, la trempe et le recuit de divers corps vitreux et aussi l'étude de certains composés du cuivre et du manganèse.

Mobilisé en 1939, Édouard RENCKER remplissait pleinement son devoir. Rendu par l'armistice aux tâches de la vie civile, ses connaissances le conduisaient bientôt à s'occuper d'un domaine qui n'est pas sans connexions avec l'état vitreux, celui des matières plastiques. Il était bientôt appelé à mettre sur pied le Centre d'Études des Matières Plastiques, dont il était nommé directeur.

Il brûlait cependant du désir de venger notre pays des humiliations qui lui avaient été imposées pendant quatre sombres années. Animé d'un patriotisme doublement ardent de Français et d'Alsacien — sa famille est de Colmar — RENCKER s'engageait dans la division Leclerc dès la libération de Paris. Il devait tomber le 2 novembre en procédant, avec un courage maintes fois confirmé et qui lui valut une magnifique citation, à de dangereuses opérations de déminage sur le front de Baccarat.

Il n'aura pas eu, avant de mourir, la joie qu'il pressentait certes déjà, de rentrer avec ses camarades d'armes dans Strasbourg délivrée. Il attend aujourd'hui dans un petit cimetière lorrain d'aller un jour prochain reposer près de ses ancêtres dans son cher Colmar.

En déplorant ici sa mort prématurée et en rendant hommage au sacrifice d'Édouard RENCKER, nous voulons demander à son épouse et à ses deux enfants, à ses parents, à son beau-père notre collègue M. Nicolardat, d'agréer les sentiments de profonde et de douloureuse sympathie de la Société Chimique tout entière.

Sur les halohydrines des α -glycols ;

par M. Marc TIFFENEAU.

Depuis l'article « Glycols, halohydrines et époxydes » qui a été publié en 1939 dans le tome VI du *Traité de Chimie organique*, de GRIGNARD et dont la bibliographie a été arrêtée à 1936, aucune étude d'ensemble des halohydrines des α -glycols n'a été jusqu'ici entreprise aussi bien pour la description de leurs modes d'obtention que pour l'étude de leurs propriétés chimiques. Or, cette question a fait l'objet,

dans ces dernières années, de travaux importants concernant surtout les isoméries planes et spatiales que présentent un grand nombre de ces halohydrines et qui rendent nécessaire un nouvel exposé des faits à la fois pour les procédés d'obtention et pour certaines réactions telles que celles qui concernent la déshalogénéation argentique et magnésienne des halohydrines. Celles-ci comme ceux-là sont en effet accompagnés de modifications de la structure plane (transpositions moléculaires) ou de la structure spatiale (inversion de Walden) qui ne sont pas sans en compliquer l'étude mais dont on peut, dès à présent, codifier les diverses modalités et interpréter logiquement le mécanisme.

I. *Modes d'obtention.* — On s'est efforcé de préciser la nature des isoméries planes ou spatiales qui sont créées dans chacun des principaux modes d'obtention : action des organo-magnésiens (comme réducteurs ou comme fixateurs de radicaux) sur les cétones halogénées; estérification partielle des glycols par les hydracides, fixation des hydracides sur les époxydes et addition des acides hypohalogéneux sur les composés éthyléniques. Pour ce qui concerne ce dernier mode, qui est le plus important, on sait maintenant que la nature de l'isométrie plane engendrée dépend non seulement de la nature des radicaux substituants et de leurs capacités affinitaires (Tiffeneau), mais aussi des conditions réactionnelles, notamment de l'absence ou de la présence d'agents oxydants (effet peroxyde de Kharasch).

II. *Réactions de déshalogénéation argentique ou magnésienne.* — Ces réactions présentent de curieuses particularités aussi bien pour l'isométrie spatiale que pour les isomères de position. En ce qui concerne la première de ces isométries on constate, notamment en série cyclanique, que la déshalogénéation est accompagnée d'inversion de Walden et de transposition moléculaire; cette dernière peut résulter de la migration de l'un des deux substituants du carbone porteur de l'hydroxyle soit CH_2 , ce qui comporte le raccourcissement du cycle, soit H ou R et par conséquent sans modification du cycle; celui de ces deux substituants qui émigre est celui qui, après l'inversion de Walden, se trouve le plus rapproché de la place libérée par le départ de l'halogène.

En ce qui concerne les isomères de position, les particularités de leur déshalogénéation dépendent soit de la place respective qu'occupent l'halogène et l'hydroxyle dans les halohydrines dissymétriquement substituées, soit surtout de la présence de radicaux aromatiques tantôt au voisinage de l'halogène (pas de transposition), tantôt près de l'hydroxyle ce qui donne lieu à une migration de l'aryle avec formation d'aldéhyde si la fonction alcool est secondaire (transposition hydrobenzoïnique) ou de cétone si cette fonction est tertiaire (transposition pinacologique).

SÉANCE DU VENDREDI 22 DÉCEMBRE 1944.

Présidence de M. G. DUPONT, président.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé membre de la Société :

M. ROY.

Est présenté pour être nommé membre de la Société :

M. Gaston DUCET, chef de Travaux aux Recherches agronomiques, École d'Agriculture de Grignon (S.-et-O.), présenté par M^{lle} Jeanne LÉVY et M. KABANE.

Dosages microchimiques par électrotitrages différentiels;
par M^{me} Raymonde DUVAL et M. Clément DUVAL.

Les auteurs donnent le principe et la description d'une nouvelle méthode d'électrotitrage applicable à des dosages par neutralisation, par précipitation et par oxydo-réduction.

À côté des exemples classiques de volumétrie, il est possible d'adapter par la nouvelle méthode, des réactions qui, jusqu'ici, étaient réservées à la gravimétrie faute d'indicateur de fin de réaction.

Les auteurs décrivent en détail douze exemples de microvolumétries, en particulier, le dosage du zinc, du calcium et du magnésium.

Utilisation du titrage électrométrique pour la détermination de l'indice de non saturation,
par P. LAURENT.

La rareté de l'iode conséquence de la guerre a redonné une certaine faveur aux méthodes utilisant le brome pour la détermination des indices de non saturation. Parmi les plus utilisables il faut citer celle de KAUFMANN (*Felle u. Seifen*, 1940, 47, 4).

Un poids déterminé de corps gras dissous dans du chloroforme est mis en présence d'un excès connu d'une solution de brome dans l'alcool méthylique saturé de bromure de sodium. Après réaction, on titre l'excès d'halogène au moyen d'une solution aqueuse d'anhydride arsénieux. Comme indicateur, on utilise le rouge de méthyle qui est instable en présence de brome. La fin du titrage est indiquée par une coloration rose persistante.

Cette fin de réaction est difficile à apprécier d'une part parce que l'on opère en solution hétérogène, d'autre part, parce que la phase chloroformique garde une coloration rouge même après la disparition du brome. De plus, la coloration du corps gras peut encore rendre plus difficile l'appréciation du virage. Par suite, il faut beaucoup d'habitude pour arriver d'abord à des résultats constants, puis à des résultats exacts.

On peut remédier à cet inconvénient en substituant au dosage colorimétrique le dosage électrométrique. Une lame d'argent plonge dans la solution à titrer qui est agitée mécaniquement. Un siphon électrolytique relie la demie pile ainsi formée à un élément au calomel. On détermine la force électromotrice de la chaîne ainsi constituée en fonction de la quantité d'anhydride arsénieux ajoutée. Si l'on porte en ordonnée les différences de potentiels et en abscisse les cm³ de solution arsénieuse le diagramme obtenu se compose de deux courbes : une première courbe d'allure exponentielle qui correspond à une augmentation de la f. e. m. avec la disparition du brome, une seconde à peu près rectiligne et légèrement décroissante qui correspond à l'excès d'acide arsénieux. Les deux lignes se coupent à peu près à angle droit ce qui permet une détermination précise de la fin du titrage.

Détermination du point de fusion du bore;
par M. JEAN CUEILLERON.

Opérant sur du bore cristallisé chimiquement pur préparé par réduction du chlorure de bore par l'hydrogène, nous obtenons 2075° C pour point de fusion. Les déterminations sont faites à l'aide d'un pyromètre optique à filament disparaissant, le bore étant fondu sur un bloc Maquenne de tungstène chauffé à l'hydrogène atomique.

Société Chimique de France. — Section de Marseille.

SÉANCE DU 3 JUIN 1944

*Présidence de M. J. ROCHE, Vice-Président.**Microdosage volumétrique du soufre dans les corps organiques,*
par C. DUMAZERT et M. ROGER.

Les auteurs montrent que l'ion sulfurique peut être dosé volumétriquement à l'échelle microanalytique par précipitation au moyen d'une solution titrée de Cl₂Ba suivie du dosage de l'excès de Ba. Ce dernier est précipité par une solution titrée de chromate de potassium à pH = 5, en milieu acéto-acétique, puis on détermine l'excès de chromate par iodométrie. Cette technique a été appliquée au microdosage du soufre dans les corps organiques. Dans ce but, divers procédés de minéralisation ont été étudiés, à l'exclusion de celui de Carius en raison de ses inconvénients pratiques. La combustion dans un courant d'oxygène en présence de platine dans le tube de perles imprégnées de perhydrol selon Pregl, ou par fusion de la substance mélangée à du peroxyde de sodium dans un microautoclave (A. ELEK et W. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 55, 2550 et 3479) sont les procédés les plus sûrs : ils per-

mettent la transformation intégrale du soufre organique en ion sulfurique avec les corps les plus divers (sulfonal, cystine, *p*-aminobenzènesulfamide, méthionine). La minéralisation par voie humide (acide nitrique-perhydrol) selon FERRAND et REVOR. (*Bull. Soc. Chim. biol.*, 1935, 17, 1451) s'est montrée en défaut dans le cas du sulfonal et de la méthionine. Le seul point délicat de la technique que nous avons adoptée réside dans la destruction complète des peroxydes (H_2O_2 ou Na_2O_2) afin d'assurer un dosage correct par iodométrie.

Mode opératoire. — On minéralise 5 mg environ de substance par l'un des procédés préconisés ci-dessus. On recueille les eaux de lavages de tubes de perles ou du microautoclave dans une toile de 60 cm.; on porte 5 minutes à l'ébullition, on ajoute 3 cm³ d'acide chlorhydrique conc. et pur, puis 2 cm³ exactement mesurés d'une solution N/20 de Cl_2Ba . On abandonne à l'étuve à 110° C jusqu'à siccité. Reprendre par 2 cm³ d'une solution de 40 g d'acétate de sodium dans 100 cm³ d'acide acétique N et ajouter 2 cm³ exactement mesurés d'une solution de chromate de potassium à 8 g 0/00. Laisser reposer au moins 15 minutes. Filtrer sur un petit entonnoir muni d'un papier à filtration lente et laver trois fois en recueillant les eaux de lavage dans une fiole bouchant à l'émeri. Ajouter 0,50 g d'iodure de potassium, puis 20 cm³ d'acide sulfurique N. Attendre 3 minutes avant de titrer l'iode libéré par l'hyposulfite 0,01 N (V cm³). Faire un essai témoin (V cm³). La quantité de soufre dans la prise d'essai est donnée par le calcul ($V-v \times 0,106$ mg si la solution d'hyposulfite est exacte).

Cette technique permet de doser de 0,3 à 1,5 mg de soufre avec une erreur maxima de 1 0/0 dans les substances organiques même si elles contiennent de l'azote, des halogènes et du phosphore.

Microdosages volumétriques des halogènes dans les corps organiques.

par C. DUMAZERT.

L'auteur montre que les microdosages du chlore et du brome peuvent être réalisés par la méthode de CHARPENTIER et VOLHARD sur les produits de destruction de la matière organique obtenue soit, selon PREGL par combustion dans un courant d'oxygène en présence de platine dans un tube de perles imprégnées de carbonate de sodium et de bisulfite de sodium, soit par fusion avec du bioxyde de sodium dans un microautoclave.

Le mode opératoire est le suivant: on minéralise 5 mg environ de substance par l'une des méthodes indiquées ci-dessus (voir note précédente). On recueille les eaux de lavages du tube de perles ou du microautoclave dans une fiole en verre blanc. Porter à l'ébullition pendant 5 minutes. Refroidir, puis ajouter 3 gouttes de solution de bisulfite de sodium pur à 30 0/0; agiter, ajouter 5 gouttes de perhydrol concentré et pur, puis 4 cm³ d'acide nitrique pur et enfin 2 cm³ exactement mesurés d'une solution N/20 de nitrate d'argent. Abandonner à l'obscurité pendant 5 minutes. Titrer l'excès de nitrate d'argent avec une solution de sulfocyanure d'ammonium 0,01 N en présence de 5 gouttes d'alun de fer en solution saturée. Le virage au rose très pâle se saisit, sur fond blanc, à 0,02 cm³ près. Faire un essai témoin dont on tiendra compte dans les calculs.

Cette méthode n'est pas applicable au dosage de l'iode qui demeure à l'état d'acide iodique à la suite des manipulations décrites ci-dessus. Pour cet halogène, on aura recours à la méthode de LEIPERT (*Mikrochem.*, 1929, vol. jubilaire de PREGL, p. 266) qui consiste en une oxydation intégrale en acide iodique par le brome. Une difficulté se présente dans le cas où l'on opère sur les produits de minéralisation par Na_2O , dans le microautoclave: il faut alors assurer la destruction complète du grand excès de peroxyde mis en œuvre. On y parvient de la façon suivante: les eaux de lavages du microautoclave sont recueillies dans une fiole de 200 cm³ et neutralisées exactement par de l'acide sulfurique 2 N en présence de méthylorange. Ajouter 3 gouttes d'acide sulfurique 2 N, puis 20 cm³ d'eau de brome et porter à l'ébullition jusqu'à disparition de coloration brune. Ajouter 20 cm³ d'eau de brome et faire passer un courant de vapeur d'eau jusqu'à décoloration presque complète. Ajouter encore 20 cm³ d'eau de brome et continuer à faire passer la vapeur pendant 7 minutes. Refroidir, ajouter 1 g. d'iodure de potassium et titrer l'iode libéré par l'hyposulfite 0,01 N. Faire un essai témoin dont on tiendra compte dans les calculs. Le sixième de la quantité d'iode titrée correspond à celle présente dans la prise d'essai de substance organique.

Ces techniques volumétriques permettent le dosage des halogènes sur 3 à 10 mg de substance avec une erreur maxima de 1 0/0. En ce qui concerne les dosages du chlore et du brome on remarquera qu'il n'y a pas lieu d'exiger du carbonate de sodium et du bisulfite de sodium un aussi grand degré de pureté que celui indiqué par PREGL pour les méthodes pondérales, l'essai témoin apportant les corrections dues aux traces d'impureté de ces réactifs.

Dosage de la leucine et de la valine dans les protéines,
par Marcel MOURGUE.

La diversité des résultats relatifs aux teneurs en leucine et en valine des protéines témoigne de l'imprécision des méthodes de dosage utilisées. Ayant mis au point, en collaboration avec C. FROMAGEOT (1), un procédé de dosage de ces acides aminés basé sur la transformation de leur groupement isopropylique en acétone, nous l'avons appliqué à diverses protéines. Dans le cas de celles (kératine, thyroglobuline, zéine) dont la teneur en leucine est au moins dix fois supérieure à celle en valine, l'expérience nous a montré qu'il était nécessaire de procéder à un appauvrissement préalable en leucine de l'hydrolysât protéique. On y parvient en mettant à profit la technique de BRAZIER (2), laquelle utilise l'insolubilité du sel de cuivre de la leucine. Les résultats obtenus sur diverses protéines par cette méthode de dosage, exacts à ± 5 0/0, sont les suivants :

Protéine	Leucine	Valine
Caséine	16,2	4,5
Crystalbumine du sérum (Cheval).....	14,4	—
Edestine	6,5	6,4
Elastine	17,2	12,5
Fibrine	11,3	2,6
Fibroïne (soie de Provence).....	1,2	4,3
Gélatine	6,7	1,3
Gliadine	6,9	3,7
Hémoglobine (Cheval).....	19,1	9,7
Kératine (cheveux humains).....	18,0	1,8
Myoglobine (Cheval)	17,4	4,8
Ovalbumine	13,5	3,7
Pseudoglobuline du sérum (Cheval)	28,9	18,1
Thyroglobuline (Bœuf).....	11,4	1,4
Zéine	27,2	2,2

L'examen d'ensemble de ces données montre, d'une part, que les protéines analysées contiennent toutes de la leucine et de la valine et, d'autre part, que la leucine est l'acide aminé dominant, exception faite pour la fibroïne. Ces recherches apportent des données sur les teneurs en leucine et en valine de divers types de protéine (albumines, globulines, prolamines, scléroprotéines, phosphoprotéine). Il n'est pas possible de considérer le taux de ces acides aminés dans les protéines comme un élément de classification de celles-ci, en raison de sa diversité dans des protéines voisines.

Action des acides aminés sur la phosphatase alcaline,
par Jean ROCHE, Nguyen van THOAI et Madeleine ROGER.

Divers acides aminés (alanine, acide aspartique, cystéine, lysine), des polypeptides et des cyclopeptides (alanylglycine, leucylglycine, glycyglycine, cycloglycylglycine) réactivent très fortement la phosphomonoestérase alcaline de l'intestin (Chien) purifiée après inhibition de cet enzyme par dialyse prolongée (15 à 30 jours à 37°) contre de l'eau bidistillée ou contre des solutions de formateurs de complexe (solution renfermant CNK M/500 et du diéthylthiocarbamate de sodium M/1000). Lorsque la prolongation de la dialyse a permis de réaliser une inhibition totale de la phosphatase, celle-ci ne peut être réactivée par des acides aminés qu'après une incubation préalable des préparations additionnées de ces corps à pH = 9,0 pendant deux heures à 37° avant l'addition du substrat (β -glycérophosphate de sodium) (1).

Il existe pour chaque acide aminé une concentration optima (M/100-M/10.000) à laquelle il exerce l'activation la plus forte possible, mais l'action des divers corps étudiés ne présente aucune spécificité pouvant être reliée à leurs structure, en dehors des groupements $-NH_2$ et $-CONH_2$.

En l'absence d'acides aminés, la phosphatase inactivée par dialyse dans les

(1) C. FROMAGEOT et M. MOURGUE, Dosage de la valine et de la leucine dans les matières protéiques. *Enzymologia*, 1941, 9, 329-336. — (2) M. A. B. BRAZIER, A new method for the separation of the products of protein hydrolysis. *Biochem. J.*, 1930, 24, (2), 1188-1198.

(*) L'activation de la phosphatase alcaline par les acides aminés observée au cours de ces expériences est considérable (jusqu'à 1300 0/0 avec des enzymes ayant perdu 90-95 0/0 de leur pouvoir phosphatasique initial). Elle ne saurait donc être comparée à celle, très faible (30 à 50 0/0), obtenue par BODANSKY (*Journal of biol. chem.*, 1936, 114, 273) sur des extraits de muqueuse intestinale, dans des conditions où les effets de ces corps peuvent être dus à une action indirecte sur l'enzyme.

conditions indiquées ci-dessus n'est que très faiblement activée par les ions Mg^{++} , moins encore par Mn^{++} et par Ca^{++} et seul parmi ces ions Mg^{++} renforce notablement l'activation par les acides amidés. Il existe donc un *couplage spécifique* des effets de ceux-ci et du magnésium, ce qui permet de penser que le magnésium est le constituant naturel de la phosphatase alcaline de l'intestin.

Les résultats de HOVE, ELVEHJEM et HART (**) montrant que l'ion Zn^{++} active la phosphatase intestinale en la présence d'acides aminés et l'inhibe en l'absence de ceux-ci ont été confirmés sur des extraits de muqueuse intestinale, dans les conditions décrites par ces auteurs. Ils ne peuvent, par contre, pas être obtenus sur des préparations de phosphatase purifiées et débarrassées de métaux par dialyse prolongée contre des formateurs de complexe. De ce fait, il n'y a pas lieu d'adopter les conclusions des auteurs américains, selon lesquels le zinc serait le constituant métallique de la phosphatase intestinale.

Dosage de la diiodotyrosine. Application aux protéines,
par Jean ROCHE, Raymond MICHEL et Marthe MOUTTE.

Les solutions de diiodotyrosine ne présentent pas la réaction colorée dite de Millon (coloration rouge en présence de sulfate mercurique et d'acide nitreux), réaction commune à de très nombreux dérivés phénoliques non substitués en ortho et sur laquelle est basé le dosage de la tyrosine par la méthode de FOLIN et MARENZI (1). Le chauffage en milieu fortement acide de la diiodotyrosine régénérant la tyrosine, nous avons cherché à mettre au point une méthode de dosage de la première basée sur sa transformation quantitative en la seconde et de l'appliquer aux protéines iodées, naturelles (thyroglobuline) ou obtenues expérimentalement (iodocaséine).

L'étude de l'influence de la concentration en SO_3H , et du temps de chauffage à 140° (bain de paraffine) sur la transformation de la diiodotyrosine en tyrosine nous a montré que cette réaction est complète en 20 heures dans SO_3H , 8 N à 140° . Un chauffage plus long (50 heures) n'altère pas la tyrosine libérée, mais est en pratique inutile. Comme par ailleurs le dosage de la tyrosine par la méthode de FOLIN et MARENZI donne toute satisfaction, il est possible de doser la diiodotyrosine en solution pure après l'avoir transformée en tyrosine, en appliquant aux produits de la réaction la méthode de FOLIN et MARENZI (1 mg de tyrosine correspondant à 2,46 mg de dérivé diiodé). Les mesures colorimétriques faites au photomètre de PULFRICH (filtre S_{17}) et en se référant à une courbe d'étalonnage préalablement déterminée sur de la diiodotyrosine pure, ou, ce qui revient au même, en tenant compte du coefficient de transformation indiqué plus haut sur de la tyrosine pure, sont exacts à ± 2 pour 100 près sur des quantités de dérivé iodé comprises entre 1 et 5 mg.

L'application de cette méthode aux protéines comporte une difficulté particulière. Dans le cas de la thyroglobuline, la protéine renferme de la tyrosine, de la diiodotyrosine et de la thyroxine. Le dosage de la diiodotyrosine doit alors être opéré par différence avec celui de la tyrosine et élimination de la thyroxine. Pour cela, la teneur en tyrosine est déterminée sur un échantillon et la somme tyrosine + diiodotyrosine sur un autre, dans le produit de l'hydrolyse barytique de la protéine (500 mg de thyroglobuline hydrolysés par une solution de 4 g. $(HO)_2Ba$. 8 H_2O dans 50 cm. H_2O pendant 6 heures au bain-marie bouillant). Pour opérer ce dernier dosage, on élimine d'abord la thyroxine par extraction à l'alcool butylique, puis les ions Ba^{++} par un excès de SO_3H ; on applique ensuite la méthode proposée plus haut, en portant à 48 heures le temps de chauffage à 140° en présence de SO_3H , 8 N, afin d'hydrolyser complètement la protéine.

Dans le cas des produits iodés artificiellement au maximum (iodocaséine), il n'existe pas de tyrosine; la diiodotyrosine peut alors être dosée directement en suivant le mode opératoire indiqué ci-dessus. Les résultats obtenus, exprimés en 0/0 de la protéine étudiée, sont les suivants :

Thyroglobuline : 0,62.

Iodocaséine : 12,70 (préparation I); 12,50 (préparation II).

La méthode proposée est d'exécution beaucoup plus simple que celle décrite par BLOCK (2) et basée sur la transformation en tyrosine du dérivé diiodé par chauffage de celui-ci en milieu alcalin, en présence de stannite de sodium et sous azote. Elle nous paraît, en outre, plus précise, tant sur des solutions de l'acide aminé pur que sur des hydrolysats protéiques.

(**) E. HOVE, C. A. ELVEHJEM et E. B. HART, *Journ. of biol. Chem.*, 1940, 134, 425.

(1) O. FOLIN et A. D. MARENZI, *Journ. of biol. Chem.*, 1929, 83, 89. — (2) R. J. BLOCK, *The determination of the aminoacids*, 1 vol., Burges, publish. Co., éd., Mineapolis, 1938, p. 27.

Sur la cyclisation des arylaldimines,
par Jean SICÉ.

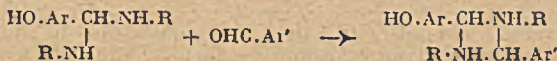
C. K. INGOLD et H. A. PIGGOTT (*J. Chem. Soc.*, 1922, 121, 2793) ont préparé des dérivés de condensation d'imines phénols N-arylés — par évaporation à sec d'une solution alcoolique équimoléculaire de deux imines — les doubles liaisons azométhine s'ouvrant pour former un hétéro-cycle tétragonal diazinique :



Ces auteurs n'ayant pas repris cette étude, nous avons essayé de la compléter (Thèse pharm. État, Marseille, 1943) en une revue de ces différents corps.

Leur préparation a été effectuée par deux voies différentes, soit par combinaison des imines, en faisant bouillir à reflux leur solution, en proportions équimoléculaires, dans l'alcool absolu, soit par condensation d'une diimine avec un aldéhyde, molécule à molécule, la réaction s'opérant dans l'alcool fort bouillant, à reflux, en 4 à 8 heures.

Cette opération a été faite avec des imines phénols et des imines aromatiques N-arylés; alors que INGOLD et PIGGOTT ont spécifié que cette réaction ne peut s'effectuer qu'entre imines phénols.



Ces dérivés sont cristallisés et monomoléculaires; leur point de fusion est constant et net. Ce dernier est compris entre le point de fusion le plus bas de l'imine qui entre dans leur composition et le point de fusion le plus élevé des diimines qui peuvent les constituer (les diimines ont un point de fusion toujours plus bas que l'imine correspondante). Ils sont solubles dans les solvants usuels.

Ces corps ne renferment plus de double liaison fonctionnelle, ne donnent pas de picrates, et ne sont plus susceptibles de fixer d'hydrogène, ni d'halogènes. Ils sont stables dans l'eau, mais s'hydrolysent par chauffage prolongé à l'ébullition. Ils résistent aux bases minérales concentrées à froid et à chaud mais s'ils comprennent deux aldéhydes phénols ou un aldéhyde phénol et un aldéhyde substitué (NO₂, NH₂); les acides minéraux concentrés froids ne les attaquent pas.

Les acides organiques, même concentrés chauds, de même que les oxydants (Br, H₂O₂) à froid, ne les scindent que si les noyaux aldéhydiques ne comprennent pas d'hydroxyle phénolique. L'anhydride sulfureux régénère les imines originales sulfonées.

Nous avons également préparé des imines symétriques (Ar = Ar'), qui présentent les mêmes caractères physiques que les corps précédemment étudiés, soit par chauffage prolongé (12 à 16 heures) du mélange équimoléculaire d'aldéhyde phénol et d'amine dans l'alcool absolu bouillant, soit par les mêmes procédés que les dérivés précédents.

Il est donc remarquable que l'addition à une diimine d'une quantité équimoléculaire d'aldéhyde phénol ne régénère pas la double liaison azométhine, mais contribue à la cyclisation qui donne en définitive un dimère, alors que les imines aromatiques N-arylés étaient jusqu'à maintenant réputées comme non polymérisables. Quant à ce qui concerne la présence d'un aldéhyde phénol demandé par INGOLD et PIGGOTT, nous ne croyons pas qu'elle soit nécessaire à la formation de ces corps, mais elle concourt, autant que toute autre substitution nucléaire, à augmenter leur stabilité.

Nouvelle méthode de dosage colorimétrique de l'adrénaline,
par Jacques MERCIER.

VULPIAN le premier montra que les extraits surrénaux possèdent la propriété de donner en milieu acide une coloration verte par l'action du chlorure ferrique (1). C'est l'adrénaline contenue dans ces extraits qui est responsable de cette réaction. La seule méthode de dosage colorimétrique de l'hormone surrénale basée sur cette réaction est celle de BATELLI (2). Elle est à l'heure actuelle abandonnée (3).

Nous avons pu constater que le perchlorure de fer en solution très diluée agissant sur des solutions au 1/1000^e, au 1/10.000^e, au 1/100.000^e d'adrénaline en milieu moyennement acide provoquait d'abord la coloration verte de VULPIAN, puis une coloration rose s'établissant 10 minutes environ après la disparition de la teinte

(1) VULPIAN, *C. R. Acad. Sc.*, 1856, 43, 663. — (2) BATELLI, *C. R. Soc. Biol.*, 1902, 54, 871. — (3) PAGET, *Thèse Doct. Pharm.*, Lille, 1931.

verte, et croissant jusqu'à un maximum atteint 1 h 1/2 après l'addition de chlorure ferrique. Cette coloration rose reste alors stable plusieurs heures, et permet de déceler jusqu'à 1/2.000 mg d'adrénaline. Elle est caractéristique de l'adrénaline elle-même et non uniquement du groupement diphénol, puisque la pyrocatechine dans les mêmes conditions de concentration et d'acidité donne par addition de chlorure ferrique une coloration verte plus durable qui décroît et disparaît progressivement. Elle n'a aucun rapport avec la coloration violette qui se produit par addition d'alcali concentré à une solution d'adrénaline colorée en vert par addition de chlorure ferrique.

Cette coloration se produit dans une marge de pH assez large : de $pH=2$ à $pH=8$, mais son optimum est au voisinage de $pH=4$. Elle est rigoureusement proportionnelle à la concentration en adrénaline. Nous avons opéré nos mesures au photomètre de PULFRICH, mais on peut également effectuer le dosage à l'aide d'un colorimètre ordinaire (la précision est alors beaucoup moins grande).

Nous avons établi une courbe d'étalonnage pour des valeurs comprises entre 2/100^e mg et 16/100^e mg d'adrénaline. La solution mère est une solution au 1/1.000^e d'adrénaline naturelle cristallisée, faite conformément à la formule du soluté du Codex 1937, mais en opérant en volumes, et diluée au moment de l'emploi. Les différentes prises d'essai sont toutes complétées à 10 cm³ et additionnées de 1/2 cm³ d'une solution extemporanée de perchlorure de fer de formule :

Solution officinale de perchlorure de fer (26 0/0 Fellz). 1/10 cm³
Eau distillée Q. s. pour 50 cm³

On laisse les tubes à la lumière du jour et à la température du laboratoire et on mesure au Pulfrich 1 h 1/2 après l'addition du perchlorure de fer (nous avons utilisé le filtre S 500 (n° 7) et la cuve de 3 cm de l'appareil), par rapport à un témoin plein d'eau distillée.

Le résultat obtenu nous a montré que notre réaction suivait parfaitement la loi de Beer. Des mesures nous ont permis d'établir que cette nouvelle méthode permettait en se plaçant dans des conditions analogues aux nôtres de doser commodément, le maximum de la réaction étant très stable, l'adrénaline dans ses solutions aqueuses. La précision atteinte est de l'ordre de 1 à 2 0/0.

Sur la conductivité des solutions d'iodure d'éthyle,
par E. GAND (14.5-42).

L'étude de la réaction entre C_2H_5I et NO_2Ag en solution aqueuse a conduit l'auteur à admettre l'ionisation progressive de l'ester en ions $C_2H_5^+$ et I^- .

Pour vérifier directement l'existence de ces ions, il a effectué des mesures de conductivité sur des solutions aqueuses et organiques de cet ester par une méthode qui élimine l'effet de l'hydrolyse. Ces mesures ont mis en évidence une conductivité propre initiale, de l'ordre de $0,12 \times 10^{-6}$ en solution aqueuse non tamponnée. L'auteur a déjà décrit sa méthode de purification de l'ester et fourni plusieurs preuves de sa pureté.

1° La validité de la méthode de mesure a été contrôlée sur des solutions de benzoate et d'acétate d'éthyle dont les résultats sont conformes aux prévisions;

2° L'absence d'impuretés est prouvée par le fait que des lavages successifs d'une même portion d'ester ne diminuent pas γ de ses solutions; par le fait que γ est indépendante des quantités d'ester agitées avec une même quantité d'eau;

3° L'absence d'hydrolyse au sein de l'ester avant sa dissolution est prouvée par l'indépendance de γ et de l'âge de l'ester; par la comparaison entre la valeur de γ et la vitesse d'hydrolyse; par le fait que le chauffage préalable de l'ester en tube scellé ne modifie pas;

4° En solutions tamponnées (acéto-acétique, boratoborique et glycocole) γ persiste. Elle est constante avec le temps et plus grande qu'en solutions aqueuses. Ces faits confirment l'absence d'ions H^+ avant la dissolution, prouvent que γ n'est pas due à l'hydrolyse au cours de la mesure et tendent à prouver l'existence d'ions $C_2H_5^+$.

5° L'existence d'ions I^- ne provenant pas de IH est prouvée par des mesures en solution rétrogradée par une trace de IK ;

6° Dans l'état actuel des recherches, les conclusions concernant les mesures dans les solvants organiques restent incertaines.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 76. — Sur la viscosité des solutions diluées (1);
par M. Raymond LAUTIÉ (18.2.44).

Discussion des formules de viscosité des mélanges binaires. La fluidité des solutions diluées est fonction du second degré de la concentration. Application à l'eau glycinée et aux solutions d'électrolytes forts. Extension aux solutions diluées de la formule de Batschinski relative aux liquides purs normaux.

Généralités. — La viscosité absolue (η) ou son inverse, la fluidité ($\varphi = 1/\eta$) d'un mélange binaire quelconque, dépend de la concentration (x) et de la température. Ni avec (η), ni avec (φ), la courbe représentative en fonction du 0/0 (n volume ou en poids des constituants ou du 0/0 moléculaire ou encore du poids d'un des corps dissous dans 1000 cm³ de solution, n'est une droite. Le plus souvent, je constate que :

$$[1] \quad y = y_1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \dots + a_n x^n$$

le long d'une isotherme. La fonction (y) représente la viscosité absolue ou son inverse. La constante (y_1) est la viscosité ou la fluidité à l'origine ($x = 0$), c'est-à-dire celle d'un des constituants. L'écart plus ou moins grand, observé entre la droite d'additivité et la courbe vraie, définie par ce polynôme, ne traduit pas forcément la formation d'un nouveau composé. Des mélanges normaux peuvent donner des courbes à courbure accentuée. Toutefois, l'apparition de courbes complexes indique souvent des phénomènes secondaires physiques ou chimiques. Il faut être en général très prudent au sujet de la croyance classique d'une additivité pour les principales propriétés physiques des corps normaux. On ne doit pas accepter *a priori* de telles règles comme critérium de la normalité et regarder toutes les courbes comme une preuve de création de nouveaux composés même labiles.

En général, j'arrête le développement de [1] au troisième et souvent au second degré. La précision paraît suffisante dans la grande majorité des cas, même anormaux. Quand l'approximation est inacceptable, je constate que le mélange binaire donne lieu à des réactions chimiques d'équilibre. L'inverse n'est pas vrai : des mélanges binaires correspondant à la formation de corps plus ou moins stables, suivant, avec une grande exactitude, [1] simplifiée.

Mélange de deux liquides. — Dans le cas du mélange de deux liquides quelconques, la formule (1) peut s'écrire :

$$[2] \quad \begin{cases} y = y_1 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 \\ y_2 = y_1 + a_1 + a_2 + a_3 \end{cases}$$

en prenant pour variable la fraction volumétrique, pondérale ou moléculaire, de sorte que (x) croît de zéro à l'unité. Alors (y_2) représente la viscosité ou la fluidité du second liquide. Je préfère à [2], la relation plus symétrique qui en dérive mathématiquement :

$$[3] \quad \begin{cases} y = y_1(1-x)^2 + y_2 x^2 + A(1-x)x^2 + B(1-x)^2 x \\ B = a_1 + 3y_1 \\ A = 2a_1 + a_2 + 3y_1 \end{cases}$$

A la valeur des coefficients près, elle est analogue à :

$$[4] \quad \tau_1^{1/3} = \tau_1^{1/3} (1-x) + \tau_2^{1/3} x \quad x = \text{rapport moléculaire.}$$

que j'ai vérifiée *essentielllement* sur les mélanges binaires normaux de liquides normaux, assez proches. Ses coefficients ne dépendent que des viscosités initiales, sa généralité est moins grande que [3]. En effet, il est fort rare qu'on puisse calculer correctement toute la courbe des viscosités (ou des fluidités) à partir des seules viscosités des deux composants. Le plus souvent, la nécessité d'au moins une mesure viscosimétrique supplémentaire, s'impose. Cependant la règle [4], cas particulier restrictif de [3], s'applique bien aux constituants fluides des essences minérales et des pétroles.

On peut réduire [1] davantage encore, dans bien des mélanges pratiques, de préférence constitués par des corps voisins normaux ou presque.

J'arrive alors à :

$$[5] \quad \begin{cases} y = y_1 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 \\ y_2 = y_1 + a_1 + a_2 \end{cases}$$

dont dérive mathématiquement :

$$[6] \quad \begin{cases} y = y_1 \cdot (1-x)^2 + y_2 \cdot x^2 + A(1-x)x \\ A = y_1 + y_2 - a_2 \end{cases}$$

analogue, au point de vue formulaire, de la relation (7) que j'ai antérieurement indiquée (1) :

$$[7] \quad \sqrt{r} = (1-x) \cdot \sqrt{r_1} + x \cdot \sqrt{r_2} \quad x = \text{rapport moléculaire.}$$

Par comparaison avec (A) de (6), je remarque que :

$$[8] \quad A = 2\sqrt{r_1 \cdot r_2}$$

Évidemment, (7) n'est valable que pour certains mélanges binaires normaux et de plus, peu visqueux. En réalité, la relation (8) n'est que rarement vérifiée avec exactitude. Il faudrait multiplier le second membre par un nombre voisin de l'unité. Ici encore et même plus qu'avec (4), une donnée viscosimétrique supplémentaire s'avère nécessaire pour le calcul complet et suffisamment précis de la courbe. Ceci apparaît d'autant plus impérieux que les deux liquides normaux diffèrent davantage chimiquement. Pour les carbures d'hydrogène des essences naturelles et même des pétroles — mais non des huiles — (7) suffit amplement. Elle est alors supérieure à la relation linéaire des fluidités que j'utilisais primitivement pour le dosage des essences d'aviation par des méthodes physiques (2). Contrairement à ce qu'on admet trop souvent, les fluidités ne sont pas vraiment additives, quelque soit le choix de la variable. *En résumé, pour des calculs précis, il convient de faire plutôt appel à une fonction du troisième degré, surtout si les constituants sont trop éloignés par leur nature chimique ou par leur poids moléculaire.*

Solutions diluées. — Dans la pratique et aussi en théorie, toute l'étendue de la courbe du mélange binaire n'est pas également intéressante. Souvent ses deux portions extrêmes, se rapportant aux deux solutions diluées, font seules l'objet des recherches. Dans ces deux cas plus simples, tant que la concentration n'est pas trop élevée, on a, avec exactitude et simultanément :

$$[9] \quad \begin{cases} y = y_1 + a_1 \cdot x + a_2 \cdot x^2 \\ y = y_2 + b_1 \cdot z + b_2 \cdot z^2 \end{cases}$$

dans lesquelles (x) se rapporte au corps (2) dissous dans (1) et (z) au corps (1) dissous dans (2). Hors des deux domaines dilués, elles peuvent n'être qu'approchées et même fausses. En fait, elles n'ont avec (5) qu'une grande analogie formulaire. En particulier, la condition supplémentaire, reliant (y₂) à (y₁) et aux deux coefficients, peut n'avoir aucune exactitude ni même aucun sens. Quoi qu'il en soit elles atteignent un haut degré de précision aux grandes dilutions, souvent aux concentrations moyennes et s'appliquent au cas important où l'un des constituants est un gaz ou un solide. (A noter alors que la seconde fonction disparaît.) J'ai même pu m'en servir pour des mélanges binaires dilués franchement anormaux. *Il n'y a alors que la largeur de l'intervalle de validité qui varie.* Un fait important ressort aussitôt de ces courbes : *quelle que soit la solution considérée, la dérivée à l'origine (x = 0 et z = 0) a une valeur finie, rarement nulle.*

Au point de vue pratique, l'intervalle le plus étendu possible pour lequel les formules (9) sont correctes, dépend, pour un solvant et un solvé donnés, de ce que représentent les variables (x) et (z). Elles peuvent être par exemple, *a priori* :

Le rapport des poids entre solvé et solvant	(x ₁)
Le rapport des poids entre solvé et solution	(x ₂)
Le rapport des volumes entre solvé et solvant	(x ₃)
Le rapport des volumes entre solvé et solution	(x ₄)
Le rapport des molécules entre solvé et solvant	(x ₅)
Le rapport des molécules entre solvé et solution	(x ₆)
Le poids de solvé dissous dans 1.000 cm ³ de solution	(p)
Le nombre de molécules ou d'équivalents dissous dans 1.000 cm ³ de solution ..	(C)

Suivant ce choix, la courbe reste simple et précise dans un domaine plus ou moins grand. L'expérience m'a montré immédiatement qu'on devait se cantonner entre (x₂), (x₆) (p) et (C), suivant qu'on utilise la viscosité ou son inverse. La viscosité donne les meilleurs résultats avec (x₆). Mais on a plus rapidement des résultats suffisants avec la variable (p) ou avec son analogue (C). La fluidité est plutôt satisfaisante avec ces deux dernières variables. Si l'on songe que le rapport moléculaire (x₆) est assez compliqué à calculer et parfois difficile à fixer véritablement,

on lui préférera, malgré sa supériorité théorique, et sauf les calculs théoriques, les variables (p) ou (C) plus immédiates et presque aussi précises dans l'ensemble des cas.

Entre (η) et (φ) la probabilité la plus grande pour la meilleure précision se porte sur la fluidité. En effet, sur 27 mélanges organiques normaux que j'ai calculés, j'en trouve :

15 favorables à (φ)
4 favorables à (η)
8 indifférents

De tout cet ensemble de considérations, dérive immédiatement la règle empirique suivante :

$$[10] \quad \varphi = \varphi_0 + a.p + b.p^2$$

dans laquelle la fluidité du solvant pur (φ_0) et les deux coefficients (a) et (b) dépendent de la température. Le domaine de validité de (9) et de (10) est lié à la nature même du solvant et presque pas du solvé. Dans le cas général, je fixe la concentration maxima à environ 20 g au litre. Cependant avec l'eau, j'arrive sans difficulté à plus de 100 g au litre, c'est-à-dire que je peux dépasser l'intervalle classique des solutions aqueuses diluées. Cette coïncidence très favorable permet de bien étudier les solutions aqueuses les plus diverses.

Solutions aqueuses de non électrolytes. — La formule (10) établie primitivement sur des solvants normaux, se vérifie encore mieux avec l'eau, le solvé étant un corps quelconque gazeux, liquide ou solide non dissociable, non électrolysable.

Au cours de mes recherches sur les lubrifiants susceptibles de remplacer les huiles dans l'huilage des fils de laine pendant le tissage (en collaboration avec M. Cros), j'ai été amené à la mettre à l'épreuve pour l'eau glycinée.

J'opère à $20^\circ \pm 0,02$ avec un viscosimètre Oswald en pyrex, calibré pour l'eau pure de viscosité absolue $\eta = 0,01005 \pm 0,000005$ à 20° . J'utilise une glycérine purissime de densité absolue $d = 1,2610$ à 20° , celle de l'eau étant 0,9982. Sa viscosité CGS vaut 1,5001 à 20° et 0,9470 à 25° . Les solutions titrées sont préparées pondéralement à 20° et contrôlées par déterminations densimétriques, ce qui permet au total une précision dans le titre, supérieure au millième. Les valeurs viscosimétriques sont la moyenne de trois séries d'expériences. Les résultats me paraissent garantis à mieux que $1/500^\circ$.

L'ensemble de mes déterminations est bien représenté par ma relation de fluidité (10) et sensiblement aussi bien par ma relation de viscosité analogue :

$$[11] \quad \eta = 0,01005 + (0,000024753) p] + (0,00000005068) p^2$$

p. g.	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
η 10 _g expé ...	1005	1007	1010	1012	1014	1017	1020	1022	1025	1028	1030
η 10 _g calc ...	base	1007	1009	1012	1015	1017	1020	1022	1025	1027	base
p. g.	20	30	40	50	60	70	80	90	100	200	
η 10 _g expé ...	1057	1083	1112	1142	1173	1203	1234	1268	1303	1722	
η 10 _g calc ...	1056	1084	1112	1141	1172	1203	1235	1269	base	1702	

La formule (11) est correcte jusqu'à plus de 100 g de glycérine au litre. Même pour 200 g au litre, elle fournit un ordre de grandeur intéressant. Le domaine d'application est donc fort étendu. C'est ce qui arrive en général avec les solutions aqueuses. Il n'en est pas de même avec d'autres solvants. Pour la portion franchement diluée, $p < 10$ g, la représentation est sensiblement linéaire, avec le coefficient angulaire indiscutablement fini: 0,000024753. Même pour 100 g au litre, cette droite fournit encore une valeur de viscosité acceptable (0,01252 contre 0,01303 expérimental). Inversement, une seule mesure viscosimétrique à 20° , permet, grâce à (11) de calculer avec une approximation pratiquement suffisante, la concentration d'une solution glycinée.

Solutions aqueuses électrolytiques. — J'ai établi ci-dessus que la viscosité ou mieux la fluidité est une fonction du second degré de la variable « poids de solvé par litre de solution », quelle que soit la nature physique et chimique du corps dissous normal, dans un intervalle surtout important pour les solutions aqueuses, coïncidence heureuse pour leur étude précise. Un électrolyte fort dans l'eau est en première approximation totalement dissocié. Chaque espèce d'ions en solution étendue, se comporte comme si elle était seule. La solution revient à un mélange de composant normaux (les ions) dissous dans l'eau. Chaque espèce d'ions obéirait à la règle (10), si elle pouvait être seule dans la solution. Toutes ces espèces ensemble, additionnant leurs effets, doivent mener aussi à cette même formule. Pour des raisons pratiques liées surtout à la conductimétrie, il vaut mieux considérer la viscosité. Ceci ne change rien au raisonnement précédent, étant donné ce que j'ai spécifié plus haut et la dilution des solutions électrolytiques (inférieure à la normalité).

Effectivement, l'expérience vérifie que la viscosité (en général la viscosité

relative R, rapport entre la viscosité de la solution et celle du solvant) varie comme un trinôme du second degré de la concentration (c) en équivalents g par litre et même comme un binôme du premier degré. Le coefficient angulaire à l'origine est fini, négatif, nul ou positif; mais jamais infini. Pour un même électrolyte, il peut être négatif, puis nul, puis positif au fur et à mesure que la température croît. Par exemple, pour le chlorure de potassium, je trouve qu'au dessous de 27° environ, la dérivée initiale est négative et positive au-dessus. En résumé, un terme de la forme a/\sqrt{c} , dans le développement de la série, n'est pas justifié, contrairement à ce qu'admettent Jones, Dole et leurs élèves.

Voici quelques calculs à 18°, sur les viscosités relatives R, d'après les mesures citées par Lewis (3) et par Washburn (4). Ils confirment les raisonnements précédents, même pour des concentrations assez importantes.

ClLi	R = 1 + 0,1621 C - 0,01111 C,
ClNa	R = 1 + 0,050 C
ClK	R = 1 - 0,02367 C + 0,00567 C,
ClCs	R = 1 - 0,030 C
SO ₄ Cu	R = 1 + 0,3144 C + 0,0566 C,

	C	0	0,001	0,010	0,100	1,000				
ClLi	}	R calc	1	1,00016	1,0016	1,0161	1,151			
		R expé	1	1,0002	1,0016	1,0161	1,150			
	C	0	0,001	0,010	0,100	0,200	0,500	1,000	2,000	
ClK	}	R calc	1	0,99997	0,99976	0,99820	0,9956	0,9896	0,9820	0,9755
		R expé	1	1,0000	0,9998	0,9982	0,9959	0,9898	0,9820	0,9803
	C	0	0,001	0,010	0,100	0,200	1,000			
SO ₄ Cu	}	R calc	1	1,0003	1,003	1,032	1,065	1,371		
		R expé	1	1,000	1,004	1,032	1,064	1,371		

Les écarts qu'on constatera à des dilutions moins fortes s'expliqueront par l'influence négligée ici, des molécules neutres, puis plus loin par l'interdépendance des ions. A l'origine, la dérivée doit de plus jouir de propriétés additives parce que chaque espèce d'ions agit indépendamment dès que la solution est suffisamment diluée. Je ne dispose pas encore d'un assez grand matériel d'observations pour vérifier cette conséquence importante de la théorie. Cependant, on voit sur les exemples cités, la décroissance régulière du coefficient angulaire initial pour les chlorures quand on descend dans la colonne des alcalins.

Fluidité et volume spécifique. — Pour le liquide pur normal et peu visqueux, Batschinski (5) a montré que :

$$[12] \quad \varphi = a \cdot (u - u_0)$$

où la constante (a) ne dépend pas de la température.

La variable (u), inverse de la densité absolue, admet la limite (u_0) aux basses températures ($\varphi = 0$). Le produit de la masse moléculaire par ce volume limite jouit de propriétés additives et permet par conséquent d'étudier la constitution de la molécule. J'ai montré que cette formule devient insuffisante au-dessous de 10°; que par contre, elle se vérifie avec les sels fondus et surtout avec les mélanges quelconques même très visqueux *le long d'une courbe d'isocomposition*. Malheureusement, elle ne s'applique pas à toute l'étendue de la courbe isotherme d'un mélange binaire. Cependant, dans les deux zones où l'on a les solutions diluées, je constate qu'elle se trouve satisfaite avec une précision surprenante et inattendue. Autrement dit, pour les solutions normales diluées, la fluidité varie linéairement avec le volume spécifique de la solution. Ce résultat se retrouve entièrement avec les solutions aqueuses. Il étend un peu plus le domaine d'application de la formule de Batschinski. Comme celle-ci a l'appui de la théorie, on peut espérer fournir aussi une explication théorique pour les solutions diluées.

Avec l'eau glycinée, je trouve à 20° :

$$\varphi = 1010 \cdot u - 912,316$$

p. g.	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
φ expé	99,502	97,11	94,61	92,34	89,93	87,56	85,25	83,12	81,04	78,86	76,75
φ calc. base		97,18	94,70	92,35	89,97	87,67	85,36	base	80,85	78,49	76,21

Bien que la différence des volumes soit minime et que par conséquent la plus faible erreur entraîne des variations importantes sur la fluidité, la relation (12) est satisfaite jusque vers 100 g au litre. En général, sa validité est beaucoup plus grande en solution aqueuse que pour toute autre solution. Naturellement, elle s'applique aux électrolytes forts en solution. Les résultats sur ce sujet paraîtront ultérieurement.

Il faut remarquer qu'aux faibles concentrations, (φ) et (μ) sont simultanément fonction linéaire du rapport moléculaire solvée-solution, ce qui par élimination de cette variable redonne bien (12). Cette formule est donc indépendante de l'hypothèse faite sur les états moléculaires pour le calcul du rapport moléculaire, ce qui peut être un précieux avantage.

Remarque I. — Le présent travail n'est pas en contradiction avec mon mémoire antérieur (6) sur la viscosité des électrolytes forts. J'étais arrivé à une règle de comparaison à température constante :

$$[13] \quad \Delta \eta_2 = \frac{a \cdot \lambda \eta_1}{1 + b \cdot \lambda \eta_1}$$

entre les variations $\Delta \eta_1$ et $\Delta \eta_2$ des viscosités de deux électrolytes forts, observé à la même concentration. Aux très faibles concentrations, la règle (9) se réduit au terme du premier degré. J'ai alors :

$$[14] \quad \Delta \eta_2 = a \cdot \Delta \eta_1$$

redonnée par (13), puisque (b) est petit et par conséquent, le produit ($b \Delta \eta_1$) négligeable devant l'unité. De (13) résulte encore qu'il doit exister une fonction universelle Φ de la concentration, de sorte que :

$$[15] \quad \Delta \eta_2 = \frac{a \cdot \Phi}{1 + b \cdot \Phi}$$

En posant $\Phi = c$, je retombe sur l'analogie de (10), aux grandes dilutions. Par exemple, pour le sulfate cuivrique, j'ai :

$$[16] \quad \Delta R = \frac{0,3144 \cdot C}{1 - (0,1525) \cdot C}$$

aussi satisfaisante que la fonction du second degré déjà donnée et admettant la même dérivée limite (0,3144). Il suffit de ne pas trop dépasser la normalité. D'autre part, aux faibles concentrations :

$$\frac{1}{1 - (0,1525)C} \neq 1 + (0,1525)C$$

Je retombe bien pour ΔR , sur une fonction du second degré.

Si au contraire, je pose : $\phi = \sqrt{c}$.

$$[17] \quad \Delta R = \frac{a\sqrt{c}}{1 + b\sqrt{c}}$$

qui (le domaine des grandes dilutions mis à part) est aussi précise que (16). Donnant les mêmes résultats numériques aux très faibles concentrations, que la règle (18) de Jones et Dole :

$$[18] \quad \Delta R = a \cdot \sqrt{c}$$

elle lui est supérieure aux faibles concentrations, où elle vaut sensiblement :

$$[19] \quad \Delta R = a \cdot \sqrt{c} - a \cdot b \cdot c$$

relation déjà proposée par divers savants pour améliorer (18) trop insuffisante, Elle surclasse (19) aux concentrations moyennes. Malheureusement, comme (18) et (19), la relation (17) conduit à une dérivée limite infinie en désaccord avec les mesures de viscosité et la théorie développée dans ce mémoire. Inversement de (17), on déduit facilement (13). La relation du type (16) conduit à la même expression. Malgré sa précision excellente, (13) ne permet donc pas de trancher entre (16) et (17).

Remarque II. — La fonction (5), comme d'ailleurs la fonction (2), a sa tangente parallèle à la droite d'additivité, c'est-à-dire à :

$$[20] \quad y = y_1(1-x) + y_2 \cdot x$$

Quand l'écart entre cette fonction et cette droite est maximum. Pour (5), ce maximum a lieu pour $x = 1/2$, condition trop restrictive et qui montre que (2) doit plus exactement représenter les faits. Si l'on adopte l'hypothèse classique, que le maximum de cet écart définit sensiblement la composition du nouveau corps formé, on doit conclure que si un mélange obéit à (5), le composé plus ou moins stable, donc plus ou moins isolable, formé par les constituants A et B, a pour formule AB,

Ce mode d'association est par trop simple et se retrouve assez peu souvent. Il en résulterait qu'une fonction du second degré ne traduit pas bien les faits dans les cas les plus fréquents. Par contre (2) dont elle ne serait qu'un cas particulier plutôt rare, conviendrait nettement mieux tant qu'il ne se formerait qu'un seul composé nouveau dans le mélange. Effectivement (5) n'est en général précisé que dans les deux domaines extrêmes; voir le système d'équations (9) correspondant aux solutions diluées. Hors de ces domaines et surtout vers son maximum ou son minimum, elle est assez souvent insuffisante. Ce défaut n'existe pas ou est moins saillant avec (2). Donc dans le cas général, (2) surclasse nettement (5) et plus encore (4) et surtout (7), sans supposer quoi que ce soit sur des réactions chimiques dans le mélange. Cependant avec les carbures d'hydrogène, (5) et même (7) sont suffisantes. La précision est même parfois remarquable. Or, il n'est que rarement possible de déceler la formation du nouveau composé AB, prévu par la théorie classique et le raisonnement précédent qui en dérive. Une étude avec d'autres propriétés physiques élimine souvent même la possibilité d'existence d'un corps labile. J'en conclus que l'absence d'additivité tant pour la fluidité que pour la viscosité, n'implique pas nécessairement l'existence d'un composé d'addition même fragile. Pour que cela soit, il faut que d'autres propriétés physiques *différentes* conduisent à un écart maximum pour la même valeur de la variable. Encore faut-il se méfier.

Par exemple, pour beaucoup de mélanges de carbures d'hydrogène, la densité et la fluidité sont pratiquement des fonctions en (x) du second degré simultanément et dont l'écart maximum apparaît nécessairement à $x = 1/2$. Une étude complète de ces mélanges m'a convaincu qu'il n'existait vraiment pas de composé hypothétique AB. D'ailleurs très souvent, je constate dans les cas d'une fonction *au moins* du troisième degré, que la valeur (x) de l'écart maximum pour une certaine propriété physique, varie régulièrement avec la température et nettement, changeant ainsi la composition du nouveau corps. A mon avis, ceci est contraire à l'existence même d'un composé défini. De plus, il est rare que cette variation de la composition avec la température soit la même avec une autre propriété physique. Plus que l'existence d'un écart maximum pour une quelconque propriété physique, la constance de la valeur de la variable avec la température pour cet écart maximum est favorable à l'hypothèse de la formation d'un nouveau composé; si on la retrouve identique avec une autre propriété physique très différente dans le même intervalle de températures.

Remarque III. — Dans (1), comme d'ailleurs dans (2), (3) et (5) qui en dérivent, il reste pour (y) à choisir entre la viscosité et son inverse. Si l'on ne s'arrête pas à la simplicité des relations, la précision est en pratique, équivalente avec l'une et l'autre. Seul le degré du polynôme peut varier. D'une façon générale, pour un degré fixé, la fluidité est légèrement supérieure à la viscosité. L'écart entre la droite d'additivité et la courbe vraie est moins grand avec la fluidité qu'avec son inverse. Autrement dit, la fluidité se rapproche beaucoup plus de l'additivité que la viscosité, surtout avec les carbures d'hydrogène. D'où utilité de cette règle approchée dans l'analyse approximative des essences.

Dans l'exemple qui suit, j'étudie le mélange normal chloro-benzène-bromobenzène à 20°. La viscosité cinématique variant à peu près proportionnellement à l'inverse de la puissance cubique de la température absolue, la température est réglée à moins du dixième de degré. Les produits purifiés donnent pour fluidité à 20°:

Chlorobenzène	125,00
Bromobenzène	88,00

Ce mélange binaire de deux corps normaux voisins s'écarte nettement de la droite d'additivité avec la fluidité et avec la viscosité (la variable (x) étant le rapport molaire):

[21] $\tau = 88,00 + 37,00 \cdot x$

[22] $\nu \cdot 10^3 = 11,36 - 3,36 \cdot x$

En prenant pour fonction représentative commune, un polynôme du second degré passant par le point expérimental $x = 1/2$, je calcule:

[23] $\tau = 88,00 + 32,42 \cdot x + 4,583 \cdot x^2$

[24] $\nu \cdot 10^3 = 11,36 + 0,752 \cdot x^2 - 4,112 \cdot x$

x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
τ expé ...	88,00	91,30	94,72	98,33	101,72	105,35	109,03	112,76	116,79	120,87	125,00
de [21] .	base	91,7	95,4	99,1	102,8	106,5	110,2	113,9	117,6	121,3	base
de [22] .	base	90,7	93,6	96,6	99,9	103,3	107,0	110,0	115,3	120,0	base
de [23] .	base	91,28	94,66	98,13	101,70	base	109,10	112,94	116,87	120,89	base
de [24] .	base	91,32	94,70	98,13	101,70	base	109,10	113,0	116,9	121,0	base

Ce tableau montre que pour des corps normaux assez voisins donnant des mélanges binaires normaux, la fluidité suit à peu près la règle d'additivité, et cela beaucoup mieux que la viscosité. Ce fait est général. Souvent même, toute additivité, fut-elle grossière, disparaît avec cette dernière. Deuxièmement, une fonction du second degré convient ici également bien et avec une excellente précision pour la fluidité et son inverse, au point qu'on ne saurait choisir entre elles. De tels cas ne sont pas rares. Cependant, on peut dire que le plus souvent, la fluidité exige moins de données expérimentales pour traduire toute la courbe du mélange binaire, ce qui revient à utiliser un polynôme de degré moindre, constituant un avantage sérieux, ne serait-ce que pour les calculs. Le second degré suffit très fréquemment. Le troisième degré n'apparaît surtout qu'avec des corps normaux très différents ou par la nature chimique ou par le poids moléculaire. Le coefficient A de (6) devient ici (18,61) voisin de $2\sqrt{n_1-n_2} = 19,04$ prévu par la règle (7), dite de la racine carrée, qui s'applique donc suffisamment bien. Cependant, en toute rigueur, (8) n'est qu'à peu près vérifiée. Comme dans le cas général, il faut multiplier le second membre par un coefficient proche de l'unité ici (0,977).

Conclusions. — La fluidité du mélange binaire normal n'est pas additive en toute rigueur. On se rapproche d'autant plus près de la ligne droite que les deux liquides normaux sont plus proches au point de vue chimique et du poids moléculaire. L'écart général à la droite n'est presque jamais une preuve de combinaisons chimiques même fragiles. D'après cet ensemble de constatations, les carbures d'hydrogène légers suivront donc avec une approximation assez bonne la règle d'additivité. Dans tous les cas, la représentation mathématique de la fluidité sera la plus simple en prenant pour variable le rapport moléculaire entre un constituant et le mélange. Une fonction du second degré suffit assez souvent. Cependant si les corps normaux sont trop éloignés par la masse et par la constitution, on sera contraint d'utiliser le troisième degré. La viscosité s'éloigne toujours beaucoup plus de l'additivité que la fluidité. Les résultats ne seront aussi corrects, par rapport nécessairement à la même variable, qu'en utilisant un polynôme un peu plus compliqué.

La viscosité ou mieux la fluidité d'une solution normale diluée est fonction du second degré de la concentration exprimée en poids de solvé par litre de solution. Cette façon de représenter les résultats expérimentaux est la plus simple et la plus longtemps précise. Une fois vérifiée sur des mélanges dilués de corps normaux, j'ai étendu cette formule aux solutions aqueuses de corps normaux. La précision est même supérieure à celle obtenue avec d'autres solvants, en ce sens que le domaine d'application s'élargit considérablement.

En possession d'une formule dont la précision s'est révélée satisfaisante sur un intervalle de concentrations important et bien défini; d'autre part, applicable avec succès à un grand nombre de corps reconnus comme normaux, j'ai pu aborder avec sûreté les solutions aqueuses d'électrolytes forts. Théoriquement, de tels électrolytes, à dilution suffisante, se dissocient totalement. Alors chaque espèce d'ions doit se comporter dans l'eau comme un corps normal et indépendant. La variation de la viscosité de la solution provient de l'addition des effets de chaque espèce d'ions qui agit comme si elle était seule et normale. On voit donc, malgré la complexité du phénomène, retrouver en définitive une formule analogue à celle proposée pour le solvé normal. Effectivement, la formule déduite de l'expérience est bien du second degré, même pour des concentrations assez fortes, c'est-à-dire plus loin qu'on aurait pu le prévoir, à condition de ne donner aucune signification théorique aux coefficients. Reste à prouver l'additivité de la dérivée à l'origine, en prenant pour variable le nombre d'équivalents g au litre. Ceci fait l'objet de mes recherches actuelles. Si cette hypothèse se confirme, la théorie sera complètement vérifiée et la viscosité prendra place à côté de la densité et de la tension superficielle pour prouver l'existence des ions et la validité d'une dissociation pratiquement totale aux faibles concentrations. Pour le moment, la viscosité et surtout la fluidité sont convenablement représentées par la même relation que la densité et la tension superficielle qui elles deux suivent à la limite les lois d'additivité (règles de Valson 7). Leur dérivée limite est finie, excluant ainsi tout terme $a\sqrt{c}$ dans le développement en série et ne faisant pas des solutions électrolytiques, des solutions à part.

Enfin, si une solution diluée ne suit pas la formule proposée, on peut affirmer qu'il y a interaction profonde entre solvé et solvant, ou que le solvé subit de sérieuses modifications physiques ou chimiques. L'inverse n'est pas vrai. En effet, des solvés normaux — les électrolytes peuvent être regardés comme tels — lui obéissent.

(1) Raymond LAUTIÉ, *B. S. C.*, 1935, 2, 2188. — (2) CARRIÈRE et LAUTIÉ, *B. S. C.*, 931, 49, 1203. Publications scientifiques du Ministère de l'Air, 1932, n° 7. — (3) LEWIS, *Chimie-Physique*, Masson, éditeur, 1920, p. 175. — (4) WASHBURN, *Les principes de Chimie-Physique*, Payot, éditeur, 1925, p. 285. — (5) BATSCHEVSKI, *Z. fur. phys. ch.*, 1914, 84, 1. — (6) Raymond LAUTIÉ, *B. S. C.*, 1939, 8, 963. — (7) VALSON, *C. R.*, 1871, 73, 441 et 1873, 77, 806.

N° 77. — Action de l'hyposulfite double d'Argent et de Sodium sur quelques alcaloïdes; par André TERCINET (8.2.44).

L'hyposulfite double d'argent et de sodium: $S_2O_3Ag_2 + 2 S_2O_3Na$, hydrolysé au bain-marie bouillant dégage $S_2O_3H_2$; une réaction oxydante accompagne cette production, par décomposition partielle en SO_2 , H_2S , O . En présence de certains alcaloïdes; cette double action permet la préparation d'acides alcaloïdo-thiosulfoniques de formule Alc. (moins 1 H), S_2O_3H .

Seuls, des alcaloïdes de la série tryptophanique et certains de la série quinoléique se sont révélés aptes à cette préparation. Il a été ainsi mis à jour.

1° L'acide strychnine-thiosulfonique $C_{21}H_{11}O_4N_2 \cdot S_2O_3H$ crist. orthor., solution dans alcool à 70° 2,5/1000, $\alpha_D^{20} = -50^\circ$.

2° L'acide brucine-thiosulfonique $C_{22}H_{13}O_4N_2 \cdot S_2O_3H$, solution dans eau 1/800, $\alpha_D = -64^\circ$.

3° L'acide harmine-thiosulfonique $C_{12}H_{11}ON_2 \cdot S_2O_3H$ $\alpha_D + 19^\circ$, 5.

4° L'acide quinine-thiosulfonique $C_{20}H_{21}O_2N_2 \cdot S_2O_3H$ crist. orthor., solution dans alcool à 70° 4/1000, $\alpha_D = -151^\circ$.

L'acide thiosulfonique se fixe pour les deux premiers corps sur le carbone voisin du carbonyle (noyau piperidone); pour les deux autres sur le carbone voisin de l'oxyméthyle (noyau benzénique), conformément aux données de Vaxon sur l'empêchement stérique.

Parmi les nombreux travaux de Leuchs et ses collaborateurs sur la strychnine, la préparation de l'acide strychnine-sulfonique mettait en évidence la possibilité de fixer SO_3H sur la strychnine base.

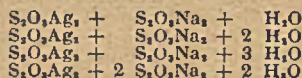
Le travail que nous exposons a pour but d'étudier le comportement de l'acide thiosulfurique $S_2O_3H_2$, à l'égard des alcaloïdes.

On pensait jusqu'ici que l'acide thiosulfurique fixé sur les alcaloïdes, et certains alcaloïdes seulement: strychnine, quinine, cinchonine, cinchonidine, ne l'était qu'à l'état de sel. On obtenait ces sels par une double décomposition entre un hyposulfite alcalin et un chlorhydrate ou sulfate d'alcaloïde. De nouvelles recherches sur ces thiosulfates nous ont révélé que:

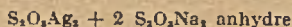
a) En partant de l'hyposulfite double d'argent et de sodium, on obtenait des combinaisons que les hyposulfites alcalins simples ne permettent pas.

b) Une catégorie très déterminée d'alcaloïdes: les dérivés de la série tryptophanique et certains de la série quinoléique possèdent le pouvoir de fixer l'acide thiosulfurique. Les corps ainsi réussis sont, outre les hyposulfites, les alcaloïdes à radical thiosulfurique, ou mieux, *acides alcaloïdo-thiosulfoniques*. Nous justifierons au cours de cet exposé, cette appellation propre à leur structure chimique.

L'hyposulfite double d'argent et de sodium, point de départ de ces dernières combinaisons est un sel dont MM. Lumière et Seyewetz ont donné les formes obtenues par action du bromure ou chlorure d'argent sur l'hyposulfite de sodium en solution:



Au lieu de chlorure ou bromure, nous avons adopté le nitrate. La solution à 12 0/00 de ce dernier, additionnée de solution d'hyposulfite de soude à 10 0/0, à la température optima de $+ 10^\circ$, donne un précipité qui redissout dans la solution d'hyposulfite déposera, après addition d'alcool, des cristaux blancs-nacrés dont la formule est:



C'est ce sel que nous avons utilisé, mais le sel à $2 S_2O_3Na_2 + 2 H_2O$ convient également.

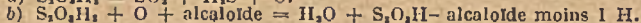
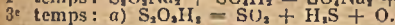
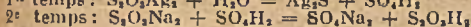
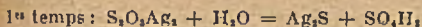
Si l'on met en présence le mélange:

1,75 g hyposulfite d'argent et de sodium.
1 g alcaloïde base (de la série tryptophanique ou quinoléique).
150 cm³ eau distillée.

et qu'on le porte au bain-marie bouillant, il se fait un précipité noir qui augmente progressivement pendant une heure, puis apparaissent successivement une odeur nette d'acide sulfureux (SO_2) et, au bout de quatre ou cinq heures, d'acide sulfhydrique (H_2S). A ce moment précis, les prises d'essai permettent de déceler la disparition totale de l'hyposulfite d'argent. On filtre bouillant; immédiatement apparaissent des cristaux et la cristallisation se poursuit au cours du refroidissement.

Cette réaction, peut s'exprimer par l'ensemble suivant:

(*) Ces recherches ont fait l'objet, en 1940, d'une thèse inédite de l'Université de Paris.



Les deux premiers temps de la réaction pourraient permettre de supposer que l'hyposulfite de sodium mis en présence d'acide sulfurique serait suffisant et cependant la production lente et progressive d'acide thiosulfurique nous a été prouvée comme indispensable. Cette acidité est de :

0,02 en SO_2H_2 après 10 minutes de bain-marie bouillant.

0,08 en SO_2H_2 après 1 heure de bain-marie bouillant.

0,11 en SO_2H_2 après 2 heures de bain-marie bouillant.

0,11 en SO_2H_2 après 3 heures de bain-marie bouillant.

0,13 en SO_2H_2 après 4 heures de bain-marie bouillant.

Le chiffre de 0,11 correspond à l'équilibre :



et la fin de la réaction est corrélative du chiffre d'acidité 0,13 pour les doses initiales 1,75 g hyposulfite double, 150 cm³ eau.

L'oxydation connexe à la production d'acide thiosulfurique est prouvée (à condition que l'opération se fasse non pas sur l'hyposulfite de l'alcaloïde, mais bien sur la base alcaloïde et l'acide thiosulfurique naissant) par le mélange oxydant : eau oxygénée à 8 volumes 180 cm³ + SO_2H_2 VI gouttes mis en présence de 1 g strychnine + 1,50 g hypo Na. On obtient, bien que dans des conditions moins bonnes qu'avec l'hyposulfite double d'argent et de Na, de l'acide alcaloïdthiosulfonique.

Nous pouvons rapprocher cet ensemble de la préparation de l'acide strychnine-sulfonique décrite par Leuchs et Schneider (1). Ces auteurs utilisent l'action simultanée de l'acide sulfureux et du bioxyde de manganèse sur la strychnine base et le résultat est un acide sulfonique avec SO_2H fixé sur la strychnine privée d'un H.

Les acides alcaloïdo-thiosulfoniques, que nous avons obtenus sont :

a) Dans la série tryptophanique.

Acide strychnine-thiosulfonique.

Acide brucine-thiosulfonique.

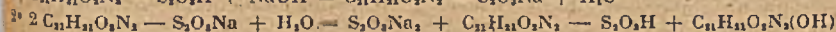
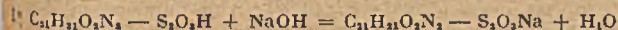
Acide harmine-thiosulfonique.

b) Dans la série quinoléique.

Acide quinine-thiosulfonique.

Acide strychnine-thiosulfonique. — $C_{21}H_{21}O_2N_2 \cdot S_2O_3H$ p. m. 446. Préparé comme il a été dit plus haut, par chauffage au bain-marie bouillant de 1 g strychnine base-1,75 g hyposulfite double d'argent et de sodium dans 150 cm³ eau, la réaction est terminée après quatre heures. Le produit purifié par reprise à l'eau distillée et recristallisation se présente en masses cotonneuses d'un blanc brillant. Il est constitué par des aiguilles du système orthorhombique, de solubilité assez faible : en solution aqueuse 5 0/00 à l'ébullition, 1 0/00 dans l'eau froide; dans l'alcool à 70°, 5 0/00, insoluble dans les autres solvants organiques usuels. Il se décompose vers 250° sans passer par le stade de fusion. Il dévie la lumière à gauche, donnant pour une solution aqueuse 0,10 0/0 : $\alpha_{D_{25}}$ — 50°, $\alpha_{D_{70}}$ — 40°.

Ses propriétés chimiques sont les suivantes : neutre au tournesol, acide à la phénolphaléine. Neutralisé exactement à chaud par NaOH, le dérivé obtenu est assez fragile et après un certain délai, surtout si la solution est maintenue à une certaine température (30°), il se fait un dépôt d'hydroxystrychnine avec reformation d'acide thiosulfonique, rendant de ce fait à ladite solution une réaction acide :



L'acide strychnine-thiosulfonique ne présente plus les réactions propres à l'acide thiosulfurique.

a) Il ne réduit pas l'acide chromique.

b) Il n'absorbe pas l'iode.

c) Il ne donne pas par action d'un acide halogéné la décomposition en SO_2 , S.

Par contre, ces caractères sont rétablis par l'hydrogénation alcaline de l'acide strychnine-thiosulfonique en solution aqueuse. En faisant agir l'amalgame de sodium, on précipite la strychnine (P. F. 265°) et la solution offre les réactions des hyposulfites alcalins, le sodium ayant à la fois fixé un hydrogène sur la strychnine et un sur le radical thiosulfonique qui redevient acide thiosulfurique puis thiosulfate de sodium.

Cette reconstitution remarquable des deux molécules strychnine et thiosulfurique a permis leur dosage de façon précise. Ces dosages donnent :

$$\begin{aligned} \text{alcaloïde} &= 73,5 \text{ 0/0} \\ \text{S}_2\text{O}_3 &= 25,9 \text{ 0/0} \end{aligned}$$

Par ailleurs :

Le titrage d'acidité donne : 10,4 0/0 (en SO_2H_2).

Le dosage du S par oxydation nitrique : 14,8 0/0.

Ces chiffres, déjà conformes aux chiffres théoriques d'un corps répondant à la formule $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2-\text{S}_2\text{O}_3\text{H}$ sont encore étayés par le titrage à l'iode du dérivé sodé. Nous avons vu plus haut que le dépôt d'hydroxystrychnine était la résultante d'une réaction de décomposition du dérivé sodé. Si l'on titre à l'iode la solution issue de cette décomposition, on trouve que l'iode absorbé représente la demi-valeur de celle fixée par le même acide thiosulfonique lorsqu'il est soumis à l'action du sodium.

Et c'est ce que nous avons écrit ci-dessus :



Acide brucine-thiosulfonique. — $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2-\text{S}_2\text{O}_3\text{H}$ p. m. 560.

Cet acide thiosulfonique, très proche de celui de la strychnine, la molécule brucine n'étant différente de celle-ci que par les radicaux oxyméthyliques, comporte une solubilité plus grande : 1/800 en solution dans l'eau froide. La brucine base est elle-même, à la différence de la strychnine, solubilisée dans le traitement à l'amalgame de sodium de l'acide brucine-thiosulfonique, et rend impossible par cette méthode le dosage d'alcaloïde.

La neutralisation exacte comporte une précipitation, mais partielle, d'hydroxybrucine (P. F. 174°, brucine anhydre 178°). La perte à 100° est de 10,6 0/0 H_2O . Le pouvoir rotatoire d'une solution 0,25 100 cm^3 alcool à 70° est de $\alpha_D - 64^\circ$. Il se décompose sans fondre à 190°.

Acide harmine-thiosulfonique. — $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2-\text{S}_2\text{O}_3\text{H}$ p. m. 324.

De faible solubilité dans l'eau : 1/1500, l'acide harmine-thiosulfonique est décomposé par l'amalgame de sodium donnant :

$$\begin{aligned} 65,4 \text{ 0/0 d'alcaloïde} \\ 34,8 \text{ 0/0 S}_2\text{O}_3 \end{aligned}$$

La neutralisation exacte fournit les chiffres suivants :

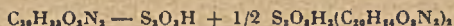
$$\begin{aligned} 14,8 \text{ 0/0 acidité (en SO}_2\text{H}_2) \\ 17,5 \text{ 0/0 S}_2\text{O}_3 \text{ (sous la forme S}_2\text{O}_3\text{Na}_2) \end{aligned}$$

Fond à 190°, se décompose à 210°.

Pouvoir rotatoire : $\alpha_D + 19^\circ,5$.

Acide quinine-thiosulfonique. — $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_2-\text{S}_2\text{O}_3\text{H}$ p. m. 436.

Par la méthode employée pour les alcaloïdes de la série tryptophanique, c'est-à-dire action de l'hyposulfite double d'argent et de sodium sur la base, on obtient un complexe de thiosulfonate et d'hyposulfite répondant à la formule :



mais si, au lieu de la quinine base, on emploie le sulfate ou le chlorhydrate de quinine, dans les proportions respectives de 2,25 sulfate basique ou 1,10 chlorhydrate basique pour 1,75 g hypo Ag et Na, on a, dans un délai de deux heures et demie, une réaction achevée et la production, avec un rendement de 56 à 60 0/0 de cristaux orthorhombiques où les caractères hyposulfite ont totalement disparus (de même que SO_2H_2 ou HCl déplacés par $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$).

Solubilité : 1/5000. Décomposé par la chaleur à + 175°. Pouvoir rotatoire d'une solution à 0,117/30 cm^3 alcool à 70° $\alpha_D - 151^\circ,7$. A la lumière de Wood présente une fluorescence bleue-violacée. L'amalgame de sodium décompose l'acide thiosulfonique, mais la base est solubilisée, et c'est par l'hydrogénation acide suivie d'alcalinisation à NaOH + carbonate de Na en teneur élevée que l'on précipite et peut titrer la base alcaloïde.

Les divers dosages donnent :

$$\begin{aligned} \text{alcaloïde} &74 \text{ 0/0} \\ \text{S}_2\text{O}_3 &26 \text{ 0/0} \\ \text{acidité} &10,7 \text{ 0/0} \end{aligned}$$

La solution dans l'eau froide à 1/5000 neutralisée par NaOH est stable.

La quinine est le seul alcaloïde de la série quinoléique avec lequel un acide thiosulfonique pur ait été obtenu ; toutefois, nous devons signaler que la quinidine, et à condition d'utiliser le sulfate et non la base, fournit encore un complexe thiosulfonate + hyposulfite calqué sur celui obtenu avec la base quinine.

Et cette constatation offre un intérêt supplémentaire, propre à la formule thiosulfonique, car, historiquement, il existe un dérivé de formule brute thionique $C_{22}H_{22}N_2O_2 \cdot S_2O_3H$, réalisé par König et Schonewald, mais que ses auteurs ont montré être un sulfo-sulfite devant s'écrire $S O_2H_2 \cdot S O_2$, quindine. « La molécule SO_3H , peut être supposée, ajoutent-ils, fixée sur une double liaison éthylénique, probablement sur le groupe vinyl de l'alcaloïde. » En tout état de cause, ce dérivé « ne peut être rattaché aux produits d'addition habituels des bases quinoléiques avec les bixulfites » (König) (2).

Recherches sur le radical thiosulfonique.

A l'instar du sulfo-sulfite de König et de l'acide sulfonique de Leuchs, la fixité à l'égard des acides halogénés, l'insensibilité pour l'iode et, en surplus de ces dérivés soufrés, la reconstitution par hydrogénation alcaline de tous les caractères propres aux hyposulfites, nous permet de considérer l'acide thiosulfonique comme une entité chimique mettant les acides alcaloïdo-thiosulfoniques en dehors des hyposulfites d'alcaloïdes et des acides sulfoniques.

Il est présentement exclusif des alcaloïdes à noyau tryptophanique et de la quinine.

Les essais effectués sur des produits non alcaloïdiques des mêmes séries donnent les résultats suivants :

1° Tryptophane pur = négatif.

Quinoléine pure = négatif.

2° Certains éléments des noyaux alcaloïdes :

Pipéridone (essai avec la méthylpipéridone) = négatif.

Pyridine = négatif.

Pipéridine = négatif.

3° Quelques dérivés quinoléiques :

Tétrahydrure de quinoléine = négatif.

Acide quinoléine-carbonique = négatif.

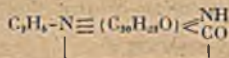
Oxyméthyl-quinoléine (essai avec le sulfate de tétrahydro-6-oxyméthyl-quinoléine); ce produit, et c'est le seul parmi les non-alcaloïdes, fournit des cristaux d'un complexe thiosulfonate-hyposulfite, tel que la quinine base et le sulfate de quindine nous en ont offert des exemples.

Essais relatifs à l'azole et aux sommets carbonés.

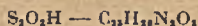
Les alcaloïdes strychnine, brucine, quinine sont des bases tertiaires dont les azotes ne comportent pas de « substitution »; mais un changement de valence était possible et nous l'avons envisagé sous deux formes :

a) Un azote devenu pentavalent dans le premier stade de la réaction, selon le processus décrit par Warburg, Christian et Karrer pour l'amide nicotinique. *A priori*, cette hypothèse était peu probable à cause de la composition du milieu réactionnel. Riche en hyposulfite de soude, un tel milieu devait immédiatement transformer le dérivé à azote pentavalent avec retour à l'azole trivalent.

Expérimentalement, nous avons utilisé un alcaloïde d'azote pentavalent et dont les 5 valences sont occupées. Cet alcaloïde, l'éthyl-bétaïne-strychnine (3) s'inscrit avec la formule suivante :



Ce produit fournit un acide thiosulfonique, dans les mêmes conditions que la strychnine, avec les caractères de solubilité et de cristallisation qui lui sont propres. Il renferme 23 0/0 de S_2O_3 , correspondant au pourcentage de la formule :



b) Un azote devenu pentavalent dans le troisième stade de la préparation : par oxydation de l'azole à la façon des alcaloïdes aminoxydes, dont la formule a été fixée par Polonowski : $alc \equiv N = O$ ou $alc = N = (OH)_2$. Mais la monovalence des acides thiosulfoniques s'oppose à l'éventualité de la substitution du radical soufré à l'oxyde ou l'oxydryle bivalent; d'autre part, l'oxydation très modérée qui joue dans l'élaboration des acides thiosulfoniques est très éloignée des procédés appliqués aux aminoxydes. Les « généralalcoïdes » de Polonowski sont préparés par action de H_2O_2 pur pendant plusieurs jours, alors que le stade oxydant pour l'acide thiosulfonique peut être réalisé par le mélange : 180 cm³ H_2O_2 à 8 vol. + VI gouttes SO_3H_2 pur pour 1 g strychnine base et un contact de 10 minutes (voir

plus haut). Enfin, l'hydroxystrychnine issue du thiosulfonate traité par NaOH ne présente pas les réactions des aminoxydes.

Les sommets azotés étant éliminés, restaient les sommets carbonés les plus aptes à supporter la condensation.

Dans l'ordre d'affinité, parmi les noyaux les plus simples, il a été réalisé des acides thiosulfoniques avec :

- 1° La strychnine.
- 2° L'harmine.
- 3° L'oxyméthylquinoléine.

1° *Strychnine*. — Strychnine et brucine contiennent, attaché au noyau tryptophanique par le premier azote indolique, un noyau pipéridone. Sa sensibilité, comme fixateur de l'acide thiosulfonique ne peut être démontrée directement, mais sa suppression dans les alcaloïdes désignés élimine la fixation de S_2O_3H .

Pour cette démonstration, la strychnine, ou la brucine, est soumise à une réduction électrolytique énergique : CO est remplacé par CH_2 , et le nouveau corps obtenu, la strychnidine, est reconnaissable à la belle et intense couleur rouge-violacée que lui communiquent des traces d'oxydant : NO_2H par exemple :



La strychnidine mise en réaction avec l'hyposulfite d'argent et de sodium ne donne aucun thiosulfonate.

La mobilité des H voisins du carbonyle a été mise en évidence par Vavon (4) et ce fait trouve une exacte application dans le cas présent. Elle explique le départ d'un H au moment de l'oxydation, au détriment du CH_2 le plus proche (groupe méthylénique actif).



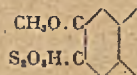
Encore cette oxydation avec fixation de S_2O_3H exige-t-elle le noyau spécial des alcaloïdes tryptophaniques.

2° *Harmine*. — Cet alcaloïde, dérivé tryptophanique, ne renferme pas de noyau pipéridone, mais un noyau benzénique oxyméthylé. Cette double qualité le désigne comme support de la sulfonation, en notant que le caractère important du radical oxyméthylé quant à la mobilité des H voisins a fait l'objet des mêmes remarques de Vavon que le carbonyle.

3° *Oxyméthylquinoléine*. — Quoique d'affinité beaucoup plus réduite que les précédents, l'oxyméthylquinoléine fournit un thiosulfonate en complexe où se trouve additionné un hyposulfite. Mais son intérêt est de reporter sur cette partie de la formule de la quinine la place du radical thiosulfonique. Comme pour l'harmine, c'est le noyau benzénique oxyméthylé qui justifie la thiosulfonation, puisque :

a) La suppression du radical oxyméthylé (essais négatifs avec la cinchonine et la cinchonidine).

b) Le remplacement de l'oxyméthyle par l'oxyéthyle (essais négatifs avec l'optochine), entraînent l'impossibilité de fixer S_2O_3H .



Conclusion. — L'hyposulfite d'argent et de sodium permet la réalisation d'acides thiosulfoniques avec certains alcaloïdes. Nous avons préparé et étudié les :

- Acide strychnine-thiosulfonique.
- Acide brucine-thiosulfonique.
- Acide harmine-thiosulfonique.
- Acide quinine-thiosulfonique

et nous en avons précisé les formules.

N° 78. — Sur une nouvelle transposition effectuée sur le noyau benzénique : permutation entre le groupement carboxyle et l'halogène des acides hydroxy (ou méthoxy)-2-bromo (ou chloro)-5 benzoïques ; par MM. Marcel PATY et Raymond QUELET (27.1.44).

Le présent mémoire se rapporte à un travail entrepris dans le but de rechercher les causes d'une anomalie observée par l'un des auteurs dans la carbonatation du dérivé mono-magnésien du dibromo-2.4 anisol.

Dans une étude des combinaisons organo-magnésiennes obtenues à partir du dibromo-2.4 anisol et du bromo-2 chloro-4 anisol, il est montré qu'au cours de la transformation en acide par action de CO_2 , il se produit une transposition moléculaire d'un nouveau genre qui se traduit par une permutation entre le groupement $-\text{COOMgBr}$ situé en ortho et l'atome halogène situé en para par rapport à $-\text{OCH}_3$.

Ce phénomène est ensuite précisé et il est montré que les acides hydroxy-2-bromo-5 et méthoxy-2-bromo-5 benzoïques s'isomérisent respectivement en acides bromo-3-hydroxy-4 benzoïque et bromo-3-méthoxy-4 benzoïque lors de l'action de l'eau sur leurs sels bromo-magnésiens Ar-COOMgBr obtenus en les mettant en présence d'une solution de bromure d'éthyl-magnésium.

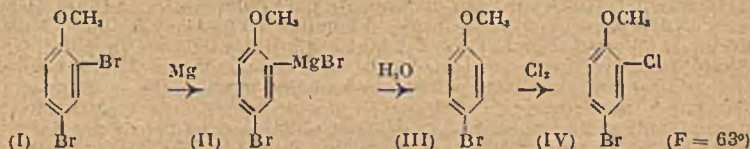
Cependant, lorsqu'on part des mono-magnésiens dérivés des dihalogéno-2.4 anisols, il n'est pas possible d'éviter la transposition en effectuant en milieu anhydre la décomposition du complexe carbonaté. Il semble donc que, dans ce cas, l'eau n'est pas seule responsable du phénomène observé.

L'un de nous a montré précédemment (1) que le dibromo-2.4 anisol, traité par le magnésium dans les conditions habituelles fournit un mélange renfermant environ 64 0/0 de mono-magnésien et 18 0/0 de dimagnésien. Si on utilise la méthode d'entraînement de Grignard (2) on peut obtenir 51 0/0 de dimagnésien contre 32 0/0 de mono-magnésien.

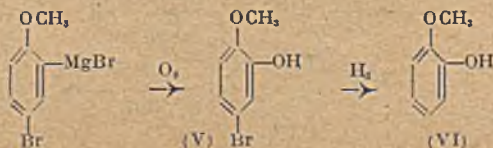
L'hydrolyse, qui permet de déterminer ces rendements, fournit du para-bromo-anisol, de l'anisol et un peu de dibromo-anisol n'ayant pas réagi. Elle montre que le mono-magnésien (II) résulte de la fixation du magnésium en ortho par rapport à $-\text{OCH}_3$, ce qui est en bon accord avec ce que l'on savait déjà au sujet des activités relatives des deux atomes de brome.

Pour lever le doute que l'on pourrait avoir quant à la constitution du bromo-anisol obtenu dans l'hydrolyse de la combinaison organo-magnésienne et rechercher si ce produit ne renfermait pas d'ortho-bromo-anisol, nous l'avons transformé en chloro-bromo-anisol en le traitant par le chlore. N'ayant pas trouvé de renseignements sur ces dérivés chloro-bromés, nous avons été amenés à préparer à l'état pur les deux isomères qui nous intéressaient : le bromo-2 chloro-4 anisol et le chloro-2 bromo-4 anisol.

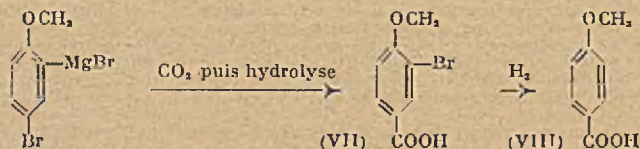
Le premier de ces composés, que nous avons préparé par bromuration du para-chloro-anisol, fond à 22° et se distingue nettement du second dérivant du para-bromo-anisol qui a pour point de fusion 63° . Or, nous avons constaté que, par chloruration du bromo-anisol résultant de l'hydrolyse du magnésien il se formait uniquement le composé IV sans traces de l'autre isomère, ce qui prouve que l'on avait affaire à du para-bromo-anisol pur et que le mono-magnésien a bien la constitution indiquée plus haut et répond à la formule II.



L'action de l'oxygène sur ce mono-magnésien vient d'ailleurs confirmer ce fait. Elle fournit, après hydrolyse, l'hydroxy-2-bromo-4-anisol (V), prismes F = 66° (3) qui, par hydrogénation sur nickel de Raney à température ordinaire et en présence de potasse, suivant une méthode exposée par l'un de nous (4) perd son brome en donnant du gaiacol (VI), F = 30° - 32° qui ne peut être confondu avec l'éther monométhyle de l'hydroquinone fondant à 53° que l'on obtiendrait si le groupement $-\text{MgBr}$ était fixé en para de $-\text{OCH}_3$.



La constitution du mono-magnésien étant ainsi démontrée, si on traite par le gaz carbonique le produit résultant de l'action du magnésium sur le dibromo-2-4 anisol, on s'attend à obtenir, après hydrolyse du complexe, l'acide méthoxy-2 bromo-5 benzoïque F = 119°,5 (5) accompagné d'un peu d'acide méthoxy-4 isophtalique. Or, on isole un seul acide fondant à 223°-224° (6) qui n'est autre que l'acide bromo-3 méthoxy-4 benzoïque (VII) et qui s'obtient ainsi avec un rendement de l'ordre de 60 0/0 correspondant à la proportion de mono-magnésien existant dans le mélange utilisé. Sa constitution a été vérifiée en éliminant le brome par action de l'hydrogène en présence de nickel de Raney et de potasse: on obtient ainsi l'acide para-méthoxybenzoïque (VIII) ou acide anisique fondant à 183°-184°. On a donc les réactions:

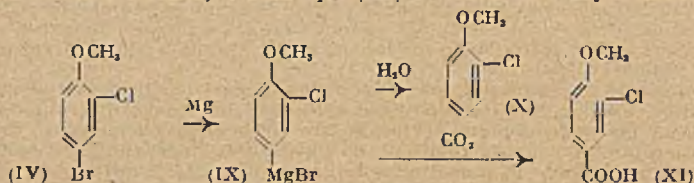


qui montrent qu'au cours de la transformation de la fonction organo-magnésienne en fonction acide, il se produit une transposition moléculaire se traduisant par une permutation entre le groupement carboxylé et l'atome de brome situés, le premier en ortho, le second en para par rapport à -OCH₃.

Pour vérifier l'exactitude de ce phénomène, nous avons étudié le comportement des magnésiens dérivant de composés dihalogénés de l'anisol renfermant dans leur molécule des atomes d'halogènes différents. Nous avons utilisé pour cela les deux chloro-bromoanisols dont il a été question plus haut, à savoir le chloro-2 bromo-4 anisol et le bromo-2 chloro-4 anisol.

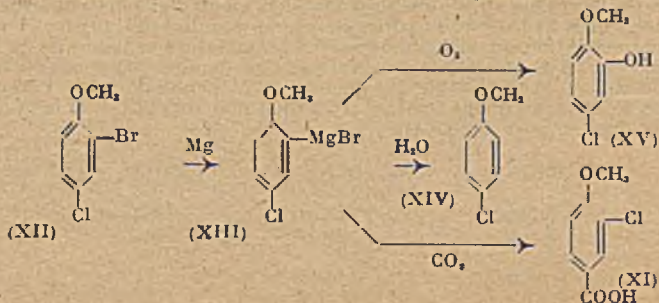
Le chloro-2 bromo-4 anisol (IV) réagit facilement sur le magnésium et donne avec un rendement de 78 0/0 un magnésien qui, par hydrolyse, ne fournit que de l'ortho-chloroanisole (X) sans trace d'anisol. De plus, le sel de magnésium éliminé ne renferme pas de chlore. Donc, seul le brome entre en réaction et il se forme le bromure de chloro-3 méthoxy-4 phénylmagnésium (IX).

Traité par le gaz carbonique, ce magnésien se comporte normalement et conduit à l'acide chloro-3 méthoxy-4 benzoïque (XI) F = 214°-215° déjà connu (7).



Le bromo-2 chloro-4 anisol (XII) fournit, avec un rendement de l'ordre de 80 0/0, un mono-magnésien qui est le bromure de méthoxy-2 chloro-5 phénylmagnésium (XIII). En effet, traité par l'eau, il donne du para chloroanisole (XIV) et, par oxydation et hydrolyse du complexe formé, il conduit à l'hydroxy-2 chloro-4 méthoxybenzène ou chloro-4 galacol (XV) fondant à 37° qui a déjà été préparé (8).

Ayant une constitution analogue à celle du mono-magnésien dérivant du dibromo anisol, le bromure de méthoxy-2 chloro-5 phénylmagnésium se comporte de la même façon au cours de la carbonatation: on assiste à la même transposition moléculaire et, au lieu d'obtenir l'acide chloro-5 méthoxy-2 benzoïque F. 81°-82° (9) on isole l'acide chloro-3 méthoxy-4 benzoïque F = 214°-215° (XI) identique à celui qui se forme à partir du magnésien de l'ortho-chloro para-bromoanisole.



De ces faits, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

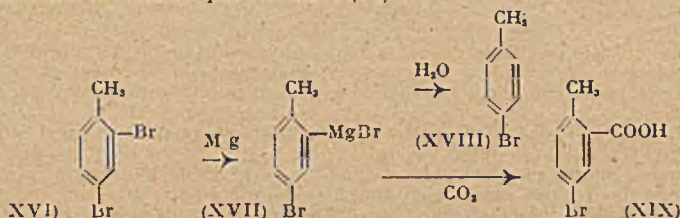
- 1° L'hydrolyse et l'oxydation des combinaisons mono-magnésiennes des dérivés dihalogénés-2.4 de l'anisole conduisent aux produits normalement attendus ;
- 2° Le produit de la carbonatation est également normal si la fonction organo-magnésienne est située en para de $-OCH_3$ (cas du chloro-2 bromo-4 anisol) ;
- 3° La carbonatation de ces magnésiens s'accompagne d'une transposition moléculaire lorsque, dans ces composés, le groupement $MgBr$ est situé en ortho (cas du dibromo-2.4 anisol et du bromo-2 chloro-4 anisol).

Il apparaît évident que la mobilité du groupement $-COOMgBr$ qui est à la base du phénomène observé est provoquée par la proximité du radical $-OCH_3$; il n'en est pas moins indispensable, avant d'aller plus loin, de vérifier si la présence de ce radical est nécessaire en observant ce qui se passe lorsqu'on le remplace par un alcoyle. Il faut, de plus, pour préciser davantage, rechercher si le groupement carboxyle est capable de se transporter sur le carbone 4 lorsque celui-ci ne porte pas initialement un atome halogène.

C'est dans ce but que nous avons été amenés à étudier la carbonatation des organo-magnésiens dérivant du dibromotoluène-2.4 et de l'ortho-bromoanisole.

Le dibromo-2.4 toluène qui s'obtient aisément par bromuration directe du toluène réagit facilement sur le magnésium et l'étude des produits provenant de l'hydrolyse de la combinaison formée montre qu'il se comporte comme le dibromo-anisol. On obtient du para-bromotoluène avec un rendement de 82 0/0, ce qui prouve qu'il s'est formé, comme produit principal, un mono-magnésien provenant de l'entrée en jeu de l'atome de brome situé en ortho par rapport au groupement alcoyle.

La carbonatation, effectuée dans les conditions habituelles, conduit, avec un rendement du même ordre, à l'acide bromo-5 méthyl-2 benzoïque (XIX) F. 178° préparé antérieurement par Jacobsen (10).



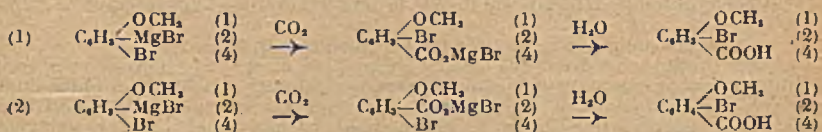
Donc, dans ce cas, tout se passe normalement et le radical $-CH_3$ ne s'avère pas capable de provoquer la transposition à la place de $-OCH_3$.

L'étude du magnésien de l'ortho-bromoanisole montre que, là aussi, les réactions s'effectuent normalement. Après carbonatation, on obtient, avec un rendement de 85 0/0, l'acide ortho-méthoxy-benzoïque, lamelles F. 99° qui a déjà été préparé par divers auteurs (11).

On voit donc, en définitive, que la transposition ne peut avoir lieu qu'avec les éthers-oxydes phénoliques dihalogénés en 2.4. Nous verrons plus loin qu'elle se produit également lorsque le groupement méthoxyle est remplacé par une fonction phénolique libre.

Recherches sur le mécanisme de la transposition.

Le premier point à élucider consistait à déterminer le moment auquel se produisait la permutation lors de la transformation du groupement $MgBr$ en fonction acide libre. Le traitement comportant en premier lieu la fixation de CO_2 , puis l'hydrolyse du complexe par l'eau acidulée, on pouvait envisager les deux processus suivants :

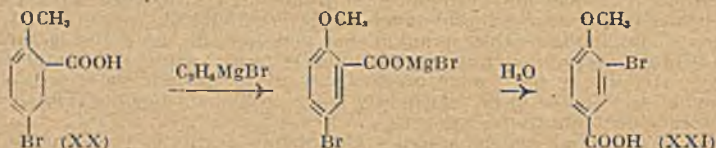


Dans la première hypothèse l'isomérisation serait provoquée par l'action du gaz carbonique ; dans la seconde, on obtiendrait le sel bromomagnésien normal et l'eau serait seule responsable du réarrangement moléculaire.

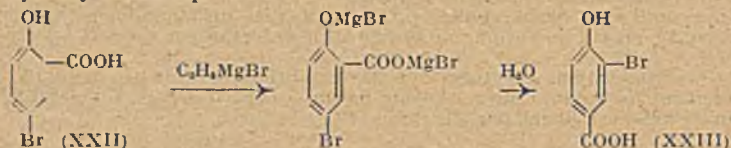
Ce sel bromo-magnésien peut s'obtenir directement en traitant l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzoïque par un organo-magnésien ; traité ensuite par l'eau, il doit se

comporter comme le ferait le complexe issu de la carbonatation du bromure de bromo-méthoxyphényl-magnésium et, si la deuxième hypothèse est la bonne, on doit observer une transposition.

L'expérience qui a été effectuée en traitant l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzoïque par une solution de bromure d'éthyl-magnésium et en décomposant ensuite le complexe par l'eau glacée chlorhydrique est pleinement concluante : au lieu de récupérer l'acide initial $F = 115^{\circ}$ - 120° , on obtient quantitativement l'acide bromo-3 méthoxy-4 benzoïque $F = 223^{\circ}$ - 224° , résultant de la transposition.



Un résultat aussi net a été obtenu en partant de l'acide bromo-5 salicylique (bromo-5 hydroxy-2 benzoïque) $F = 165^{\circ}$ - 166° . Traité dans les mêmes conditions, en utilisant une quantité double de bromure d'éthylmagnésium, il fournit l'acide bromo-3 hydroxy-4 benzoïque $F = 157^{\circ}$.



Donc, la permutation entre le groupement carboxylé et l'halogène se produit au cours de l'hydrolyse du complexe bromo-magnésien par l'eau acidulée; elle a lieu lorsque le groupement complexe est situé en ortho d'une fonction phénolique ou éther phénolique.

Dès lors l'agent responsable de cette isomérisation ne peut être que l'eau ou l'acide chlorhydrique, ou les deux à la fois.

Une expérience simple nous a permis d'acquiescer de nouvelles données à ce sujet. Elle consiste à traiter les sels bromo-magnésiens précédents par une solution étherée anhydre de gaz chlorhydrique : on réalise ainsi le retour à la fonction acide en l'absence de l'eau.

Cette expérience, effectuée en partant des acides bromo-5 méthoxy-2 benzoïque et bromo-5 salicylique, nous a montré que, dans ces conditions, la transposition n'a pas lieu car on récupère intégralement les acides initiaux.

Il semble donc bien établi que, dans les deux cas précédents, la présence de l'eau est indispensable pour que se produise la transposition moléculaire.

En possession de ces résultats, nous avons alors pensé que, partant des combinaisons magnésiennes des di-halogéno-2.4 anisols, il serait possible de préparer les acides normalement attendus en décomposant les complexes carbonatés par une solution de gaz chlorhydrique dans l'éther anhydre.

Soumise au contrôle de l'expérience cette hypothèse n'a pu être pleinement confirmée et les résultats obtenus n'ont pas été aussi nets qu'on pouvait l'espérer.

Dans le cas du bromo-2 chloro-4 anisol, nous avons réussi à limiter la transposition et nous avons obtenu surtout l'acide chloro-5 méthoxy-2 benzoïque $F = 82^{\circ}$ - 83° , constituant le produit normal de la carbonatation, à côté d'une faible proportion de l'acide chloro-3 méthoxy-4 benzoïque $F = 215^{\circ}$ résultant de l'isomérisation.

Par contre, dans le cas de la carbonatation du magnésien issu du dibromo-2.4 anisol, il nous a été impossible d'éviter, même partiellement, la transposition et, dans toutes les expériences que nous avons effectuées en milieu anhydre, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la présence de l'acide normalement attendu. Le seul acide obtenu a toujours été l'acide bromo-3 méthoxy-4 benzoïque $F = 223^{\circ}$ - 224° .

De cette étude nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

Les sels bromo-magnésiens de l'acide salicylique et de ses éthers-oxydes sont instables lorsqu'il existe un halogène en para par rapport à la fonction phénolique ou éther-oxyde phénolique : en présence d'eau, ces sels se transposent quantitativement par permutation entre le groupement carboxylé et l'atome halogène situés en méta l'un par rapport à l'autre.

Lorsque ces sels sont obtenus par carbonatation des combinaisons organo-magnésiennes préparées à partir des dihalogéno-2.4 anisols, la transposition s'effectue toujours, même lorsque toutes les transformations ont lieu en milieu anhydre. Dans ce cas, il apparaît certain que l'eau n'est pas seule responsable du déplacement du groupement carboxylé.

PARTIE EXPÉRIMENTALE,

1° *Combinaisons magnésiennes du dibromo-2,4 anisol.*

a) *Hydrolyse*. — Le produit résultant de l'action de 26,7 g de dibromoanisole sur 6 g de magnésium en présence de 100 cm³ d'éther anhydre a été traité par l'eau glacée, puis par ClH dilué. Par distillation, on isole les fractions suivantes :

1° Eb₁₁ = 50°-55°, 2 g d'anisol correspondant au dimagnésien;

2° Eb₁₁ = 100°-105°, 12 g de para-bromoanisole (Eb₁₁ : 99°-101°; n_D^{20} = 1,5640, d_4^{20} = 1,494) provenant du mono-magnésien;

3° Eb₁₁ = 140°-144°, 3 g de dibromoanisole n'ayant pas réagi.

La constitution du para-bromoanisole est vérifiée par sa transformation en chlorobromoanisole. Cette transformation s'effectue en faisant barboter un courant de chlore dans la fraction 2); on obtient un produit Eb₁₁ = 140°-142°, lamelles ou aiguilles F = 63°, qui est le chloro-2 bromo-4 anisol C₇H₅OBrCl (IV) identique à celui qui est obtenu par bromuration de l'ortho-chloroanisole;

b) *Oxydation : passage au bromo-4 galacol* C₇H₅O₂Br (V). — La solution magnésienne obtenue à partir de 26,7 g de dibromoanisole est saturée par un courant d'oxygène sec. Après hydrolyse, on obtient d'une part une fraction non phénolique constituée par 0,5 g d'anisol et 6 g de para-bromoanisole et un léger résidu résineux; d'autre part, une fraction phénolique qui, distillée sous 15 mm, donne :

1° Eb = 144°-151° : 6 g d'un liquide qui se solidifie par refroidissement et qui a été identifié comme étant l'hydroxy-2 bromo-4 anisol (bromo-4 galacol);

2° Eb = 155°-159° : 2 g d'une huile colorée en rouge violacé qui, très lentement, dépose de petits cristaux qui n'ont pas été identifiés;

3° Un résidu résineux.

Identification de la fraction 1). Par recristallisation dans l'éther de pétrole, le produit se présente sous forme de prismes hexagonaux aplatis fondant à 66°.

Analyse :

Br Trouvé 39,21 Calculé pour C₇H₅O₂Br 39,40

Réduction : traité par H₂ sur nickel de Raney, en présence de potasse, ce produit perd son brome et donne du galacol, F = 30°-32°;

c) *Carbonatation : acide bromo-3-méthoxy-4 benzolique* : C₇H₅O₃Br (VII). — Le magnésien obtenu comme précédemment à partir de 26,7 g de dibromoanisole est traité jusqu'à saturation par un courant de CO₂, puis le complexe est décomposé par l'eau glacée acidulée par ClH. De la solution étherée on extrait un seul acide qui, après cristallisation dans le mélange éther-chloroforme, s'obtient en aiguilles F = 223°-224° (Rt 60,2 0/0).

Analyse :

Trouvé Br 34,33 -OCH₃ 13,48 indice d'acide 239,9
Calculé pour C₇H₅O₃Br Br 34,63 -OCH₃ 13,42 indice d'acide 242,4

Dans cet acide, le groupement -OCH₃ est en para par rapport à la fonction acide car par action de H₂ en présence de nickel Raney et de potasse on obtient l'acide anisique, aiguilles (eau), F = 183°-184°.

2° *Combinaisons magnésiennes des chlorobromoanisols.*A. — *Chloro-2 bromo-4 anisol* C₇H₅OBrCl (IV).

Préparation. — A été préparé en traitant le para-bromoanisole par un courant de chlore en laissant la température s'élever jusque vers 45°. La masse cristalline obtenue après refroidissement est purifiée par cristallisation dans l'alcool ou l'éther ou par distillation sous pression réduite. Par refroidissement du liquide rectifié il s'obtient en lamelles hexagonales; dans l'alcool, il cristallise en aiguilles fines. Eb₁₁ = 140°-142°, F = 63°.

Analyse :

Br + Cl Trouvé 52,04 Calculé pour C₇H₅OBrCl 52,14

Action sur le magnésium. — Ce composé réagit facilement en amorçant la réaction avec quelques gouttes de brome; la combinaison organo-magnésienne est peu soluble dans l'éther et, pour que l'attaque se poursuive dans de bonnes conditions, il est nécessaire d'agiter le mélange.

Hydrolyse de la combinaison magnésienne. — Le complexe obtenu à partir de 22 g de chlorobromure fournit, après hydrolyse :

11 g d'ortho-chloroanisole Eb₁₁ = 87°-89°, d_4^{20} = 1,248, n_D^{20} = 1,5480.

2 g de chloro-2 bromo-4 anisol n'ayant pas réagi.

Le rendement en magnésien : bromure¹ de chloro-3 méthoxy-4 phényl-magnésien (IX) est donc de 78,6 0/0.

Carbonatation de la combinaison organo-magnésienne : acide bromo-3 méthoxy-4 benzoïque : $C_8H_7O_2Cl$ (XI). — Le magnésien issu de 22 g de chloro-2 bromo-4 anisol a été saturé par CO_2 . Après hydrolyse, un traitement à la soude à 10 0/0 a donné :

a) *Fraction insoluble* (4 g) qui, distillée sous pression réduite, a donné de l'ortho-chloroanisole et du chlorobromoanisole initial;

b) *Fraction soluble* (13 g) qui, après précipitation et cristallisation dans l'alcool dilué, se présente sous forme d'aiguilles. $F = 214^{\circ}-215^{\circ}$. C'est l'acide chloro-3 méthoxy-4 benzoïque.

Analyse :
Cl Trouvé 19,01 Calculé pour $C_8H_7O_2Cl$ 19,03
Indice d'acide Trouvé 299,1 Calculé pour $C_8H_7O_2Cl$ 300,2

B. — *Bromo-2 chloro-4 anisol* C_8H_7OBrCl (XII).

Préparation. — On commence par préparer le parachloroanisole en faisant barboter un courant de chlore dans de l'anisol maintenu à la température ordinaire. Le produit obtenu présente les constantes suivantes :

$Eb_{17} = 82^{\circ}-83^{\circ}$, $d_4^{20} = 1,201$, $n_D^{20} = 1,5390$.

Pour passer au bromo-2 chloro-4 anisol, on dissout le para-chloroanisole dans le sulfure de carbone et on traite, en présence d'eau, par la quantité théorique de brome. La solution est ensuite lavée à la soude, puis à l'eau et séchée sur SO_4Na_2 . On chasse le solvant et distille sous pression réduite.

Partant de 36 g de chloroanisole, on obtient ainsi 50 g de dérivé chlorobromé $Eb_{17} = 126^{\circ}-127^{\circ}$, qui se solidifie lentement. Par cristallisation dans l'alcool, il s'obtient sous forme d'aiguilles prismatiques $F = 222$.

Analyse :
Br + Cl Trouvé 51,84 Calculé pour C_8H_7OClBr 52,14

Etude du magnésien.

a) *Hydrolyse*. — L'hydrolyse de la combinaison obtenue à partir de 22 g de chlorobromure fournit 2 fractions :

1) $Eb_{17} = 82^{\circ}-84^{\circ}$, 11 g de para-chloroanisole;

2) $Eb_{17} = 124^{\circ}-127^{\circ}$, 2 g de chlorobromoanisole n'ayant pas réagi.

Le rendement en magnésien est ainsi de l'ordre de 78-80 0/0;

b) *Oxydation*. — Après les traitements habituels, on a obtenu, à côté d'une faible proportion de para-chloroanisole provenant de l'hydrolyse du magnésien non oxydé, un produit phénolique $Eb_{17} = 120^{\circ}-127^{\circ}$, prismes (éther) qui a été identifié comme étant le chloro-4 hydroxy-3 méthoxybenzène ou chloro-4 gaïacol : $C_8H_7O_2Cl$ (XV).

Analyse
Cl Trouvé 22,35 Calculé pour $C_8H_7O_2Cl$ 22,40

c) *Carbonatation* : acide chloro-3 méthoxy-4 benzoïque : $C_8H_7O_2Cl$ (XI). — Partant de 22 g de bromo-2 chloro-4 anisol, on obtient 13 g d'acide chloro-3 méthoxy-4 benzoïque $F = 214^{\circ}-215^{\circ}$, identique à celui qui se prépare par carbonatation du magnésien dérivant du chloro-2 bromo-4 anisol;

3° *Carbonatation du magnésien de l'ortho-bromoanisole* : acide ortho-méthoxybenzoïque $C_8H_7O_2$. — Partant de 18,7 g d'ortho-bromoanisole, on a obtenu 13 g d'acide ortho-méthoxy benzoïque : lamelles (eau) $F. 99^{\circ}$.

Indice d'acide Trouvé 367,0 Calculé pour $C_8H_7O_2$ 368,4

4° Etude du magnésien du dibromo-2.4 toluène.

12,5 g (1/20 de molécule) de dibromotoluène ont été mis en présence de 1,2 g de magnésium et de 100 cm³ d'éther anhydre : la réaction, amorcée par quelques gouttes de brome se poursuit assez lentement.

L'hydrolyse, effectuée par l'eau glacée et l'acide chlorhydrique fournit 7 g de para-bromotoluène $Eb_{17} = 180^{\circ}-185^{\circ}$, lamelles (alcool) $F = 25^{\circ}-26^{\circ}$.

Par carbonatation et hydrolyse suivant le procédé habituel, on obtient 9 g d'acide bromo-5 méthyl-2 benzoïque $C_8H_7O_2Br$ (XIX), aiguilles (eau) $F = 178^{\circ}$.

Indice d'acide Trouvé 259,1 Calculé pour $C_8H_7O_2Br$ 260,4

5° *Isomérisation des acides bromo-5 méthoxy-2 benzoïque et bromo-5 hydroxy-2 benzoïque.*

a) *Passage de l'acide bromo-5 méthoxy-2 benzoïque à l'acide bromo-3 méthoxy-2 benzoïque.* — L'acide bromo-5 méthoxy-2 benzoïque : $C_7H_5O_2Br$ (XX) a été préparé à partir du para-bromoanisole, par chlorométhylation et oxydation permanganique du chlorure obtenu (12).

2 g de cet acide, en solution dans l'éther anhydre, ont été traités par la quantité équimoléculaire de bromure d'éthyl-magnésium préparé dans les conditions habituelles. On a hydrolysé ensuite par l'eau glacée acidulée par l'acide chlorhydrique. Après extraction et cristallisation, on obtient près de 2 g d'acide bromo-3 méthoxy-4 benzoïque : $C_7H_5O_2Br$ (XXI). $F = 223^{\circ}-224^{\circ}$.

Dans une deuxième expérience, le sel bromo-magnésien, au lieu d'être hydrolysé, a été décomposé par traitement au moyen d'une dissolution de gaz chlorhydrique sec dans l'éther anhydre. On a récupéré intégralement l'acide initial;

b) *Passage de l'acide bromo-5 hydroxy-2 benzoïque à l'acide bromo-3 hydroxy-4 benzoïque.* — L'acide bromo-5 hydroxy-2 benzoïque : $C_7H_5O_2Br$ (XXII) se prépare aisément par la méthode indiquée par Cahours (13) consistant à bromer directement l'acide salicylique en dissolution dans le sulfure de carbone. Purifié par cristallisation dans l'eau, il se présente sous forme d'aiguilles fondant à $165^{\circ}-166^{\circ}$.

Traité dans les mêmes conditions que le précédent, mais par une quantité double de bromure d'éthyl-magnésium, il se transpose quantitativement en acide bromo-3 hydroxy-4 benzoïque (XXIII), petites aiguilles (alcool) $F = 157^{\circ}$ qui a déjà été décrit par divers auteurs (14).

Enfin, comme le précédent également, l'acide bromo-5 salicylique ne subit pas de transposition si la décomposition du sel de bromo-magnésium est effectuée par une solution étherée anhydre de gaz chlorhydrique.

(1) M. PATY, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 6, 1301; thèse sciences, Paris, 1940 p. 105 (2) C. R, 1934, 198, 625. — (3) HUNDMARSH, KNIGHT, ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1917, 111, 941. — (4) M. PATY, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 1, 1600. — (5) PERATONER, *Gazz. chim. Italiana*, 1886, 16, 407; BILLMANN et LUND, *Ann. Chim.*, 1922, 18, 282; MELDRUM et SHAW, *J. Chem. Soc.*, 1923, 123, 1892. — (6) BALLIANO, *Gazz. chim. Ital.*, 1881, 11, 406, indique comme point de fusion $218^{\circ},5$. — (7) SHALL et DRALLE, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1884, 17, 2529; CAHOURS, *Ann. chim.* (3), 1845, 14, 497; PERATONER, VITALE, *Gazz. chim. Italiana*, 1898, 28 (1), 217; GATTERMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1899, 32, 1118. — (8) TURSKI et WACLAW IYANOWSKI, *Poln. P.* n° 9355 du 12 mai 1927. *Zentr. Blatt.*, 1929, 11, 2604. — (9) PERATONER, CONDORELLI, *Gchi chim. Italiana*, 1898, 28 (1), 211. — 10 JACOBSEN *Berh. dtsh. chem. Ges.*, 1884, 17, 2375. — (11) CAHOURS, *Ann.*, 1854, 92, 315; GRAEBE et ULMANN, *Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1896, 28, 825; CLAISEN, *Ann.*, 1919, 418, 87; R. QUELET et J. ALLARD, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, 3, 1794. — (12) R. QUELET, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, 1, 542. — (13) *Ann.* 1844, 52, 337; *Ann. Chim. et Phys.*, 1845 (3), 13, 99. — (14) HÄHLE, *D. R. P.*, n° 60.637; ROBERTSON, *J. Chem. Soc.*, 1902, 81, 1483; COMANDUCCI, MARCELLO, *Gazz. Chim. Italiana*; 1903, 33 (1), 69.

N° 79. — *Recherches sur les propriétés des halogénures d'alcyle en solution : I. Hydrolyse des iodures d'alcyle et réaction avec les sels d'argent ; par E. GAND (4.1.44).*

Afin de déterminer le mécanisme de la réaction entre les iodures d'alcyle et les sels d'argent en solution aqueuse à la température ordinaire, l'auteur a mesuré la vitesse d'hydrolyse de ces esters et celle du nitrate d'éthyle et recherché les effets catalytiques que pourraient avoir les corps présents au cours de la réaction. Il montre qu'on ne peut pas invoquer l'hydrolyse comme cause de cette réaction et que celle-ci n'est pas davantage une réaction d'échange entre l'iodeur organique et le sel d'argent, car elle est du premier ordre et les ions de l'eau y participent.

On sait depuis très longtemps que les iodures d'alcyle réagissent à froid sur les sels d'argent. La réaction entre C_2H_5I et NO_2Ag se produit à sec, en solution dans les alcools et divers autres solvants organiques et également en solution aqueuse. Les réactions à sec et en milieu organique ont fait l'objet de différentes recherches, mais la réaction en solution aqueuse a été très peu étudiée, sans doute parce qu'on la considère généralement comme un effet de l'hydrolyse (1). Cette hypothèse n'a cependant jamais été vérifiée et comme les constatations que l'on peut faire en observant le phénomène semblent en contradiction avec elle, j'ai — après A. Tian — entrepris l'étude de cette réaction (2).

Si l'on mélange une solution aqueuse de NO_2Ag et une autre de C_2H_5I pur (3) préparée à l'instant même on constate que le précipité d'iodure d'argent se forme très facilement à la température ordinaire. Il est progressif. Un louche apparaît 10 à 30 secondes après le mélange des deux solutions, selon les concentrations, puis le précipité devient rapidement opaque et prend au bout de quelques minutes

l'aspect de l'iodure d'argent obtenu dans les solutions très étendues des sels métalliques. La réaction est terminée en moins de 3 heures à 18° C.

Les ions iode sont donc libérés à une vitesse relativement grande, apparemment très supérieure à celle de l'hydrolyse normale. Au reste, si l'on verse du NO_3Ag dans une solution de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ vieille de quelques heures ou même de quelques jours, la précipitation de IAg se fait de la même manière qu'avec la solution fraîche. Précipitation et hydrolyse paraissent donc indépendantes.

I. — Afin de fixer le rôle de celle-ci, j'ai déterminé :

1° La vitesse d'hydrolyse des iodures d'alcyle et des esters nitriques en milieu primitivement neutre à la température ordinaire;

2° Les effets catalytiques qui peuvent modifier cette vitesse au cours de la réaction avec les sels d'argent.

L'hydrolyse des esters haloïdes et nitriques n'a jamais fait l'objet de mesures précises à la température ordinaire. Cependant l'examen de nombreux travaux sur l'hydrolyse en général (4) permet de présumer que celle de ces esters est vraisemblablement une réaction monomoléculaire spontanée, peu influencée par les ions hydrogène ou par les sels qui peuvent être présents, notamment NO_3Ag .

Méthodes employées et résultats. — Par mesure du pH par la méthode des indicateurs colorés et par neutralisation, j'ai déterminé la vitesse d'hydrolyse de CH_3I , $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$, $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ et celle de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ en solution aqueuse primitivement neutre, puis en milieu légèrement acide; de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ dans une solution concentrée de NO_3K et de $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ dans une solution concentrée de NO_3Ag ; de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ en présence d'iodure d'argent colloïdal.

a) Mesure du pH . — Les mesures doivent être effectuées sur des solutions préparées au préalable et ne contenant pas d'excès d'ester sinon la coloration des indicateurs est fortement altérée. Les tableaux I et II donnent quelques résultats.

TABLEAU I.

Variation du pH de solutions aqueuses à 15° C ($\pm 0,5$):

	CH_3I 0,04 N	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 0,82 N	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{I}$ saturée	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{I}$ saturée	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ saturée
1° pH initial ne l'eau.....		7,3			
1/2 heure.....	7,2	7,3	7,3	7,3	7,3
10 heures.....	6,5	7,2	7,2	7,2	7,2
50 —	5,8	6,8	7,0	7,1	7,0
100 —	5,2	6,5	6,8	7,0	6,8
2° pH initial de l'eau.....		5,2			
1/2 heure.....	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
3 heures.....	5,1	5,1	5,1	5,2	5,1
10 —	4,6	4,7	4,8	5,1	5,0
40 —	4,2	4,4	4,7	5,0	4,9

TABLEAU II

Variation du pH de solutions aqueuses contenant un sel neutre et du IAg colloïdal à 15° C ($\pm 0,5$):

	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 0,02 N avec NO_3K	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 0,02 N sans NO_3K	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 0,02 N avec IAg col.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 0,02 N sans IAg col.	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 0,04 N avec NO_3Ag	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ 0,04 N sans NO_3Ag
Avant la dissolution de l'ester	5,8		6,8		5,8	
1/2 heure.....	5,7	5,8	6,8	6,8	5,8	5,8
10 heures.....	5,4	5,4	6,2	6,7	5,7	5,8
50 —	4,8	4,8	5,8	6,3	5,5	5,5
100 —	4,2	4,2	5,5	6,0	5,2	5,3

b) Mesures acidimétriques. — L'acidité libérée étant très petite, des précautions spéciales sont nécessaires: protection des solutions contre l'air, dosage à la microburette sous vide partiel sans CO_2 , verrerie inattaquable, déduction initiale de l'acidité de l'eau.

De plus, j'ai décelé un phénomène aberrant qui semble permanent: si l'eau utilisée est faiblement acide, la quantité d'alcali nécessaire pour obtenir le virage dans la solution d'ester est, au début, inférieure à celle qui est nécessaire pour obtenir le virage dans l'eau qui a servi à faire la solution. Cependant les mesures de pH ne montrent pas de rétrogradation de l'acidité initiale. Le phénomène persiste si l'on substitue le rouge de crésol à la phthaléine mais disparaît si l'on remplace la potasse caustique par la pipérazine. Le tableau III donne deux exemples.

TABLEAU III.

Accroissement de l'acidité en ions-g d'hydrogène au litre pour des solutions aqueuses à 13° C (± 0.5 jusqu'à 100 heures, $\pm 1^\circ$ ensuite) (dosage avec potasse et phthaléine):

	C ₂ H ₅ I 0,02 N	C ₂ H ₅ NO ₂ 0,03 N
Acidité de l'eau utilisée.....	1,30 $\times 10^{-4}$	1,04 $\times 10^{-4}$
Acidité apparente de la solution aussitôt après la dissolution de l'ester.....	1,21	1,00
Acidité au bout de 1 heure.....	1,21	1,00
— 50 heures.....	1,95	1,26
— 100 —.....	2,81	1,33
— 25 jours.....	5,19	1,40
Acidité que produirait l'hydrolyse totale.....	200,0	300,0

D'autres observations de plus longues durées ont été effectuées sur des solutions de C₂H₅I et de C₂H₅NO₂, maintenues entre 15° et 18° C. En 150 jours une solution de C₂H₅I 0,018 N fournit une acidité de 0,010 N; une solution de C₂H₅NO₂ 0,012 N une acidité de 0,004 N seulement.

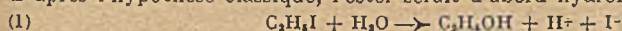
Conclusion. — 1° L'hydrolyse des iodures d'alcyle et celle du nitrate d'éthyle sont extrêmement lentes à la température ordinaire et peuvent être considérées comme nulles pendant les premières heures;

2° Les effets accélérateurs des ions H⁺ et de IAg colloïdal sont négligeables;

3° Le fait que NO₂Ag n'accélère pas l'hydrolyse de C₂H₅NO₂, et que NO₂K n'accélère pas celle de C₂H₅I permet d'admettre que l'effet de NO₂Ag en tant que catalyseur de l'hydrolyse des iodures d'alcyle est nul.

II. — J'ai constaté que la réaction entre C₂H₅I et NO₂Ag en solution aqueuse à la température ordinaire est complète, du 1^{er} ordre et pratiquement terminée en moins de 3 heures. Tout l'iode précipite à l'état de IAg. Il se forme des quantités égales de C₂H₅OII et de NO₂H, avec un rendement moyen de 90 0/0, le reste de NO₂ et des C₂H₅ se retrouve sous forme de nitrate d'éthyle.

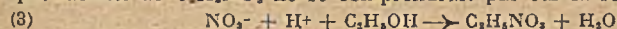
D'après l'hypothèse classique, l'ester serait d'abord hydrolysé



et l'iode précipiterait aussitôt par le nitrate d'argent



1° Ceci expliquerait qualitativement la formation de IAg, C₂H₅OH et NO₂H et s'accorderait avec l'ordre de la réaction — l'eau étant en très grand excès — mais la production de C₂H₅NO₂ ne se comprendrait pas car la réaction:



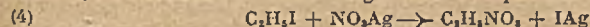
est impossible en présence d'un grand excès d'eau. En tout cas, si elle se faisait, ce serait lentement. Or le nitrate d'éthyle se forme d'abord pour se détruire ensuite progressivement;

2° D'après (1) les concentrations de I⁻ et de H⁺ devraient être constamment égales et, en fin de réaction, égales à la concentration initiale de l'ester. Or la concentration de H⁺ est constamment inférieure à celle de I⁻ et, en fin de réaction, inférieure à la concentration initiale de C₂H₅I;

3° La réaction étant instantanée, la précipitation de IAg devrait se faire à la vitesse de (1). Or elle est terminée en moins de 3 heures. A ce moment, la concentration des ions I⁻ libérés par l'hydrolyse est encore pratiquement nulle.

L'hydrolyse n'est donc pour rien dans la réaction ou bien, si elle intervient, c'est selon un mécanisme différent du précédent et qui reste à déterminer;

4° On ne peut pas davantage considérer que la réaction est un échange de I⁻ et de NO₂⁻ entre l'ester et le sel d'argent selon l'équation



car elle n'est pas du 2° ordre et la lenteur de l'hydrolyse du nitrate d'éthyle ne permet pas d'expliquer la rapide acidification de la solution. Il y a donc formation directe d'acide et d'alcool et, par conséquent, les ions OH⁻ et H⁺ de l'eau participent au phénomène.

(1) A. TIAN et E. GAND, C. R., 1937, 204, 1811, et E. GAND, Ann. Fac. des Sc. de Marseille (2^e série), 1939, 12, 133. — (2) MOUREU, Notions de Chimie organique, 6^e édition, Gauthier-Villars, Paris, 1919, p. 183. — (3) E. GAND, Bull. Soc. Chim., 1943 (5^e série), 10, 465. — (4) BIRON, Chem. Central Blatt, 1901, 1, 365. — MULLER et SIGOT, Bull. Soc. Chim., 1924, 35, 684. — WIJS, Z. phys. chem., 1893, 12, 514. — KIRRMAN, Bull. Soc. Chim., 5^e série, 1934, 1, 247. — OLIVIER et BERGER, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 1922, 46, 637 et Bull. Soc. Chim., 1923, 34, 426. — KARLSSON, Z. anorg. chem., 1921, 119, 69, et Bull. Soc. Chim., 1921, 32, 1195. — AKERLOZ, Z. phys. chem., 1921, 98, 260 et Bull. Soc. Chim., 1922, 32, 630. — AKERLOZ, Meddel fr. K. Vetenskapsakademiens Nebelinstitut, 1922, 4, 40 et Bull. Soc. Chim., 1923, 34, 627.

N° 80. — Sur les γ -glycols acétyléniques (II). Hydratation du butinediol; par Noël LOZAC'H (1.2.44).

L'hydratation du butine diol et de son diacétate est étudiée dans diverses conditions. En plus de la réaction normale d'hydratation, nous avons de nouveau rencontré la formation d'acétate d'acylome éthylénique que nous avons déjà signalée dans un précédent mémoire. Nous avons obtenu plusieurs produits peu ou point décrits jusqu'ici.

1° *Hydratation en milieu aqueux.* — Les γ -glycols acétyléniques bisecondaires et bitertiaires en solution aqueuse et en présence de sulfate mercurique s'isomérisent en cétofuranes (1). Nous avons constaté que le butinediol se comporte tout autrement. Il ne se forme pas de dérivé cétofuranique, mais le glycol-cétone normalement attendu. Ce corps est assez fragile, et l'acide sulfurique provenant de l'hydrolyse du sel mercurique détermine une forte polymérisation. Ceci est sans doute dû à la formation transitoire de l'acylome éthylénique $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$, provenant de la déshydratation de la butanediol 1.4 one 2 résultant de l'hydratation.

2° *Hydratation en milieu acétique.* — Pour protéger les fonctions alcool, nous avons cherché à hydrater le diacétate de butinediol.

On chauffe à reflux pendant deux heures un mélange d'acide acétique (150 g), d'eau (50 g), d'acétate mercurique (10 g) et de diacétate de butinediol (50 g). Le mélange réactionnel est distillé, d'abord sous la pression ordinaire, pour éliminer l'acide acétique aqueux. On sépare ensuite la fraction qui distille entre 70° et 150° sous 14 mm. Le mercure entraîné est éliminé par filtration. On rectifie alors le filtrat, ce qui permet d'isoler deux fractions principales :

La première est de l'acétate de butène 3 ol 1 one 2, bouillant à 83° sous 14 mm (10 g).

La seconde est du diacétate de butanediol 1.4 one 2, bouillant à 143°-144° sous 14 mm (20 g).

Si l'on traite le butinediol par l'anhydride acétique en présence d'acétate mercurique, en plus des corps indiqués ci-dessus, on obtient aussi du diacétate de butinediol-1.4, bouillant à 126°-127° sous 14 mm.

Dans tous les cas il se forme une notable quantité de polymères.

Acétate de butène-3 ol-1 one-2.

L'étude de ce corps est assez délicate, car il se polymérise rapidement, ce qui n'est pas surprenant si l'on considère son analogie de formule avec l'acroléine. Son indice est :

$$n_D^{15} = 1,4455$$

Le platine d'Adams permet de fixer une molécule d'hydrogène, ce qui donne l'acétate de butanol-1 one-2. On a utilisé comme solvant l'acide acétique.

Acétate de butanol-1 one-2.

$$\text{Eb}_{14} = 79^\circ \quad n_D^{15} = 1,4212$$

Pour déterminer la constitution de ce corps, il fut saponifié, et la butanolone a été oxydée par le tétracétate de plomb en solution benzénique, selon la technique déjà décrite (2).

Il fut obtenu du formol, identifié par son précipité dimédonique fondant à 189° (3). Il n'a pas été observé de dépression du point de fusion par mélange avec un échantillon de référence de ce même composé dimédonique.

Ceci confirme l'existence du groupe $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CO}-$ dans la molécule initiale. Le formol provient du tronçon $\text{CH}_2\text{OH}-$. Au reste $-\text{CO}-\text{C}_2\text{H}_5$ doit correspondre de l'acide propionique, mais nous n'avons pu l'isoler, car il est souillé de plusieurs fois son poids d'acide acétique provenant du tétracétate, et nous ne disposions pas d'assez de produit pour réussir cette séparation assez laborieuse.

Diacétate de butanediol-1.4 one-2.

$$E = 143^\circ\text{-}144^\circ \text{ sous } 14 \text{ mm} \quad 126^\circ\text{-}128^\circ \text{ sous } 5 \text{ mm} \quad n_D^{15} = 1,4445$$

Ce diester fut saponifié par le méthylate de baryum cinquième normal, en excès (2 fois la quantité nécessaire). Une première fonction se saponifie très vite, pour ainsi dire instantanément à la température ordinaire. La seconde demande plus de temps :

Temps.....	5 minutes	15 minutes	2 heures	4 heures	20 heures
0/0 saponifié.....	64	72	80	84	96

Conclusion. — Le butinediol-1.4 et son diester acétique se comportent, quand on cherche à hydrater la triple liaison, tout autrement que leurs homologues supérieurs.

1° En milieu aqueux, il ne se forme pas de composé cétofuranique;

2° En milieu acétique, la formation d'acétate d'acyloïne éthylénique est relativement peu importante. Il se forme surtout le diacétate de butanediolone normalement attendu.

(1) DUPONT, *Ann. Chim.* (8), 1913, 30, 535. — (2) LOZAC'II, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1944, 11, 416 — (3) VORLANDER, *Z. Anal. Chem.*, 1929, 77, 247 et 324.

Laboratoire de Chimie de l'E. N. S., Paris.

N° 81. — L'électrochimie des sels complexes de carbénium. IV. Interprétation générale des transformations réversibles des colorants hydroxylés du triphénylméthane; par Paul RUMPF (15.2.44).

De même que l'apparition de la couleur est une conséquence du passage du carbone central à l'état ionogène tricoordiné, les virages sont liés aux changements de valence coordinative des oxygènes phénoliques. Un examen critique de cette hypothèse confirme qu'elle est susceptible de fournir une explication cohérente de l'ensemble des résultats de l'étude spectrographique des dérivés hydroxylés du triphénylméthane.

Grâce à l'emploi des sulfonephthaléines comme indicateurs d'acidité, nous disposons de quelques données numériques précises qui mettent en lumière la mésomérie des ions colorés et qui permettent de prévoir par le calcul l'effet de la dilution sur l'absorption des solutions aqueuses et alcooliques.

Diverses particularités du comportement électrochimique des triarylcannabinols hydroxylés en *para*, et notamment la coloration réversible de la phthaléine du phénol en milieu alcalin, doivent être attribuées aux actions intramoléculaires entre groupements ionisés et ionisables. L'étude et l'interprétation de ce phénomène fondamental indiquent une influence prépondérante de l'effet électromère.

Remarque sur les « anomalies de virage » des indicateurs, changements de coordinence par formation de complexes.

Avant d'aborder l'étude électrométrique et conductimétrique directe de dérivés hydroxylés du triphénylméthane, je chercherai surtout, dans cet exposé, à dégager la signification des résultats de travaux sur l'absorption de ces indicateurs colorés. Les importantes recherches expérimentales récemment effectuées par M^{me} Ramart-Lucas (1) sont particulièrement riches en précieux renseignements. Je me propose de montrer que des considérations électrochimiques coordonnent aisément les faits qui ont été découverts lors de la comparaison de multiples spectres visibles et ultraviolets: malgré leur complexité apparente, la plupart de ces faits ont été retrouvés par le calcul, à partir des valeurs des constantes de dissociation de la fonction carbinol et des groupements phénoliques, ce qui confirme le point de vue, déjà ancien, d'après lequel l'apparition de la couleur et les virages sont respectivement liés à l'ionisation du carbone central et à celles des fonctions phénol.

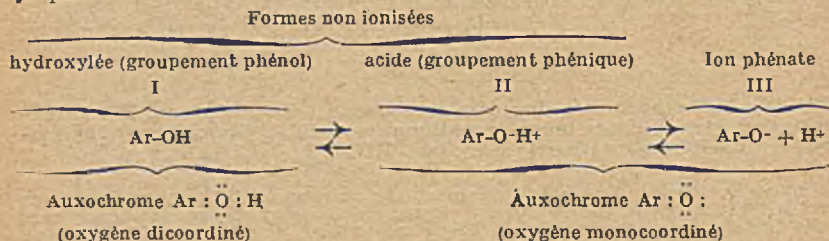
RÉPONSE A QUELQUES OBJECTIONS

Soulignons tout d'abord le peu de fondement des critiques adressées aux idées générales sur lesquelles repose cette application de la théorie électrochimique des sels complexes de carbénium.

1° La plupart des bases hydratées des colorants aminés (fuchsines, rhodamines, acridines...) sont susceptibles d'exister sous une forme qui possède exactement la même absorption que le sel (1, I, p. 868-869). — J'ai insisté sur ce point dans le mémoire précédent (2, III), à propos du chlorure de tri-biphényl-carbénium: l'existence d'une base forte, à la fois colorée et conductrice comme un sel d'acide fort, beaucoup plus soluble que le carbinol dans les solvants ionisants, a déjà été constatée en 1900 par Hantzsch et Osswald; elle constitue précisément une manifestation du parallélisme entre la couleur et l'état ionogène du carbone central. Il est incontestable que la rosaniline, le carbinol du violet cristallisé sont nettement colorés, dans l'eau ou dans l'alcool pur, lorsque la solution a atteint son état d'équilibre: cette observation prouve que l'isomère de valence à carbone central ionogène, dissocié en milieu neutre comme toute base forte, existe, pour ces colorants polyaminés, en proportion appréciable à côté de la forme incolore dont le carbone central est tétracoordiné. Dire que le pK_n observé pour la base du vert malachite est voisin de 7 revient à exprimer le fait qu'une solution aqueuse, très étendue et exactemen

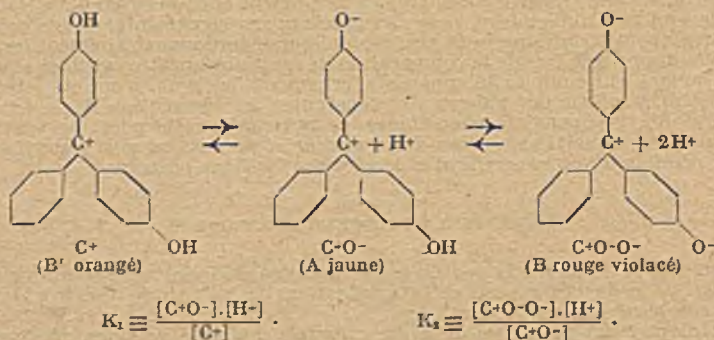
neutralisée, renferme à peu près autant de molécules de carbinol que d'ions carbénium résultant d'une ionisation pratiquement totale de l'électrolyte basique, véritable « sel de l'eau ».

2° Une étude de spectres de diffusion a permis d'observer, à l'état solide, souvent mélangées entre elles, les diverses formes colorées identifiées par leur spectre d'absorption dans les solutions de dérivés hydroxylés du triphénylcarbinol. — Ici non plus, nous n'aurons pas à revenir longuement sur les considérations développées à propos du tri-biphényl-carbinol (2, III). Comme dans le cas du carbone central des sels de carbénium, il y a seulement lieu d'insister sur la distinction fondamentale entre le passage de l'oxygène à l'état ionogène, qui confère le caractère salin à une molécule phénolique, et l'ionisation proprement dite, c'est-à-dire la dissociation électrolytique :



Le premier phénomène constitue, par rapport au second, une condition nécessaire mais non suffisante. C'est lui qui détermine le virage du colorant. On conçoit, en effet, que les spectres de vibration visibles et ultraviolets soient modifiés par cette isomérisation de valence, changement de répartition des densités électroniques et de mobilité des électrons dans le système mésomère global qui résulte de l'enchaînement continu du carbone central et de tous les atomes coordinativement désaturés des noyaux aromatiques et de leurs substituants.

Quant à l'influence de l'ionisation sur la couleur, elle tient simplement à ce que la dissociation électrolytique déplace les équilibres représentés ci-dessus, en faveur de l'auxochrome oxygène monocoordiné. Bien qu'indirecte, cette influence est le plus souvent prépondérante *en solution diluée*, comme dans le cas des carbinols aminés étudiés antérieurement. Rappelons que ce fait d'expérience s'interprète par une faible valeur de la constante (II)/(I), permettant de négliger la concentration de II à côté de celles de I et de III. Dans ces conditions, on peut écrire, pour les solutions de benaurine par exemple :



On connaît effectivement depuis longtemps (3) (4) (5) (6) trois formes colorées des *p-p'*-dihydroxytriphénylcarbinols (benaurine et dérivés), transformables réversiblement les unes dans les autres. Leurs conditions d'existence ont été déterminées avec un grand soin par M^{me} Ramart-Lucas (1). Dans un solvant donné, le pourcentage de chaque forme en équilibre est nettement fonction de l'activité des ions hydrogène; il varie un peu avec la température et avec la force ionique du milieu. Ces constatations suggèrent immédiatement que ce sont des phénomènes d'ionisation qui entraînent l'apparition des divers spectres. Il importe de souligner à ce propos les résultats parfaitement cohérents fournis par l'utilisation de ces composés, et notamment des sulfonephthaléines, comme indicateurs colorés de pH; ils illustrent, d'une manière éclatante, le bien-fondé de l'hypothèse électrochimique.

Nous discuterons plus loin les 2 valeurs numériques obtenues pour K_1 et K_2 .

constantes de dissociation des fonctions phénol, en prenant, comme pH de demi-ionisation, les milieux des virages du colorant employé comme indicateur en solution aqueuse diluée. Nous examinerons la signification de ces valeurs du point de vue de l'état réel des systèmes mésomères C^+O^- et $C^+O^-O^-$. Quelles que soient nos conclusions sur l'importance relative d'autres formules limites, les structures représentées ci-dessus devront être considérées comme primordiales, puisque c'est par leur intermédiaire que peuvent s'effectuer les transformations chimiques.

Tous les faits cités par M^{me} Ramart-Lucas s'expliquent sans peine si l'on assimile aux systèmes $C^+; C^+O^-$ et $C^+O^-O^-$ les formes désignées dans ses divers mémoires (1) par B', A et B. Ce résultat expérimental est indépendant de toute hypothèse préalable sur le mécanisme même de l'absorption lumineuse. En particulier, il ne contredit pas l'idée que les changements d'absorption sont peut-être liés à des modifications d'angles valenciels et même à des rapprochements ou écartements de noyaux, favorisés par des attractions ou répulsions entre groupements fonctionnels (7). On aurait affaire à des phénomènes analogues au redressement, dans un même plan, des 3 noyaux aromatiques d'un radical libre du carbone tricoordiné (voir 2, I). La mise en évidence de transformations lentes, nécessitant une certaine énergie d'activation, permettrait de trancher cette question par l'affirmative. Mais de telles modifications spatiales ne concernent qu'indirectement le phénomène électronique de l'absorption lumineuse. Et si elles interviennent, on est en droit d'affirmer qu'elles sont étroitement conditionnées par l'ionisation des groupements fonctionnels.

Il importe de souligner dès maintenant que les recherches spectrographiques n'ont pas toujours pu déceler les 3 formes colorées d'un même dérivé de la benzaurine. Pour la phtaléine du phénol par exemple, une lactone incolore remplace complètement la forme A qui apparaît généralement en milieu neutre; les raisons en ont été brièvement exposées dans un mémoire que j'ai publié au Bulletin en 1935 (8). Pour la tétrabromobenzaurine et pour l'ester éthylique de la tétrabromophénolphtaléine, dans l'eau ou dans l'alcool, on observe, en présence d'un acide fort, le carbinol incolore au lieu de B'. Notre interprétation rend encore compte de ce fait par l'influence de l'ionisation des fonctions phénol sur la basicité du carbone central, comme nous le verrons dans la suite de cet exposé.

Peut-on dire que « si l'on examine la formule de la benzaurine, on constate qu'elle ne laisse prévoir l'existence d'isomères d'aucune sorte » (9)? alors que le passage à l'état ionogène du carbone central, du carbone central et d'une fonction phénol du carbone central et de 2 fonctions phénol permettent précisément d'envisager, pour le *p-p'*-dihydroxytriphénylcarbinol et pour ses dérivés, 3 types d'isomères de valence colorés, en proportions variables avec chaque particularité de la structure moléculaire et avec le pouvoir ionisant du milieu, ses diverses propriétés électrochimiques, notamment son pH. Une quatrième forme S, jaune clair, a été observée par Schwarzenbach (10), dans l'acide sulfurique concentré. Schwarzenbach a montré qu'elle correspond à la formation d'un sel d'oxonium aux dépens d'un groupement phénolique de B'.

Pour un même dérivé, la coexistence des trois formes colorées B', A et B dans une solution aqueuse neutre paraît n'avoir jamais été observée: elle exigerait que les virages, par dissociation des fonctions phénol, s'effectuent tous deux au voisinage du pH 7. L'observation d'une telle coïncidence n'apporterait aucun argument contre les bases de l'interprétation électrochimique. Par contre, le fait que, pour un même composé dihydroxylé, on ne puisse mettre en évidence toutes les formes colorées et incolores, à un même pH arbitrairement choisi, prouve qu'on ne peut nier l'influence déterminante exercée par les phénomènes d'ionisation sur ces transformations réversibles.

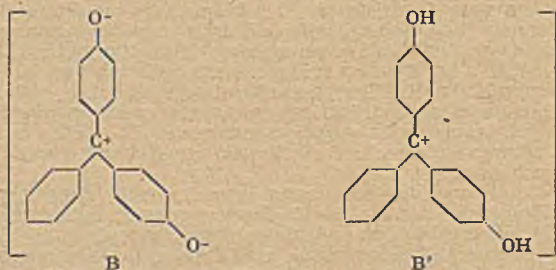
En outre, le triphénylcarbinol monohydroxylé en *para* et son produit de déshydratation, la fuchsonne, ne fournissent pas de spectres du type B: l'apparition de B est donc liée à l'existence de deux fonctions phénol et à leur double ionisation, puisqu'elle a lieu, à partir de A, lorsqu'on élève le pH. On n'a pu obtenir qu'une seule sorte d'ions colorés du triphénylcarbinol non substitué. Et de même, chaque fois que, par éthérisation, on supprime la possibilité du passage d'un oxygène phénolique des colorants à l'état ionogène, on diminue d'une unité le nombre des possibilités de métamorphoses: pas de véritable forme B, pour l'éther méthylique de la benzaurine et pour l'éther éthylique de la tétrabromobenzaurine (voir notamment 1, I, p. 878; I, III, p. 932); ni forme B, ni forme A, pour les *p*-méthoxy- et *pp'*-diméthoxy-triphényl-carbinol.

Telles sont, à vrai dire, les conclusions fondamentales qui se dégagent, une fois de plus, des récentes recherches sur l'absorption de dérivés hydroxylés du triphénylméthane. La constatation de ces faits m'avait conduit à jeter les bases d'une interprétation électrochimique des propriétés des phtaléines et des composés voisins (8). Cette interprétation s'est trouvée conforme aux idées de Wizinger. Elle ne s'oppose pas non plus à la forme donnée, aux conceptions de Baeyer, par

Acree (11) et par l'école américaine moderne d'après laquelle, dans le spectre B, l'oscillation ne concernerait pas un proton, mais le système électronique.

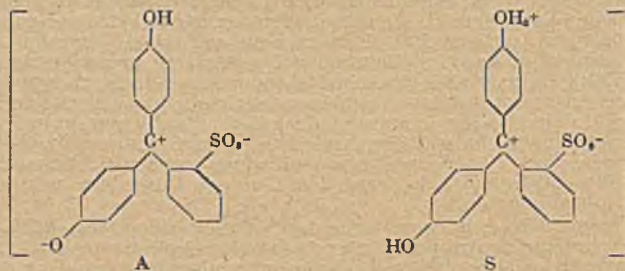
A l'état solide, si la molécule possède un groupement suffisamment électro-négatif, l'équilibre est déplacé, en faveur de la forme acide II, pour les hydroxyles phénoliques qui se trouvent situés dans le cristal à proximité de ce groupement (brome, radical SO_3^- ou $-\text{CO}_2-\text{C}_2\text{H}_5$). Il n'est donc pas invraisemblable d'observer, en l'absence d'ionisation proprement dite, le spectre B caractéristique des solutions alcalines.

D'autre part, dans une molécule amphotère aussi complexe que celle de la *p*-hydroxyfuchsonne, coexistent des groupements acides (capables de libérer un ion hydrogène) et des groupements basiques (pouvant capter cet ion). On peut donc envisager, fixé dans le réseau cristallin, le résultat de véritables phénomènes d'ionisation mutuelle, par transport d'un ion H^+ d'une molécule sur l'autre, avec formation d'agrégats neutres tels que :



D'où l'apparition des spectres de l'anion B et du cation B', à côté de celui du dipôle A. Des possibilités analogues sont offertes par la présence de molécules d'eau.

Le phénomène prend encore plus d'importance pour les sulfonephthaléines qui renferment un groupement ionogène supplémentaire :



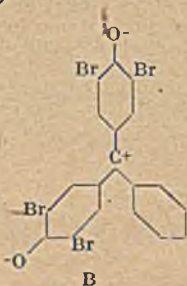
A une fonction oxonium telle que celle de S doivent correspondre une ou plusieurs bandes non identifiées en solution diluée, alcaline, neutre ou faiblement acide. Des bandes nouvelles ont été effectivement mises en évidence dans quelques spectres de diffusion (voir en particulier le cas de la thymolsulfonephthaléine I, V, p. 287).

Cette idée d'ionisation mutuelle en solution solide permet aussi de comprendre que des variations de couleur, observées pour les poudres cristallines en fonction des conditions de précipitation, ne seraient pas nécessairement dues à la présence d'impuretés. Une molécule amphotère en cours de transformation entre dans le réseau cristallin et se trouve figée dans son état actuel; sa charge résultante a peu de chances d'être nulle, lorsque la précipitation est rapide et a lieu loin du point isoélectrique. Elle attire alors vers elle des ions complexes de signe opposé qui assurent la neutralité électrique de l'agrégat solide, et le cristal se trouve constitué par un mélange de 2 formes au moins. Au contraire, si la précipitation est effectuée très lentement au point isoélectrique, le microcristal peut ne se former qu'à partir des particules qui présentent le minimum de solubilité, c'est-à-dire, le plus souvent, à partir des ions amphotères neutres : le spectre de diffusion présente un système de bandes unique, par exemple celui de A pour la benzaurine, de B' pour la phénol-sulfonephthaléine.

Les considérations précédentes montrent qu'il y a tout lieu de penser que des observations précises, effectuées sur les colorants solides, entreraient dans le cadre de notre interprétation aussi aisément que les résultats de l'étude en solution. On voit tout l'intérêt que présenterait un examen des spectres de diffusion

a) en fonction des propriétés diélectriques des cristaux,
 b) en fonction de la présence de traces d'impuretés (très importantes lorsqu'il y a plus grande partie de la substance se trouve à l'état de carbinol ou de lactone incolore), et surtout

c) dans leurs rapports avec l'histoire détaillée de la genèse cristalline.
 3° Parmi les arguments évoqués contre nos conclusions, le seul qui subsiste en dernier ressort est donc le suivant (1, I, p. 878) : *les solutions alcalines et les solutions neutres, aqueuses, de la tétrabromophénolsulfonephthaléine peuvent avoir les mêmes spectres; la tétrabromobenzaurine et l'ester de la tétrabromophénolphthaléine ont la même absorption dans l'alcool et dans HONa alcoolique, et enfin, les diverses variétés des substances étudiées peuvent aussi bien exister en milieu neutre qu'en présence d'acide.* Le fait que la tétrabromobenzaurine ait même absorption, dans la soude alcoolique et dans l'alcool légèrement étendu d'eau, signifie que, dans la solution alcoolique neutre, l'état d'ionisation est le même qu'en milieu alcalin. La seule forme colorée présente est donc l'anion C^+O^- .



Son existence, en solution hydroalcoolique pure, prouve que la seconde constante de dissociation phénolique est supérieure, dans ce milieu, à 10^{-7} et beaucoup plus forte que la constante correspondante de la benzaurine, ce qui n'a rien de particulièrement surprenant : les phénols dihalogénés en *ortho* sont des acides au moins 1.000 fois plus dissociés que les phénols non substitués de structure identique (12). Nous verrons même plus loin qu'à cause de l'effet électromère, cette constante de dissociation est supérieure à celle de l'acide acétique : une quantité appréciable de l'anion correspondant peut donc subsister en présence de traces d'acide faible. Dans l'alcool aqueux, l'existence de B, à l'exclusion de toute autre forme colorée, tient à ce que la dissociation des deux fonctions phénol augmente considérablement la basicité du carbone central et parvient à compenser l'affaiblissement dû à la présence des 4 bromes. Dans une solution neutre, c'est-à-dire de pH relativement élevé, A qui n'a qu'une seule fonction phénol ionisée, et B' qui n'en possède point, passent au contraire entièrement, en présence d'eau, à l'état de carbinols incolores. Mais un excès d'acide acétique ou de petites quantités d'un acide minéral complètement ionisé font apparaître immédiatement le spectre A : la coloration jaune de C^+O^- est stable en milieu nettement acide.

Comme dans l'acétone, dans l'alcool absolu (solvant moins ionisant que l'eau ou l'alcool dilué, mais où les phénomènes d'alcoolyse interviennent moins que l'hydrolyse dans un solvant aqueux) la coloration bleue n'est plus aussi pure : on observe un mélange des formes A et B, ce qui indique une dissociation incomplète du second groupement phénolique et une plus grande stabilité de A.

Michaelis et Mizutani (13) ont montré effectivement que la constante de dissociation d'une fonction phénol diminue progressivement, entre de larges limites, si on ajoute un alcool à la solution aqueuse. J'ai constaté, par ailleurs, au cours de l'étude électrométrique de colorants (14), que l'alcool augmente considérablement la basicité apparente d'un dérivé du triphénylcarbinol.

Même interprétation dans le cas de l'ester éthylique de la tétrabromophénolphthaléine.

Comme on pouvait s'y attendre, le phénomène n'est pas aussi net pour la tétrabromophénolsulfonephthaléine. Négligeons, en première approximation, l'influence électrochimique *intramoléculaire* du groupement sulfonique sur les fonctions phénol relativement éloignées. Le bleu de bromophénol doit, dans ces conditions, se comporter, en solution, comme un mélange d'une molécule de tétrabromobenzaurine et d'un équivalent d'acide fort. Les ions H^+ font reculer l'ionisation de C^+O^- qui ne subsiste qu'en solution aqueuse, à côté de C^+O^- ; et ce dernier n'est guère transformé en carbinol, conformément au fait bien connu que les colorants du triphénylméthane, sulfonés en *ortho*, acquièrent une grande résistance vis-à-vis de la décoloration par hydrolyse.

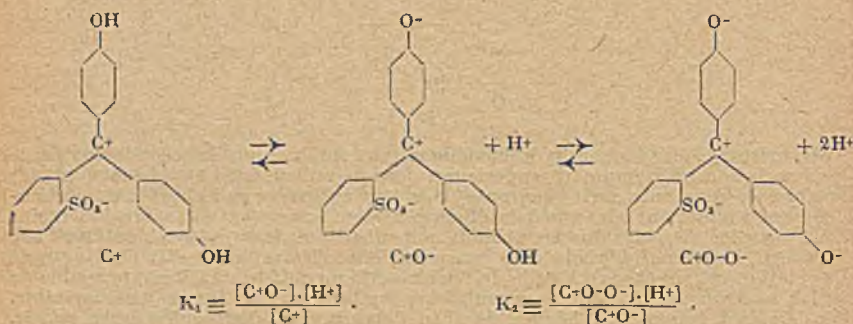
On voit que l'interprétation qualitative des faits observés ne présente pas de difficultés. J'ai cependant choisi à dessein quelques exemples qui étaient censés

constituer des écueils pour la théorie électrochimique. A fin de pouvoir rendre compte de l'influence de la dilution, nous allons maintenant examiner *quantitativement* un cas particulier, celui des sulfonephthaléines. Cette étude nous fournira d'importants renseignements sur la structure des ions colorés et sur le mécanisme de leurs transformations.

LES SULFONEPHTHALÉINES. TRANSPOSITION QUINONIQUE OU MÉSOMÉRIE?

Comme je l'ai fait remarquer en 1935 (8), le remplacement du carboxyle des phthaléines par un groupement sulfonique fortement acide ne permet plus l'existence exclusive de la forme lactonique. Même en solution aqueuse pure, apparaissent les ions amphotères colorés. De plus, en milieu alcalin, le groupement $-\text{SO}_3^-$, encombrant et toujours ionisé, écarte les ions hydroxyle, par répulsion électrostatique, et rend très difficile la formation d'une quatrième covalence du carbone central, en d'autres termes, l'apparition du carbinol non ionogène et incolore. Le cas étudié est donc particulièrement simple : dans l'échelle des pH usuels, on observe surtout les changements de couleur liés à l'ionisation des fonctions phénol, éventuellement accompagnée d'une mésomérie des ions complexes.

Conformément à cette interprétation, reprise en 1937 par Schwarzenbach, Brandenberger, Ott et Hagger (6), on a, pour la sulfonephthaléine du phénol, les équilibres suivants :



D'après les ouvrages classiques de Kolthoff et de Clark (20), les virages de cet indicateur ont lieu autour des pH 1,5 et 7,9. Donc $K_1 = 10^{-4,5}$ et $K_2 = 10^{-7,9}$.

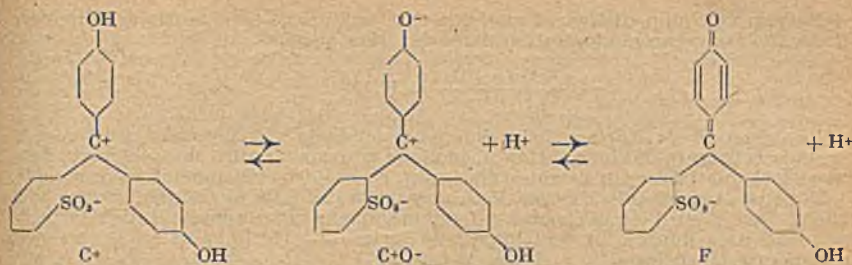
On voit immédiatement que K_1 est de beaucoup supérieur à K_2 et que leurs deux valeurs diffèrent considérablement de la constante de dissociation K du phénol non substitué : environ 10^{-10} , d'après Murray et Gordon (12). Soient :

$$10^{\text{D}_1} \equiv K_1/K = 10^{+8,5} \text{ et } 10^{\text{D}_2} \equiv K_2/K = 10^{2,1}$$

Cherchons tout d'abord la signification de D_1 . Il peut être dû, pour une très faible part seulement, au groupement sulfonique fixé sur un autre noyau. En effet, l'étude des acides aminosulfoniques (15) a montré que l'influence acidifiante de ce groupement non énolisable décroît très rapidement en fonction de la distance. La benzaurine non sulfonée possède d'ailleurs, elle aussi, une très grande première constante de dissociation. Comme, d'autre part, les triaryl-méthanés ou carbinols *p*-hydroxyliés ont des constantes de dissociation peu différentes de celle du phénol, nous voyons que l'origine principale de D_1 réside nécessairement dans l'ionisation du carbone central. S'agit-il d'un effet de champ F , répulsion purement électrostatique exercée par la charge positive du carbone central sur le proton du groupement acide phénique? Comme pour les diacides aliphatiques (16), on devrait avoir dans ce cas, en solution aqueuse : $\text{D}_1 = \frac{3,1 \cdot 10^{-8}}{r}$, r désignant la distance entre ce carbone et l'hydroxyle phénolique. Or, d'après les indications de l'ouvrage de Stuart (17), r est certainement supérieur ici à $4 \cdot 10^{-8}$ cm. On ne peut donc expliquer le facteur D_1 par l'effet de champ, ni *a fortiori* par un effet de polarités alternées, toujours faible.

Il ne reste, dans ces conditions, que deux interprétations plausibles : *transposition* ou *mésomérie*. Et, selon que nous adopterons l'une ou l'autre, 10^{D_1} nous apparaîtra sous l'aspect d'une constante d'équilibre ou d'un effet électromère.

L'idée d'une simple transposition quinonique, souvent admise, consiste à écrire les équilibres suivants :



et à poser :

$$K_1' \equiv \frac{[C^+O^-] \cdot [H^+]}{[C^+]} \neq K.$$

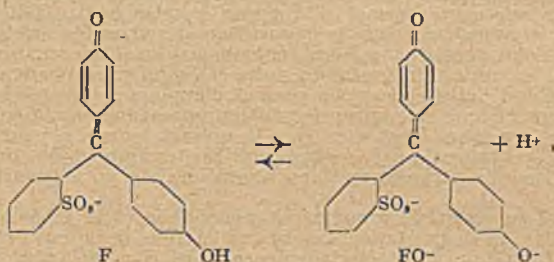
$$T_1 \equiv \frac{[F]}{[C^+O^-]} \neq 10^{D_1}.$$

On postule que la coloration jaune (spectre A) n'est pas celle de l'ion amphotère C^+O^- , mais celle d'une forme F dite quinonique, seule présente en quantité appréciable. Et on a bien, pour la constante de virage

$$\frac{[F] \cdot [H^+]}{[C^+]},$$

l'expression $K_1' \cdot T_1 = K \cdot 10^{D_1} = K_1$.

Dans ces conditions, on peut penser que K_1 représente la constante de l'équilibre :



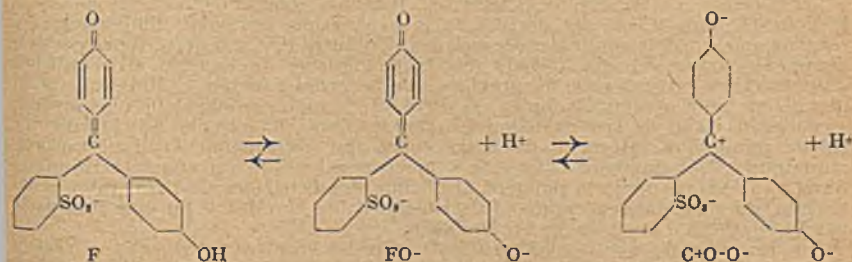
c'est-à-dire :

$$\frac{[FO^-] \cdot [H^+]}{[F]}$$

et que le spectre B est celui de FO^- .

Mais considérons 10^{D_1} . Ce rapport est certes plus petit que 10^{D_1} . Il dépasse cependant de beaucoup encore l'ordre de grandeur des effets A ou F imputables au groupement sulfonique, aux doubles liaisons et au carbonyle quinonique très éloigné : *B ne peut être identifié avec FO^- , si l'on se refuse à identifier A avec C^+O^- .*

Comme pour D_1 , cherchons à expliquer l'importance de l'exposant D_2 par une nouvelle isomérisation réversible. Une seconde transposition quinonique est irréalisable à partir de la forme F. Certains auteurs ont envisagé le phénomène inverse et ils écrivent :



en posant encore $K_2 \equiv K \cdot 10^{D_2} = K_1' \cdot T_1$. Comme précédemment :

$$K_1' \equiv \frac{[FO^-] \cdot [H^+]}{[F]} \neq K \quad \text{et} \quad T_2 \equiv \frac{[C^+O-O^-]}{[FO^-]} \neq 10^{D_2}$$

Mais on voit immédiatement que, dans ces conditions, pour le passage direct de C^+O^- à C^+O-O^- , simple ionisation d'une fonction phénol,

$$\frac{[C^+O-O^-] \cdot [H^+]}{[C^+O^-]} = K \cdot 10^{D_1 + D_2}$$

soit environ $10^{+0,6}$. Au lieu d'être inférieure ou égale à la première constante, la seconde constante de dissociation phénolique correspondrait à un électrolyte fort, aussi fort que beaucoup d'acides minéraux, ce qui est évidemment inconcevable.

Donc, si *A* représente la forme *F*, *B* ne peut être ni FO^- ni C^+O-O^- . On ne voit guère, dans l'esprit de la théorie quinonique, quelle autre représentation formelle pourrait être adoptée. Le seul moyen de sortir de cette impasse est de renoncer à expliquer *D*, en identifiant *A* avec la forme *F*.

Comme dans le cas des triarylcannabinols polyaminés (14), l'hypothèse quinonique primitive se montre incapable de rendre compte des valeurs trouvées pour toutes les constantes de dissociation des dérivés de la benzaurine. Mais, d'autre part, attribuer à *A* et *B* de véritables groupements phénate ionisés serait négliger complètement l'existence des facteurs $10^{0,1}$ et $10^{0,2}$. Et, s'il est certain que les structures poly-ioniques permettent seules d'expliquer le mécanisme des transformations réversibles entre *S*, *B'*, *A* et *B*, on ne peut nier que, du moins en ce qui concerne les formes *A* et la fuchsone, une coloration peu profonde, certaines analogies spectrales (9), quelques réactions chimiques et surtout la valeur du diamagnétisme moléculaire (18) sont autant d'arguments en faveur d'une structure du type *F*.

En définitive, l'ensemble des faits actuellement connus déborde les cadres rigides de nos représentations. Nous ne pouvons ni choisir, une fois pour toutes, un type de formules déterminé et rejeter l'autre, ni, comme nous venons de le montrer, accepter l'idée d'un équilibre chimique entre deux formes distinctes.

La notion de *mésomérie* permet d'échapper à cette contradiction. Rappelons qu'elle revient à admettre, pour la répartition des densités électroniques dans l'édifice moléculaire constitué par un enchaînement continu d'atomes coordinativement désaturés, un *état intermédiaire* entre ceux qui correspondent aux diverses formules plausibles. Cette conception permet d'expliquer les réactions chimiques en utilisant, dans chaque cas, la représentation opportune, considérée comme une *forme limite de transition*. C'est ainsi que le présent travail a pour but essentiel de montrer l'intérêt présenté par les structures limites ampholères, du point de vue de l'interprétation des transformations réversibles de la benzaurine et de ses dérivés.

Considérons à nouveau un groupement phénolique et le schéma représentatif de sa dissociation en deux étapes. Les deux électrons de la covalence O-H sont libérés par la formation d'une électrovalence, condition préalable à l'ionisation de l'hydrogène : ils peuvent désormais prendre part à des échanges intramoléculaires. Ces échanges subissent l'influence de la charge positive du carbone central dont l'attraction tend à diminuer le déséquilibre dans la répartition des densités d'électrons. Le retour vers la forme hydroxylée doit vaincre l'énergie mise en jeu par ce phénomène. Il exige donc une activité de l'ion hydrogène plus grande que celle qui entraîne le recul d'ionisation d'une fonction phénol normale. La seule origine possible du grand facteur $10^{0,1}$ est l'existence de cet effet électromère supplémentaire, qui vient s'ajouter à celui du noyau benzénique.

Pour la forme *A*, subsiste un déficit de densité électronique dans la région du carbone central. Écrire la formule quinonique *F* reviendrait à admettre son annulation complète. La mesure de $10^{0,2}$ indique au contraire qu'un effet électromère, atténué certes, mais encore considérable, agit sur l'ionisation de la seconde fonction phénol.

Les valeurs particulièrement élevées, trouvées expérimentalement pour D_1 et pour D_2 dans le cas des dérivés de la benzaurine, prouvent l'importance du réarrangement électronique *dans le sens* des structures *F*. Aussi, n'est-il pas particulièrement surprenant que l'étude du diamagnétisme de l'aurine ait confirmé, d'une manière satisfaisante, les prévisions de la formule fuchsone. Mais, si le point de vue que nous venons d'adopter est correct, une méthode physique plus sensible aux modifications de la répartition des charges dans la molécule doit fournir une valeur numérique intermédiaire entre celles qui correspondent aux structures quinonique *F* et dipolaire C^+O^- . C'est précisément ce qu'ont constaté Elliott et Acree (19) en mesurant le moment électrique des benzéines de l' α -naphtol et du thymol, en solution benzénique. Pris isolément, ce résultat a pu être interprété par l'hypothèse d'un mélange en équilibre.

On conçoit enfin que la couleur (c'est-à-dire les spectres de vibrations électroniques des sulfonephthaléines) soit profondément modifiée par le passage d'oxygènes phénoliques à l'état ionogène : le phénomène mis en évidence grâce à l'étude électrochimique agit autant sur la mobilité des électrons que sur leur répartition moyenne. Rappelons aussi, à ce propos, l'influence bathochrome exercée, sur la position du maximum d'absorption de la fuchsone, par un solvant de constante diélectrique

élevée qui favorise l'ionisation intramoléculaire en diminuant les attractions électrostatiques: l'état mésomère se rapproche de la forme limite dipolaire dans laquelle le caractère auxochrome de l'oxygène est accentué par la présence de 6 électrons disponibles au lieu de 4.

Ainsi, l'étude critique des constantes de dissociation de la phénolsulfonephtaléine corrobore les conclusions tirées d'autres recherches physicochimiques et permet de préciser la structure des ions colorés par la mise en évidence de leur mésomérie.

L'EFFET ÉLECTRONÈRE ET L'AUGMENTATION DE BASICITÉ DU CARBONE CENTRAL
PAR IONISATION DES FONCTIONS PHÉNOL.

Nous venons de voir que le passage successif des oxygènes phénoliques à l'état ionogène s'accompagne d'une mésomérie qui augmente la densité des électrons au voisinage du carbone central, qui, en d'autres termes, supprime graduellement les effets de la charge positive de cet atome. On conçoit que, pour les formes mésomères correspondant aux ions C^+O^- et C^+O-O^- , tout comme l'attraction de l'ion H^+ par l'oxygène d'un groupement phénate, l'attraction de l'ion HO^- par le carbénium ait à vaincre l'énergie mise en jeu dans ce phénomène électronique. L'ionisation de la base carbinol sera donc favorisée par celle d'une fonction phénol, au même titre que l'ionisation de cet hydroxyle phénolique l'est par le carbénium en *para*. On peut vérifier, par le calcul, l'égalité de ces effets réciproques.

Le groupement sulfonique des phénolsulfonephtaléines n'intervenant pas dans la démonstration, désignons par N, la molécule de *p-p'*-dihydroxytriphénylcarbinol (benzaurine). Soient K_{O^-} et K_{O-O^-} , les première et deuxième constantes de dissociation phénoliques du carbinol dihydroxylé, O^- et $O-O^-$ étant les anions mono- et divalent correspondants :

$$K_{O^-} \equiv \frac{[O^-].[H^+]}{[N]} \quad K_{O-O^-} \equiv \frac{[O-O^-].[H^+]}{[O^-]}$$

Soient de même respectivement :

$$K_{C^+} \equiv \frac{[C^+].[HO^-]}{[N]}, \quad K_{O-C^+} \equiv \frac{[O-C^+].[HO^-]}{[O^-]} \quad \text{et} \quad K_{O-O-C^+} \equiv \frac{[O-O-C^+].[HO^-]}{[O-O^-]}$$

les constantes de dissociation basiques des fonctions carbinol de N, O^- et $O-O^-$.

$$K_{C^+O^-} \equiv \frac{[C^+O^-].[H^+]}{[C^+]} \quad \text{et} \quad K_{C^+O-O^-} \equiv \frac{[C^+O-O^-].[H^+]}{[C^+O^-]}$$

seront enfin les première et deuxième constantes de dissociation phénoliques de l'ion carbénium (B'), c'est-à-dire les constantes de virages K_1 et K_2 .

Quel que soit l'ordre dans lequel les deux ionisations ont pu s'effectuer, $[O-C^+]$ et $[C^+O^-]$ représentent l'activité du même ion amphotère (forme A). Or

$$[O-C^+] = \frac{K_{O-C^+} \cdot [O^-]}{[HO^-]} = \frac{K_{O-C^+} \cdot K_{O^-} \cdot [N]}{[HO^-].[H^+]}; \quad [C^+O^-] = \frac{K_{C^+O^-} \cdot [C^+]}{[H^+]} = \frac{K_{C^+O^-} \cdot K_{C^+} \cdot [N]}{[H^+].[HO^-]}$$

Donc

$$\frac{K_{O-C^+}}{K_{C^+}} = \frac{K_{C^+O^-}}{K_{O^-}}$$

Soit 10^{Δ} , la valeur commune de ces deux rapports.

Pour l'activité de la forme B, on a de même les deux expressions :

$$[O-O-C^+] = \frac{K_{O-O-C^+} \cdot [O-O^-]}{[HO^-]} = \frac{K_{O-O-C^+} \cdot K_{O-O^-} \cdot [O^-]}{[HO^-].[H^+]}$$

$$\text{et} \quad [C^+O-O^-] = \frac{K_{C^+O-O^-} \cdot [C^+O^-]}{[H^+]} = \frac{K_{C^+O-O^-} \cdot K_{C^+O^-} \cdot [O^-]}{[H^+].[HO^-]}$$

$$\frac{K_{O-O-C^+}}{K_{O-O^-}} = \frac{K_{C^+O-O^-}}{K_{C^+O^-}} \quad \text{Soit } 10^{\Delta}$$

D'où la proposition fondamentale :

L'ionisation d'une fonction phénol multiplie la constante de dissociation de la fonction carbinol, c'est-à-dire la basicité du carbone central, par un facteur égal à celui par

lequel l'ionisation de la fonction carbinol multiplie la constante de dissociation acide de celle même fonction phénol.

L'étude de la phénolsulfonephtaléine nous a donné l'ordre de grandeur de ces facteurs 10^3 qui sont ici considérables, à cause de l'effet électromère : environ $10^{3.5}$ pour la première dissociation phénolique, $10^{2.4}$ pour la seconde. Nous comprenons maintenant pourquoi, malgré une augmentation progressive de l'acidité du milieu, l'équilibre entre l'ion coloré et le carbinol se déplace, par sauts brusques, en faveur de ce dernier, lorsqu'on passe de $C^+O^-O^-$ (forme B), à C^+O^- (forme A) et à C^+ (forme B'). Des mesures en cours permettront d'évaluer, en fonction de l'acidité et de la nature du solvant, le degré d'hydrolyse des formes colorées en carbinols correspondants, à partir de la basicité de l'une d'entre elles et des pH correspondant aux virages.

Le phénomène est commun à tous les dérivés de la benzaurine, mais plus ou moins apparent selon les valeurs relatives des pH autour desquels ont lieu les ionisations des divers groupements. Un cas particulièrement intéressant est celui de la phénolphthaléine : un énorme accroissement de basicité du carbone central résulte de l'ionisation des deux fonctions phénol; il bouleverse l'équilibre entre les isomères de valence, lactone incolore et carboxylate de carbénium coloré. Telle est la raison fondamentale du virage observé en milieu modérément alcalin (8).

La déshydratation du p-hydroxytriphenylcarbinol en fuchsone. — Reprenons les notations adoptées dans le paragraphe précédent. Il n'y a plus ici qu'une seule fonction phénol. L'équilibre, entre la fuchsone jaune et le carbinol phénolique incolore, peut s'écrire :

$$\frac{[O-C^+]}{[N]} = \frac{K_{O-C^+} \cdot K_{O^-}}{[H^+] \cdot [HO^-]} = \frac{K_{C^+} \cdot K_{O^-} \cdot 10^A}{10^{-14} \cdot [H_2O]}, \text{ à } 25^\circ.$$

Cette relation permet en particulier de calculer K_{C^+} à partir de la mesure directe de K_{O^-} et d'une détermination colorimétrique.

LES SULFONEPHTALÉINES. INFLUENCE DE LA DILUTION.

Pour calculer l'effet de la dilution sur l'absorption des solutions de colorants hydroxylés dans un liquide pur (eau ou alcool), il suffit d'explicitier les coefficients d'ionisation α et d'appliquer, aux équilibres de dissociation électrolytique, la loi d'action de masse écrite sous la forme de la loi de dilution d'Ostwald. Dans le cas des sulfonephthaléines, nous avons vu qu'on pouvait, en première approximation, négliger la concentration des formes incolores, carbinols et lactones. D'autre part, la composition du solide, introduit dans le solvant pur, répond à celle du dipôle neutre C^+ .

Considérons tout d'abord l'équilibre entre ce dipôle C^+ (spectre B') et l'anion C^+O^- (spectre A).

Soit

$$\alpha_1 = \frac{(C^+O^-)}{(C^+) + (C^+O^-)}.$$

En désignant par V l'inverse de la normalité, on a immédiatement :

$$\frac{\alpha_1^2}{(1 - \alpha_1)V} = K_1; \quad \alpha_1^2 + VK_1\alpha_1 - VK_1 = 0.$$

La seule racine positive est :

$$\alpha_1 = \frac{-VK_1 + \sqrt{V^2K_1^2 + 4VK_1}}{2}.$$

α_1 augmente avec V. D'où la règle absolument générale :

La dilution favorise la transformation de C^+ en C^+O^- ; elle tend à remplacer le spectre B' par le spectre A. C'est ce qu'ont montré par exemple les études spectrographiques des sulfonephthaléines du phénol, de l'o-crésol et du thymol en milieu alcoolique (1, I).

On a vu que, pour la sulfonephthaléine du phénol dans l'eau, $K_1 = 10^{-1.5}$.

$\alpha_1 = 1/2$, si $K_1V = 1/2$, c'est-à-dire ici pour V voisin de 15,8 litres. L'ionisation est pratiquement totale aux dilutions usuelles (V compris entre 2.000 et 50.000). On observe seulement le spectre A. Désignons en effet par β_1 , le coefficient de non-ionisation $1 - \alpha_1$ (proportionnel à la concentration de C^+). On a :

$$\frac{(1 - \beta_1)^2}{\beta_1 V} = K_1 \quad \text{et,}$$

comme β_1 est très petit, nous avons le droit d'écrire : $\beta_1 \approx \frac{1}{K_1 V}$, ce qui montre immédiatement que le pourcentage de molécules neutres varie de 1,5 0/0 pour $V = 2.000$, à 0,06 0/0 pour $V = 50.000$.

Dans l'alcool, par analogie avec la dissociation d'une fonction phénol ordinaire, on pouvait prévoir que la constante d'équilibre K'_1 serait de 50 à 500 fois plus faible que K_1 (13). D'où l'apparition de B', effectivement observée aux dilutions moyennes.

Considérons maintenant l'équilibre entre, d'une part, l'anion monovalent C^+O^- et l'ion H^+ qui résulte de sa formation aux dépens du dipôle neutre et, d'autre part, l'anion divalent C^+O-O^- et les 2 ions H^+ libérés. Soit :

$$\alpha_1 = (C^+O-O^-)[(C^+) + (C^+O^-) + (C^+O-O^-)].$$

K_1 , étant toujours beaucoup plus petit que K_2 , nous pouvons négliger (C^+) dans les milieux où se produit l'ionisation de C^+O^- en C^+O-O^- et poser :

$$\alpha_1 \approx \frac{(C^+O-O^-)}{(C^+O^-) + (C^+O-O^-)}$$

(de même que nous avons considéré (C^+O-O^-) comme négligeable lors de l'ionisation de la première fonction phénolique).

On a donc :

$$\frac{\alpha_1(1 + \alpha_1)}{(1 - \alpha_1)V} = K_2,$$

car $(H^+) = 1/V$ (première ionisation, supposée totale) + α_1/V (deuxième ionisation, partielle). D'où :

$$\alpha_1^2 + (1 + K_2V)\alpha_1 - K_2V = 0$$

$$\alpha_1 = \frac{-1 - K_2V + \sqrt{(1 + K_2V)^2 + 4K_2V}}{2}$$

Par conséquent, $\alpha_1 = 1/2$ si $K_2V = 3/2$. Et, comme α_1 , α_2 augmente toujours avec V : la dilution favorise l'apparition du spectre B aux dépens du spectre A.

Pour la phénolsulfonephthaléine, $K_2 = 10^{-7.0}$ et α_1 serait égal à $1/2$ pour $V = (3/2) \cdot 10^{+7.9}$ soit environ 100 millions de litres (si l'on pouvait négliger la dissociation du solvant, qui, en réalité, s'oppose à celle de l'acide faible, par effet tampon, autour du pH 7). Pour les concentrations indiquées ci-dessus, de beaucoup supérieures, cet effet ne joue pas; α_1 , très petit, est approximativement égal à K_2V . Dans l'eau, à la dilution N/50.000, $\alpha_1 \approx 10^{-7.9} \cdot 10^{+1.7} = 10^{-3.2}$ soit environ 1/1.600. On observe le spectre A pratiquement pur. Il en est de même a fortiori en solution aqueuse moins étendue ou dans l'alcool.

Mais, comme nous l'avons déjà signalé et expliqué, dans le cas de la tétrabromo-phénolsulfonephthaléine, la constante K_2 est beaucoup plus élevée, de l'ordre de $10^{-1.1}$ (d'après Clark). Donc $\alpha_1 = 1/2$ si $V = 20.000$ environ, dilution intermédiaire entre celles qui ont été utilisées au cours de l'étude spectrographique (1, I). D'où la coexistence des deux spectres A et B de C^+O^- et C^+O-O^- . Cette influence acidifiante des quatre bromes est compensée, dans l'alcool, par l'affaiblissement de la fonction phénolique, dû au solvant : plus de spectre B.

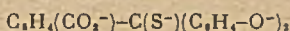
L'exemple de la dibromothymolsulfonephthaléine montre que deux bromes ne suffisent pas, dans ce cas, pour entraîner l'apparition de B, même en solution aqueuse. Toujours d'après Clark, $K_2 = 10^{-7.0}$. A la plus forte dilution étudiée, $V = 50.000$, α_1 atteint à peine 1/200 et le spectre B n'a pu être observé.

Ainsi, la détermination des pH qui correspondent aux milieux des virages des colorants, en solutions tampon, fournit aisément K_1 et K_2 . A partir de ces seules constantes, la théorie électrochimique permet de retrouver les résultats obtenus au cours des recherches spectrographiques. J'ai l'intention d'effectuer une étude analogue sur la benzaurine et ses dérivés non sulfonés : il n'est plus possible, dans ce cas, de négliger les formes carbinol et on doit aussi tenir compte du fait que la molécule neutre n'est pas C^+ (spectre B'), mais C^+O^- (spectre A).

REMARQUE

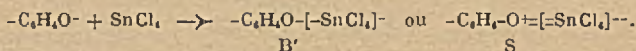
Dans tout ce qui précède, nous avons examiné les transformations réversibles dues au proton H^+ et à l'ion antagoniste HO^- . Mais, comme dans le cas des carbinols non substitués ou aminés, étudié antérieurement (2, III), un déplacement d'équilibre vers les formes incolores peut être accentué par des ions de caractère faiblement électronégatif, autres que l'hydroxyle : $C_6H_5-O^-$, $(SO_3)^- \dots$

Lewis (21) a attiré l'attention sur l'exemple suivant: en milieu alcalin, mais à des pH nettement moins élevés que ceux où l'on constate la formation de l'anion $C_6H_4(CO_2^-)C(OH)(C_6H_4-O^-)$, la phtaléine du phénol est décolorée par les sulfures, tout comme la fuchsine l'est en milieu acide par les cyanures ou les bisulfites. L'ion S^{2-} « fausse » ainsi le virage de la phtaléine, parce qu'il s'unit au carbone central par une covalence, pour donner le complexe tétracoordiné:



dépourvu d'absorption sélective dans le visible.

De même, l'ion H^+ peut être remplacé, dans son action sur les groupements phénate, par un autre accepteur d'électrons, par exemple par une molécule capable d'immobiliser 2 électrons par covalence, en s'unissant à l'oxygène de l'anion qui devient di- ou tricoordiné. C'est le virage de la fuchsone, observé par Meyer (22): sous l'influence de certains chlorures métalliques anhydres, le spectre A est remplacé par B'. D'après cet auteur, le tétrachlorure d'étain agit comme l'acide sulfurique concentré, c'est-à-dire comme une forte acidité:



En l'absence de toute intervention d'une molécule étrangère, il n'est pas vraisemblable que, dans un milieu de faible pouvoir ionisant ou à l'état solide, plusieurs molécules d'une forme A s'unissent par un mécanisme analogue, pour donner un polymère du type $Ar_2-C^+-C_6H_4-[O-C(Ar_1)-C_6H_4-O^-]_n-O^-$, la première virant du jaune (A) à l'orangé (B'), les autres étant décolorées.

Ainsi s'expliquent quelques « anomalies de virage » d'indicateurs colorés. Ces exemples montrent aussi qu'on ne saurait considérer comme *exclusive* l'influence prépondérante du pH sur les équilibres entre les diverses formes des dérivés hydroxylés du triphénylméthane.

- (1) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1941, 8, 865-882 (I); *Ibid.*, 882-891 (II); *Ibid.*, 1942, 9, 928-936 (III); *Ibid.*, 1943, 10, 279-282 (IV); 282-290 (V); 290-299 (VI). — (2) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.*, (5) 1944, 11, 284-288 (I); *Ibid.*, 293-299 (II); *Ibid.*, 422-428 (III). — (3) O. DOEBNER, *Ber.*, 1879, 12, 1462-1464. — (4) A. BAEYER, *Ann. Chem.*, 1907, 354, 163-166. — (5) R. MEYER et O. FISCHER, *Ber.*, 1913, 46, 70-84. — (6) G. SCHWARZENBACH, M. BRANDENBERGER, G. H. OTT et O. HAGGER, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 490-498. — (7) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *C. R. Paris*, 1939, 208, 1312-1314. — (8) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, 2, 882-894. — (9) M^{me} P. RAMART-LUCAS, *C. R. Paris*, 1943, 217, 24-26; 114-116. — (10) G. SCHWARZENBACH et G. H. OTT, *Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 632; *Z. Elektrochem.*, 1941, 47, 40-52. — (11) S. F. ACREE, *Amer. Chem. J.*, 1908, 39, 528-544. — (12) J. W. MURRAY et N. E. GORDON, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 110-111; G. M. BENNETT, G. L. BROOKS et S. GLASSTONE, *J. Chem. Soc.*, 1935, 138, 1821-1826. — (13) L. MICHAELIS et M. MIZUTANI, *Biochem. Z.*, 1924, 147, 7-21; M. MIZUTANI, *Z. phys. Chem.*, 1925, 118, 327-341. — (14) P. RUMPF, *Ann. Chim.* (11), 1935, 3, 410. — (15) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1938, 5, 871-888. — (16) N. BJERRUM, *Z. phys. Chem.*, 1923, 106, 238. — (17) H. A. STUART, *Molekülstruktur*, Berlin, 1934. — (18) P. PASCAL, *Bull. Soc. Chim.*, 1911, 9, 868-873. — (19) M. A. ELLIOTT et S. F. ACREE, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, 1939, 23, 675-681. — (20) W. M. CLARK, *The determination of hydrogen ion*. Londres, 1928; J. M. KOLTHOFF, *Saure-Basen-Indikatoren*, Berlin, 1932. — (21) G. N. LEWIS, *J. Franklin Inst.*, 1938, 226, 293-313. — (22) K. H. MEYER, *Ber.*, 1908, 41, 2575.

(Institut de Chimie de Paris.)

N° 82. — Les hydrures de l'acide abiétique; par René LOMBARD (7.12.43).

Dans une précédente communication (1) j'ai exposé quelques résultats relatifs à l'acide abiétique $C_{20}H_{30}O_2$ (I); j'ai notamment indiqué la préparation d'un acide déhydroabiétique $C_{20}H_{28}O_2$ (V) ($[\alpha]_D^{20} = +62^\circ$) dont j'ai démontré la nature partiellement aromatique, et d'un acide dihydroabiétique $C_{20}H_{32}O_2$ ($[\alpha]_D^{20} = +124^\circ$) que j'ai dénommé par la suite β -dihydroabiétique (III). Dans ma thèse (2) j'ai décrit un certain nombre d'hydrures de l'acide abiétique, notamment un acide α -dihydroabiétique lévogyre, un acide β -dihydroabiétique dextrogyre et un acide α -tétrahydroabiétique dextrogyre. Poursuivant l'étude de l'hydrogénation de l'acide abiétique, j'ai obtenu une série de résultats cohérents qui me permettent de présenter maintenant un exposé d'ensemble de cette question.

L'acide abiétique est un corps non saturé; le nombre de ses doubles liaisons a fait, au début du siècle, l'objet de nombreuses discussions; le problème a été résolu par Lévy (3) qui réussit à préparer un dibromhydrate et un acide tétrahydroxyabiétique, montrant ainsi l'existence de deux doubles liaisons. L'hydrogénation de l'acide abiétique n'a jamais fait l'objet d'études systématiques et la littérature comporte peu de travaux sur cette question: Tschugaeff et Tebaru (4) opérant dans l'éther en présence de noir de platine ont décrit un acide dihydroabiétique

peu soluble ($F = 240^\circ$) qui me paraît être une impureté: les constantes indiquées sont en effet celles de l'acide dihydro-dextropimarique. Ruzicka et Meyer (5) ont préparé un acide dihydroabiétique ($[\alpha_D] = -12^\circ$; $F = 167^\circ-168^\circ$) en effectuant l'hydrogénation dans l'alcool en présence de noir de platine; en opérant à 80° dans l'acide acétique, ils ont obtenu péniblement un acide tétrahydroabiétique ($[\alpha_D] = +10^\circ$; $F = 158^\circ$ à 165°).

L'acide abiétique dont parlaient ces différents auteurs n'était d'ailleurs pas pur, et leurs travaux ne peuvent être retenus qu'à titre d'indication. Une étude systématique de l'hydrogénation de l'acide abiétique m'a donc paru s'imposer: je l'ai entreprise avec un acide abiétique bien défini ($[\alpha] = -100^\circ$); je me suis placé dans des conditions variées: gamme de températures allant de 10° à 250° , et de pressions allant de 1 à 250 kg; naturellement, au-dessus de 60° et de 1 kg, j'opérais dans un autoclave à agitation. J'ai essayé les catalyseurs suivants: platine (platine d'Adams), palladium (charbon palladié), nickel (nickel Raney); l'acide acétique, l'alcool absolu, l'oxyde d'éthyle, l'oxyde d'isopropyle, l'acétate d'éthyle ont été employés comme solvants; j'ai également opéré avec l'acide abiétique fondu. J'ai examiné aussi l'hydrogénation de l'acide abiétique à l'état de savon alcalin: difficile à la pression ordinaire, celle-ci peut être effectuée commodément sous pression avec les catalyseurs indiqués; Brus étudiant ce point (6), je n'ai pas poursuivi dans ce sens.

Les résultats ont été différents suivant le catalyseur, son activité, la température, la pression, le solvant, la concentration; l'hydrogénation se fait beaucoup mieux avec des solutions diluées; les concentrations utilisées ont été comprises entre 10 0/0 (solutions diluées) et 50 0/0 (solutions concentrées).

I. — Hydrogénation en présence de platine d'Adams (0,5 g de catalyseur pour 30 g d'acide abiétique).

L'acide abiétique doit être soigneusement purifié, en particulier exempt d'acide chlorhydrique et de produits d'oxydations, ces derniers ralentissant l'activité du catalyseur. L'emploi de hautes pressions ne modifie pas le résultat obtenu, mais permet une réaction plus rapide, surtout lorsqu'il s'agit d'hydrogéner le savon alcalin; nous verrons qu'avec d'autres catalyseurs, l'influence de la pression est plus sensible; l'hydrogénation est toujours assez lente, demandant généralement plusieurs heures.

L'hydrogénation de l'acide fondu donne des résultats médiocres (fixation insignifiante); l'hydrogénation doit donc obligatoirement être faite dans un solvant: il convient de faire une place spéciale à l'acide acétique qui permet de fixer $2H$, à la pression ordinaire, en solution diluée; en général il faut opérer à 60° , mais, dans certains cas, j'ai pu opérer à 15° ; le produit obtenu a un pouvoir rotatoire de $+20^\circ$, fond à 150° , ne donne pas d'ester méthylique cristallisé; je ne saurais dire s'il s'agit d'un produit défini ou d'un mélange. Avec les autres solvants j'ai pu fixer H , à la température ordinaire (parfois avec le concours d'un chauffage modéré à 60°); le produit obtenu a un pouvoir rotatoire variant de -30° à -50° ; il contient parfois encore un peu d'acide abiétique que l'on peut éliminer par traitement par l'anhydride maléique à 150° , puis recristallisation dans l'alcool, solvant dans lequel l'acide malé-abiétique est très soluble; avec l'alcool absolu, l'hydrogénation est particulièrement sélective et conduit du premier coup à un produit pur; les pouvoirs rotatoires observés en faisant recristalliser un tel produit ont été:

— 30° — 28° — 27° — 27°

Le produit chauffé avec de l'anhydride maléique a généralement subi une légère modification (dont la raison sera expliquée plus loin) et donne un produit de pouvoir rotatoire -10° ; en faisant recristalliser un tel produit, les pouvoirs rotatoires observés ont été les suivants:

— 8° — 16° — 20° — 24° — 25° — 26° — 26°

Les deux séries de cristallisations indiquées conduisent donc au même corps, l'acide α -dihydroabiétique, cristallisé en petits prismes:

$[\alpha] = -26^\circ$ $[\alpha_D] = -31^\circ$ $F = 166^\circ$.

Il ne donne pas d'ester méthylique cristallisé, ne donne que très faiblement la réaction de Libermann (différence avec l'acide abiétique).

Analyse:

Calculé pour $C_{10}H_{18}O_2$	C 78,94	H 10,52
Trouvé	C 78,65	H 10,24

Acidimétrie :

Équivalent d'alcali calculé pour $C_{20}H_{32}O_2$: 304 Trouvé 303.

Dans le cas où le catalyseur est peu actif, il faut élever la température pour effectuer l'hydrogénation; les produits d'hydrogénation semblent alors différents: c'est ainsi que le produit obtenu dans les éther-oxydes à 160° a un pouvoir rotatoire sensiblement nul (-4° à $+5^\circ$); c'est visiblement un mélange complexe, complexité révélée par une dispersion rotatoire anormale; le produit obtenu dans l'acétate d'éthyle à 250° a un pouvoir rotatoire de $+93^\circ$; quelques cristallisations amènent son pouvoir rotatoire à la valeur fixe de $+124^\circ$; il s'agit de l'acide β -dihydroabiétique, identique à celui que j'avais décrit dans ma précédente communication; ce corps cristallise en tablettes carrées, ayant un angle tronqué; ces tablettes se réduisent parfois à un triangle isocèle :

$$[\alpha] = +125^\circ \quad [\alpha_D] = +144^\circ \quad F = 177^\circ.$$

Ce corps ne donne pas d'ester méthylique cristallisé, ne donne que très faiblement la réaction de Libermann.

Analyse :

Calculé pour $C_{20}H_{32}O_2$:	C 78,94	H 10,52
Trouvé	C 78,79	H 10,93

Acidimétrie :

Équivalent d'alcali calculé pour $C_{20}H_{32}O_2$: 304 Trouvé 304.

L'hydrogénation en présence de platine d'Adams permet donc de fixer deux molécules d'hydrogène par molécule d'acide abiétique, en opérant dans l'acide acétique, et une molécule avec les autres solvants; d'ailleurs, dans le cas où le solvant employé est l'acide acétique, l'hydrogénation se fait en deux temps; l'hydrogénation se ralentit après fixation de la première molécule d'hydrogène; en arrêtant l'hydrogénation à ce stade, on obtient un acide dihydroabiétique. Suivant les conditions expérimentales, j'ai obtenu un gramme d'acides dihydroabiétiques dont les pouvoirs rotatoires sont compris entre -27° et $+125^\circ$; il était naturel de penser que ces produits divers sont des mélanges des formes extrêmes α et β -dihydroabiétiques; j'ai pu vérifier cette hypothèse en appliquant la méthode d'analyse polarimétrique de Darmois; le détail des mesures et des calculs se trouve dans ma thèse (7).

II. — *Hydrogénation en présence de charbon palladié*

(0,5 g de catalyseur à 10 0/0 de palladium pour 30 g d'acide abiétique).

En ce qui concerne la pureté de l'acide abiétique, il faut prendre les mêmes précautions que dans le cas du platine.

Avec l'acide abiétique fondu, sous 200 kg, l'hydrogénation a lieu dès la température de fusion; elle procède avec une grande vitesse (1/2 heure) et s'arrête avec une netteté remarquable après la fixation de H_2 ; elle conduit à un produit brut fortement dextrogyre ($+50^\circ$ à $+95^\circ$ suivant les conditions expérimentales) qui donne, après quelques cristallisations telles que celles de la série suivante: $+75^\circ + 90^\circ + 102^\circ + 110^\circ + 114^\circ + 120^\circ + 121^\circ + 121^\circ$ un produit de constantes:

$$[\alpha] = +123^\circ \quad F = 175^\circ$$

qui n'est autre que l'acide β -dihydroabiétique. Le produit brut de l'hydrogénation, de pouvoir rotatoire $+50^\circ$, étudié par la méthode de Darmois, apparaît comme étant un mélange des acides α et β -dihydroabiétiques.

L'influence de la pression est extrêmement nette: chauffé à 270° dans une atmosphère d'hydrogène, à la pression ordinaire, en présence de charbon palladié, loin de s'hydrogéner l'acide abiétique perd au contraire une molécule d'hydrogène en donnant l'acide déhydroabiétique (V); l'hydrogénation n'a lieu que si la pression dépasse 100 kg.

Le comportement de l'acide abiétique en présence de charbon palladié présente d'ailleurs d'autres particularités intéressantes; par exemple, Fleck et Palkin (8) ont constaté, en traitant l'acide abiétique par le charbon palladié à la pression ordinaire, à 240° , qu'il se transforme en un mélange d'acide déhydroabiétique et d'acide dihydroabiétique; ils ont pu retirer de ce mélange un acide dihydroabiétique, de pouvoir rotatoire $+108^\circ$, visiblement identique à mon acide β -dihydroabiétique.

Je crois bon de signaler que l'acide β -dihydroabiétique peut être obtenu commodément en hydrogénant la colophane ou le galipot provenant de gemme de pin

d'Alep, à l'état fondu; dans les mêmes conditions, la colophane de pin maritime donne un produit hydrogéné d'où j'ai pu retirer l'acide dihydrodextropimarique ($F. = 240^\circ$) très peu soluble dans l'alcool.

En présence de solvants, l'influence de la pression est également très nette: à la pression ordinaire, j'ai obtenu des acides dihydroabiétiques (-27° à $+25^\circ$) mélanges des acides α et β -dihydroabiétiques; sous pression, l'hydrogénation va plus loin; dans les éther-oxydes, j'ai pu fixer $2H_2$; le produit obtenu est dextrogyre ($[\alpha]_D = +75^\circ F = 144^\circ$) mais je ne puis affirmer que ce soit un produit défini; d'ailleurs il est très difficile à purifier, car il contient toujours un peu d'acide dihydroabiétique; comme ce dernier est moins soluble que l'acide tétrahydroabiétique, il ne s'élimine pas par cristallisation.

III. — Hydrogénation en présence de nickel Raney (1,5 g de catalyseur pour 30 g d'acide abiétique).

Il est possible d'hydrogéner sous pression l'acide fondu; il faut opérer à une température assez élevée, de l'ordre de 250° ; la quantité d'hydrogène fixée est $2H_2$, ou même un peu plus; le produit obtenu est une huile qui cristallise très mal, d'où je n'ai pu qu'à grand peine retirer, avec un rendement très faible, une portion cristallisée de pouvoir rotatoire $+47^\circ$; je n'ai pas eu plus de succès en hydrogénant l'abiétate acide de soude, fondu, ou l'abiétate de méthyle; dans ce dernier cas, je n'ai pu faire cristalliser le produit de l'hydrogénation, même après saponification.

Les résultats sont nettement meilleurs en utilisant un solvant: à la pression ordinaire, l'acide abiétique fixe mal l'hydrogène; cependant, avec un catalyseur fraîchement préparé et très actif, il m'a été possible de fixer une molécule d'hydrogène par molécule d'acide abiétique; dans les cas moins favorables, il faut opérer sous pression; l'acide abiétique fixe une molécule d'hydrogène vers 130° dans l'alcool et deux molécules vers 180° , dans l'éther.

Dans ce dernier cas (fixation de $2H_2$), le solvant employé étant l'éther, j'obtiens un produit dextrogyre, cristallisé en aiguilles, dont le pouvoir rotatoire ne variait pas sensiblement après recristallisation, auquel j'ai donné le nom d'acide α -tétrahydroabiétique; ses constantes sont:

$$[\alpha]_D = +17^\circ \quad [\alpha]_T = +21^\circ \quad F = 151^\circ.$$

Il donne avec un excellent rendement un ester méthylique cristallisé,

$$[\alpha]_D = +18,5 \quad [\alpha]_T = +21^\circ \quad F = 95^\circ$$

d'où il est possible de régénérer l'acide tétrahydroabiétique très pur; l'acide ainsi purifié ne donne pas de lactone sous l'action de l'acide sulfurique, ce qui le distingue des acides dihydroabiétiques (voir plus bas) et ne donne pas la réaction de Libermann.

Analyse (l'analyse a été faite sur l'ester méthylique):

Calculé pour $C_{11}H_{18}O_2$:	C 78,75	H 11,20
Trouvé	C 78,41	H 11,37

Acidimétrie:

Équivalent d'alcali calculé pour $C_{11}H_{18}O_2$: 306 Trouvé 302.

En opérant dans l'alcool vers 130° , sous pression (ou exceptionnellement à plus basse température, sans pression avec un catalyseur très actif), j'ai fixé une molécule d'hydrogène par molécule d'acide abiétique, obtenant ainsi l'acide α -dihydroabiétique précédemment décrit presque pur: c'est évidemment la façon la plus commode de le préparer.

La présence d'alumine dans le nickel Raney donne des résinates poisseux très gênants, et il y a intérêt à les éviter. Jusqu'à 200° , l'hydrogénation donne des produits cristallisables, mais au-dessus, elle conduit à une résine fluide incristallisable, dont l'équivalent d'alcali a atteint 800 dans l'un de mes essais: il s'est formé des carbures provenant de la décarboxylation de l'acide abiétique; le gaz carbonique libéré a été réduit par l'hydrogène en méthane, ce qui explique son absence dans l'atmosphère de la bombe, et la consommation d'hydrogène supérieure à la théorie; c'est d'ailleurs un fait connu que les métaux catalysent la décarboxylation des acides résiniques. Il est possible qu'il se soit également formé des alcools résiniques.

Divers auteurs ont signalé que des acides dihydroabiétiques, d'ailleurs mal définis, se transforment sous l'action de l'acide sulfurique en une lactone isomère $C_{11}H_{18}O_2$, fondant à 130° (9). Disposant pour la première fois d'acides dihydroabiétiques bien définis, j'ai pensé qu'il serait intéressant d'étudier leur lactonisation;

m'inspirant des méthodes décrites, je dissolvais à la température ordinaire 10 g d'acide dihydroabiétique dans 50 cm³ d'acide sulfurique à 66° Bé, versais immédiatement la masse fluide dans la glace, dissolvais dans l'éther la résine ainsi précipitée; après lavage à l'eau, puis à la potasse 0,25 N, je chassais l'éther, puis faisais cristalliser le produit dans l'alcool.

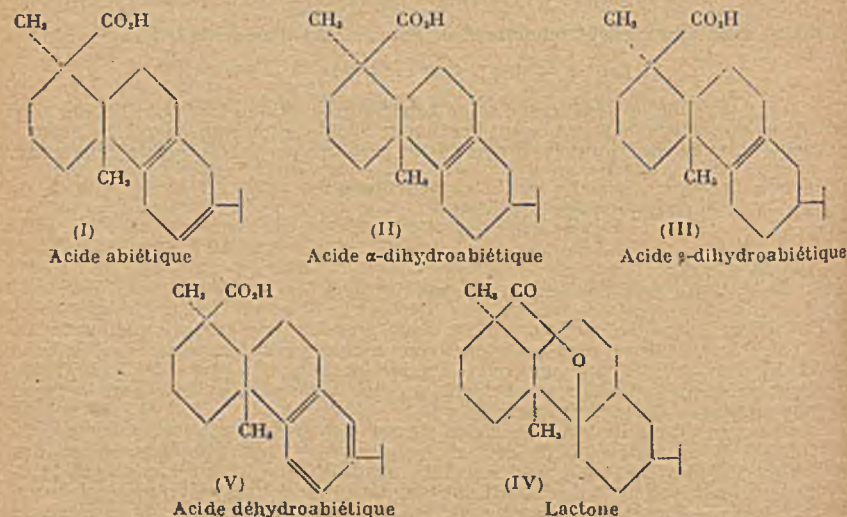
Dans ces conditions, l'acide β -dihydroabiétique me donnait la lactone ($[\alpha]_D = -7^\circ$ $F=130^\circ$) avec un rendement de 75 0/0, et l'acide α -dihydroabiétique me donnait la même lactone avec un rendement de 25 0/0 seulement; les acides intermédiaires me donnaient cette lactone avec des rendements compris entre 75 0/0 et 25 0/0.

J'ai dès lors supposé que l'acide β -dihydroabiétique se transforme seul directement en lactone, l'acide α se transformant préalablement en acide β avant de donner la lactone; dans cet ordre d'idées, j'ai cherché à transformer l'acide α en acide β sous l'influence des acides dilués qui sont les meilleurs agents d'isomérisation des acides résiniques: une solution de 5 g d'acide α -dihydroabiétique dans 250 cm³ d'alcool a été additionnée de 10 cm³ d'acide chlorhydrique à 22° Bé, et maintenue à une température constante; son pouvoir rotatoire est observé en fonction du temps; il varie comme l'indique le tableau suivant:

Température 15°		Température 80°	
Temps	Pouvoir rotatoire	Temps	Pouvoir rotatoire
0.....	-26°	0.....	-26°
45 minutes.....	-18°	1 heure.....	-12°,5
1 h. 30.....	-4°	2 heures.....	-2°,5
24 heures.....	0	5 —.....	+9°,5
48 —.....	+5°	9 —.....	+27°,5
220 —.....	+19°	12 —.....	+40°
300 —.....	+19°	28 —.....	+40°

Dans d'autres expériences, je suis arrivé à +75°; en soumettant le produit obtenu à une série de cristallisations, dont voici la marche: +40° +56°,5 +65°,5 +77°,5 +98°,5 +111° +119°,5 +122°,5 +123° +123°, je suis arrivé à isoler l'acide β -dihydroabiétique.

L'acide α -dihydroabiétique se transforme donc en acide β -dihydroabiétique. Cette transformation se produit spontanément sous l'action du temps; elle est favorisée par l'action de la chaleur et des acides dilués.



Par contre, l'acide β ne subit pas de transformation sous l'action des acides dilués; les acides concentrés le lactonisent.

En admettant pour l'acide abiétique la formule I que je justifierai dans une prochaine communication, j'ai été conduit à admettre que les acides α -dihydroabiétique (II) et β -dihydroabiétique (III) sont des isomères stéréochimiques dans lesquels le groupe isopropyle occupe la position *cis* ou *trans*. La lactone aurait la formule IV.

Conclusions. — J'ai montré que les acides dihydroabiétiques, apparemment très divers, obtenus dans des conditions variées, sont des mélanges de deux corps

définis, l'acide α -dihydroabiétique et l'acide β -dihydroabiétique; l'acide α est d'ailleurs susceptible de se transformer en acide β , ce qui explique la formation aisée de mélanges de ces deux corps.

Les acides tétrahydroabiétiques sont beaucoup plus nombreux; l'étude stéréochimique de l'acide abiétique fait d'ailleurs prévoir cette complexité: un seul de ces acides, parmi ceux que j'ai préparés, est un corps bien défini; je lui ai donné le nom d'acide α -tétrahydroabiétique; j'ai pu le purifier en passant par son ester méthylique cristallisé; quant aux autres acides tétrahydroabiétiques, ils ont été rebelles à mes tentatives de séparation.

(1) LOMBARD, *Bull. Soc. Chim.* 1942, 59 833. — (2) LOMBARD, *Thèse*, Paris, 1943, p. 29 et suiv. — (3) LÉVY, *Ber.*, 1907, 40, 3658; *Ber.*, 1909, 42, 4305. — (4) Tschugaeff et TEEARU, *Ber.*, 1913, 46, 1679. — (5) Ruzicka et Meyer, *Helv.* 1922, 5 315. — (6) BRUS, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, 54, 780. — (7) LOMBARD, *Thèse*, Paris, 1943, p. 30.

N° 83. — Synthèse directe d'esters benzoylbenzoïques par réaction de Friedel et Crafts, par MM. Charles DUFRAISSE et André ALLAIS (3.1.44).

La condensation du chlorure méthylester phtalique sur un aryle donne directement l'ester méthylique de l'acide benzoyl-O-benzoïque correspondant. Cette méthode est proposée comme variante souvent avantageuse pour passer de l'acide phtalique aux anthraquinones. On a insisté sur quelques détails opératoires de la réaction de Friedel et Crafts.

Les méthodes connues pour créer l'enchaînement benzoylbenzoïque aboutissent toutes à l'acide libre. Nous nous sommes préoccupés d'obtenir directement les esters par condensation de Friedel-Crafts avec les chlorures-esters phtaliques:



Nous nous proposons par là, moins de préparer les esters pour eux-mêmes, que d'améliorer la condensation phtalique ordinaire et d'éviter plusieurs de ses défauts, dont les inconvénients nous étaient apparus au cours de nos synthèses dans la série anthracénique. Notre réaction présente les avantages principaux suivants, dus à la réactivité de la fonction chlorure d'acide: rapidité, elle est terminée en moins de 2 heures; netteté, l'attaque des aryles étant devenue plus franche; opération à froid (*) ou à température inférieure à 50°; séparation du produit sous forme neutre. Il en résulte les progrès suivants: gain de temps parfois considérable; obtention de corps inaccessibles aux autres méthodes; suppression ou forte réduction des effets secondaires du chlorure d'aluminium sur les réactifs ou le produit formé; séparation facile et intégrale de l'acide phtalique résiduel et de l'alumine, deux réactifs particulièrement gênants pour les cyclisations ultérieures en anthraquinones, comme nous en avons connu le désagrément par exemple dans les condensations avec le vérotol. En outre, il faut remarquer qu'en ce qui concerne la méthode à l'anhydride, si l'on écarte la technique de Lin Che Kin (1), dont la durée est le gros inconvénient, les publications antérieures ne spécifient pas, bien souvent, les rendements obtenus (2) (3). Quelquefois, des chiffres sont donnés, mais n'ont pu être retrouvés par d'autres chercheurs. Par exemple, Lagodzinsky (4) aurait condensé l'anhydride phtalique sur le vérotol avec un rendement de 50 0/0. Or, E. de Barry-Barnett, N. F. Goodway et L. H. W. Savage (5) ont annoncé que la même opération ne leur donnait que 9 à 12 0/0 d'acide. En général, il a été reconnu que les rendements étaient faibles (29 0/0 au maximum selon Nourrisson (6) pour la condensation avec l'anisole). Au contraire, notre réaction donne des rendements ne baissant guère au-dessous de 50 0/0, atteignant souvent 70 0/0 (notamment avec l'anisole) et s'élevant même, dans les conditions favorables, au voisinage de 90 0/0.

L'opération consiste en principe à traiter par SOCl₂ un ester phtalique acide; on chasse sous vide à froid l'excédent du réactif et l'on traite le résidu brut par le corps arylé, en présence de chlorure d'aluminium récemment sublimé. Voici quelques observations à ce sujet. Zelinsky n'avait pas réussi à isoler le chlorure ester éthylique (7). Nous n'avons pas eu plus de succès dans nos divers essais. Les tentatives de séparation du dérivé méthylique, par cristallisation à basse température ou par distillation sous 3 mm, ont échoué; le corps est instable à chaud et se scinde, comme on l'avait constaté avant nous (8), en anhydride phtalique et chlorure de méthyle. Dans l'espoir d'une cristallisation plus facile, on a songé à remplacer l'alcool méthylique par des molécules plus lourdes. Malheureusement les phtalates acides sont parfois difficiles à obtenir à l'état cristallisé; de plus, ils

(*) Un récent travail de Lin Che Kin décrit une intéressante technique de condensation à froid, de l'anhydride phtalique (1). L'auteur opère à la glacière, mais la réaction dure une semaine.

il est bon d'opérer assez vite et à une température relativement basse (20 minutes à 45°-50°). D'autre part le succès de la condensation ultérieure demande un certain nombre de précautions. En particulier, une amélioration sensible des résultats a été obtenue par l'emploi de SOCl_2 redistillé sur huile de lin et parfaitement incolore. Surtout, il faut veiller à chasser complètement l'excès de SOCl_2 , et pour cela, terminer par une élimination sous vide.

La technique est la suivante: dans un ballon de 50 cm³ avec réfrigérant intérieur, on place 1 g de phthalate d'acide de méthyle (et 1,5 g de SOCl_2). On chauffe à 45°-50° durant 20 minutes. Le solide se dissout rapidement avec dégagement de SO_2 + ClH et laisse un liquide incolore. Après refroidissement, on fait agir le vide 5 à 6 minutes. Il reste alors au fond du ballon, un peu d'huile formée surtout du chlorure d'acide et qui doit être utilisée immédiatement.

Condensation du chlorure-ester phthalique. — Cette réaction a donné lieu à des recherches nombreuses sur des produits variés. C'est ainsi que nous avons pu faire un assez grand nombre d'observations qui nous ont conduits peu à peu à améliorer considérablement les résultats de nos premiers essais. Il convient surtout de remarquer les différents points suivants: la fragilité du chlorure-ester rendait indispensable de se placer dans des conditions suffisamment douces, c'est pourquoi il est apparu préférable d'opérer au voisinage de la température ordinaire (maximum 45°-50°), ce qu'autorise très bien la grande réactivité du groupe $-\text{CO}-\text{Cl}$. Après avoir essayé les divers solvants préconisés pour la condensation ordinaire avec l'anhydride phthalique: sulfure de carbone, tétrachloréthane, nitrobenzène, ainsi que l'orthodichlorobenzène, nous avons adopté le plus souvent le CS_2 qui présente sur les deux autres de grands avantages, en particulier celui de pouvoir être séparé très facilement, et, au besoin de modérer la température grâce à son bas point d'ébullition. Il est pourtant plus avantageux parfois d'utiliser comme solvant le réactif à condenser lui-même (cas du benzène, du paraxylène, du parachloranisole). On l'utilise alors en grand excès (par exemple 10 à 15 fois la quantité théorique) mais il est facilement récupéré à l'état pur au cours de l'entraînement à la vapeur qui termine l'opération.

En ce qui concerne le catalyseur:

1° Le rendement augmente avec la quantité de Cl_2Al mis en œuvre, jusqu'à environ 2 molécules par molécule de phthalate d'acide de méthyle. Au delà, un excès n'apporte plus d'amélioration, mais n'a pas d'inconvénient. En général, nous avons utilisé 2 mol 1/2 à 3 molécules. Le fait avait déjà été reconnu par plusieurs auteurs, mais seulement pour la condensation des anhydrides et on l'expliquait généralement par la formation de composés d'addition avec le Cl_2Al . Au contraire, on admettait en général que la réaction avec les chlorures d'acides, considérée comme plus nettement catalytique, ne nécessitait qu'une molécule, ou même moins, de Cl_2Al (24) (25) (26) (27) (28) (29) (30).

2° Le chlorure d'aluminium doit être récemment sublimé; quoique cette opération soit très simple, de brèves indications sur la technique ne seront pas jugées superflues.

On utilise un tube de pyrex de 25 cm de longueur et de 25 mm de diamètre environ incliné à 45° dans une pince à frottement doux. On munit l'extrémité supérieure d'une garde à Cl_2Ca , et on engage dans la partie inférieure le col sans rebord d'un ballon en pyrex de 50 cm³; le joint est assuré par un manchon de ficelle d'amiante enroulée autour du col de manière à faire un léger serrage dans le tube. Après avoir introduit le sel dans le ballon on chauffe directement à la flamme en faisant tourner lentement l'appareil autour de son axe. Le Cl_2Al vient se condenser en une croûte cylindrique à l'intérieur du tube d'où il peut être ensuite facilement détaché avec une spatule en nickel. On sublime ainsi 30 à 40 g par opération; un dispositif de plus grandes dimensions permettrait naturellement d'opérer sur une plus grande quantité de matière avec la même facilité:

3° Enfin la teneur en fer a son importance, et il paraît y avoir un optimum situé entre 0,01 0/0 et 0,5 0/0. Nous avons vérifié ce point en dosant systématiquement le fer dans différents échantillons par une méthode simple et rapide de dosage colorimétrique, utilisant la coloration rouge très sensible que donnent les ions Fe^{+++} avec les solutions de sulfocyanures alcalins, en milieu de $\text{pH} < 5$. Il suffit d'établir extemporanément une échelle de teintes avec de l'alun de fer et d'ammonium et de procéder par comparaison. Rappelons qu'un chlorure d'aluminium à faible teneur en fer s'obtient sans peine en choisissant les larmes les moins colorées du produit commercial.

Exemple de condensation.

Condensation du chlorure-ester phthalique avec l'anisole. — Un ballon à 3 tubulures de 200 cc, muni d'un réfrigérant à reflux et d'un agitateur est plongé dans un bain d'eau à la température ordinaire. On y place 1 g d'anisole et le chlorure-ester phthalique qui vient d'être préparé à partir de 1 g de phthalate d'acide de méthyle,

Après addition de 10 cm³ de CS₂, on met l'agitateur en marche et l'on introduit peu à peu en 30 minutes 2 g de Cl₃Al, pulvérisé; la poudre s'agglomère en une pâte qui devient assez dure. Une heure après l'addition complète du Cl₃Al, on décompose par la glace et l'acide chlorhydrique. Il se sépare un peu de produit solide que l'on recueille par essorage. La liqueur lavée à l'eau et au CO₂Na₂ est privée de CS₂ par distillation, puis d'anisole par entraînement à la vapeur. Le résidu est formé d'ester benzoylbenzoïque presque pur (F = 77°-79°). Rendement : 1,125 g, soit 75 0/0 par rapport au phthalate acide de méthyle. Une simple purification en alcool méthylique avec passage au noir carboraffin donne environ 90 0/0 de produit pur fondant à 81-82°. Rendement global voisin de 70 0/0.

Ester méthylique de l'acide benzoyl-2-benzoïque (C₁₁H₁₀O₂) (Condensation sur le benzène). — Ce composé s'obtient avec un rendement de 70 0/0 en effectuant la réaction sans CS₂, le benzène jouant le rôle de solvant. Il a été identifié par son point de fusion = 51-52° [en accord avec Plascuda (21), Egerer et Meyer (20), Auwers et Heinze (22)], ainsi que par l'épreuve du mélange avec le produit obtenu par estérification de l'acide-*o*-benzoylbenzoïque.

Ester méthylique de l'acide diméthyl-2'-5'-benzoyl-2-benzoïque (C₁₁H₁₀O₂) (Condensation sur le *p*-xylène). — Là également la réaction se fait dans le *p*-xylène seul, dont l'excès est récupéré par l'entraînement à la vapeur. La pureté de l'hydrocarbure est à surveiller (purification par cristallisation). Par contre, les meilleurs rendements (90 0/0) ont été enregistrés avec du Cl₃Al relativement riche en fer (0,5 à 1 0/0). Le rendement moyen obtenu est de 65 0/0, F. 69-70°; Eb.: 160-164° sous 2,5/10 mm (composé non décrit). Ce produit a été facilement identifié par saponification en acide diméthyl-2'-5'-benzoyl-2 benzoïque (épreuve du mélange avec un acide fondant à 145-146°) et par cyclisation en diméthyl-1,4-anthraquinone (travail en cours).

Ester méthylique de l'acide méthoxy-4'-benzoyl-2 benzoïque (C₁₁H₁₀O₂) (Condensation avec l'anisole décrite ci-dessus). Rendement : 70 0/0; F = 81°-82° (82° d'après Lin Che Kin (1) et d'autres auteurs).

Ester méthylique de l'acide diméthoxy-3'-4'-benzoyl-2-benzoïque (C₁₁H₁₀O₂) (Condensation avec le véralol). — Ce composé s'obtient avec un rendement de 65 0/0. F = 106-107° (non décrit). Il a été identifié par saponification en acide diméthoxy-3'-4'-benzoyl-2 benzoïque (épreuve du mélange avec un acide de fusion inst. 237-238°).

Ester méthylique de l'acide diméthoxy-2'-4'-benzoyl-2 benzoïque (C₁₁H₁₀O₂) (Condensation avec la diméthylrésorcine). — Ici, le produit brut est souvent imprégné d'un peu de résine jaune, mais il suffit d'un lavage à l'éther pour l'en priver. Rendement : 65 0/0. Le point de fusion = 96-97°, quoiqu'il soit un peu inférieur à ceux qu'ont indiqués Tambor (31) (F = 100°), ainsi que Orndorff et Kline (32) (F = 98-99°), ne laisse aucun doute sur l'identité du produit. Pour plus de sûreté néanmoins nous avons fait une analyse :

Théorie : C 67,98 0/0, H 5,37 0/0; trouvé : C 67,50 et H 5,31.

Ester méthylique de l'acide diméthoxy-2'-5'-benzoyl-2-benzoïque (C₁₁H₁₀O₂) (Condensation avec la diméthylhydroquinone). — Il convient de veiller spécialement à la faible teneur en fer du catalyseur. Malgré tout, la récolte est restée plus faible que dans les exemples précédents, et ne s'est élevée qu'à 55 0/0. Toutefois, si l'on tient compte de la récupération de la diméthylhydroquinone, le rendement par rapport à cette dernière atteint 90 0/0. F. 85-86° (composé non décrit).

Analyse : Théorie : C 67,98 H 5,37; trouvé : C 67,75 et H 5,35.

Ester méthylique de l'acide méthoxy-2'-chloro-5'-benzoyl-2 benzoïque (C₁₁H₁₀O₂Cl) (Condensation avec le *p*-chloranisole). — Nous admettons la constitution précédente comme la plus probable; mais nous n'avons pas établi que le produit n'était pas l'isomère chloro-2'-méthoxy-5', dont la formation est théoriquement possible. Là encore le rendement est plus faible que les précédents (40 0/0). Il faut effectuer la réaction dans le *p*-chloranisole seul, et surtout vérifier la faible teneur en fer du catalyseur. Ainsi, du Cl₃Al à 0,5-1 0/0 de fer ne donne qu'une huile incristallisable, alors qu'à la teneur de 0,05 à 0,1 0/0, on peut obtenir 50 0/0 en produit cristallisé, parfaitement blanc. F = 93-94° (composé non décrit). Par saponification, on a obtenu un acide, qu'il doit être l'acide méthoxy-2'-chloro-5'-benzoyl-2 benzoïque (C₁₁H₁₀O₂Cl). F = 137°-138 (non décrit).

Ester méthylique de l'acide diméthylamino-4'-benzoyl-2-benzoïque (C₁₁H₁₀O₂N) (Condensation avec la diméthylaniline). — Cette réaction est encore très sensible à la pureté des réactifs mis en œuvre. Il est nécessaire de chasser bien complètement le chlorure de thionyle et d'employer un catalyseur à faible teneur en fer. D'autre part, la présence de la fonction amine oblige à modifier la technique habituelle de la façon suivante : la condensation s'effectue toujours dans le CS₂, mais on décompose par la glace et un excès de soude, afin de redissoudre l'alumine et de

libérer l'ester benzoylbenzoïque, dont une partie se dépose et est recueillie par essorage. Dans le filtrat, la couche de CS₂ est décantée, lavée de nouveau à la soude pour achever la séparation de l'alumine, puis à l'eau et séchée. Après élimination du CS₂, on ne peut entraîner à la vapeur d'eau, cette opération amenant une résinification poussée. Aussi on chasse l'excès de diméthylaniline en plaçant le produit sous vide sulfurique et en achevant d'éliminer l'huile par un lavage à l'éther, sur verre fritté. Le produit obtenu est blanc et parfaitement sec. Rendement: 60 0/0. F = 117-118° [118° d'après Limpricht (33), puis Haller et Guyot (34)].

(1) LIN CHE KIN, *Ann. Chim.* [11], 1940, 13, 317. — (2) W. H. PERKIN et R. ROBINSON, *Soc.*, 1908, 93, 510. — (3) W. R. ORNDORFF et LOUISE KELLEY, *Amer. Soc.*, 1922, 44, 1525. — (4) LAGODZINSKY, *Ber.*, 1895, 28, 118. — (5) E. DE BARRY BARNETT, N. F. GOODWAY et L. H. W. SAVAGE, *Ber.*, 1931, 64, 2193. — (6) NOURRISSY, *Bl.* [2], 1886, 46, 204. — (7) NICOLAUS-ZELINSKY, *Ber.*, 1887, 20, 1012. — (8) HANS MEYER, *M.*, 1901, 22, 578. — (9) J. PRAT et A. ETIENNE (Publication en cours). — (10) COSTIN D., NENITZESCU et Ion P. CANTUNARIU, *Ber.*, 1932, 65, 1449. — (11) Heinrich BILTZ et H. E. EDLEFSEN, *J. Prakt. Chem.*, 1935, 142, 196. — (12) BOSWELL et MAC LAUGHLIN, *Can. J. Res.*, 1929, 1, 400. — (13) WHITBY et GALLAY, *Can. J. Res.*, 1930, 2, 31. — (14) W. A. RIDDEL et C. R. NOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, 52, 4365. — (15) W. A. RIDDEL et C. R. NOLLER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1932, 54, 290. — (16) LAWRENCE, F. MARTIN, Philip PIZZOLATO et Lynn S. MAC WATERS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 2584. — (17) Erwin OTT et Wilhelm BRUGGER, *Zischr. Electrochem.*, 1940, 46, 106. — (18) HANS MEYER, *M.*, 1904, 25, 479. — (19) HANS MEYER et Richard TURNAU, *M.*, 1909, 30, 487. — (20) Grete EGERER et HANS MEYER, *M.*, 1913, 34, 69. — (21) PLASCUDA, *Ber.*, 1874, 7, 987. — (22) Karl V. AUWERS et Anna HEINZE, *Ber.*, 1919, 52, 598. — (23) Il est intéressant de noter à ce propos que Paul KRANZLEIN (*Ber.*, 1937, 70, 1955) n'a pas eu plus de succès en ce qui concerne la condensation phtalique ordinaire, avec l'acétanilide et certains de ses produits de substitution. — (24) Gustav HELLER et Kurt SCHULKE, *Ber.*, 1908, 41, 3627. — (25) C. R. NOLLER et Roger ADAMS, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 1889. — (26) I. G. FARBENINDUSTRIE, H. AKT. GES., *DRP.*, 495. 447 (*Frtdl.*, 1927-1929, 16, 375). — (27) P. H. GROGGINS, *I. E. C.*, 1931, 23, 154. — (28) P. H. GROGGINS et R. L. NAGEL, *I. E. C.*, 1934, 26, 1313. — (29) N. O. CALLOWAY, *Chemical Reviews*, 1935, 17, 380. — (30) O. C. DERMER, DAVID M., WILSON, F. M. JOHNSON et V. H. DERMER, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, 63, 2381 (*Z. B.*, 1942, 1, 2515). — (31) J. TAMBOR, *Ber.*, 1910, 43, 1887. — (32) W. R. ORNDORFF et Emil KLINE, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1924, 46, 2286. — (33) LIMPRICHT, *Annalen*, 1899, 307, 308. — (34) A. HALLER et A. GUYOT, *Bl.*, (3), 1901, 25, 171.

(Paris, École de Physique et de Chimie industrielles.
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 84. — Préparation des molybdates de calcium par voie humide en milieu de pH variable; par MM. Émile CARRIÈRE, Henri GUITER et Robert FRUCHIER (16.1.44).

Nous préparons par double décomposition des molybdates de calcium. La composition des produits obtenus est fonction du pH du milieu liquide où ils ont pris naissance et de la nature des cations présents (sodium ou ammonium). La nature des anions présents (chlorhydrique ou acétique) ainsi que la concentration en ions molybdiques et calcium sont sans influence.

Mode d'obtention des molybdates de calcium.

Nous partons d'une solution de molybdate d'ammonium (7 MoO₃, 3 (NH₄)₂O, 4 H₂O) ou de sodium (MoO₃.Na₂) de molarités, rapportées à MoO₃, 1 ou 0,1. Nous ajoutons à 20 cm³ d'une telle solution une quantité variable de chlorure de calcium en solution à 10 0/0. Ceci nous permet de vérifier que les concentrations en ions molybdiques ou calcium sont sans action sur la nature des précipités obtenus.

Nous faisons varier le pH des prises d'essais de molybdate par des additions variables avec l'essai, de soude normale, d'acide acétique normal ou pur, et d'acide chlorhydrique normal. Par addition de chlorure de calcium, il apparaît des précipités blancs que nous filtrons, et nous prenons le pH du filtrat. En milieu très acide, pour des pH compris entre 3 et 2, la précipitation est difficile et nous ne l'obtenons que par addition de quantités notables d'alcool éthylique (jusqu'à 300 cm³) et par ébullition prolongée. Lorsque le pH descend au-dessous de la valeur 2, nous n'arrivons plus à obtenir une précipitation. Le précipité est généralement lavé à l'eau: nous employons de l'eau alcoolisée à 25 0/0 lorsque la précipitation a exigé un apport d'alcool.

Analyse des produits obtenus.

Le précipité est séché, calciné et pesé. Son traitement par la méthode au carbonate est possible, mais long. Aussi préférons-nous le dissoudre par 3 ou 4 cm³ d'acide nitrique pur, et ajouter à cette solution limpide une solution saturée de carbonate de sodium jusqu'à virage au rose de la phthaléine. Le précipité de carbonate de calcium qui se forme est rassemblé par ébullition et isolé, puis jeté dans un volume connu d'une solution sulfurique titrée. Après ébullition pour chasser le gaz carbonique, l'excès d'acide sulfurique est titré par retour avec de la soude.

Le filtrat contenait l'anhydride molybdique sous forme de molybdate de sodium. Nous le dosons par une méthode classique de dosage des molybdates solubles; en le précipitant et en le pesant sous forme de molybdate normal de baryum MoO₄Ba.

Molybdates de calcium obtenus.

1° En présence d'ions ammonium, en opérant à partir du paramolybdate d'ammonium, nous obtenons uniquement le molybdate normal MoO₄Ca entre les limites de pH 11,1 et 3,3;

2° En présence d'ions sodium, et à partir de molybdate normal de sodium depuis pH = 13,6 jusqu'à pH = 6,2, nous obtenons le molybdate normal MoO₄Ca. Ce corps constitue un précipité blanc qui, séché, donne une poudre blanche à chaud comme à froid, infusible au bec Bunsen;

3° En acidifiant une solution de molybdate de sodium, nous obtenons au-dessous de pH = 5,8 un molybdate de formule 7 MoO₃, 6 CaO jusqu'à une limite inférieure de pH = 2,9, si nous avons employé l'acide chlorhydrique, et de pH = 3,3, si nous avons employé l'acide acétique (10 cm³ d'acide acétique pur pour une prise d'essai de 20 cm³). La nature de l'acide utilisé n'influe donc pas sur la composition du sel. Le molybdate 7 MoO₃, 6 CaO qui n'avait jamais été signalé est une poudre infusible au bec Bunsen, blanche à froid; jaune à chaud;

4° En partant toujours de la solution de molybdate de sodium additionnée d'acide chlorhydrique, pour des pH compris entre 2,9 et 2,1 nous obtenons le sel 10 MoO₃, 3 CaO. Ce molybdate, qui n'avait lui non plus jamais été signalé, est une poudre blanche qui verdit, puis noircit par chauffage et qui fond vers 500° en un liquide brunâtre. Elle verdit de même sous l'action de la lumière;

5° En réalisant des cristallisations de produits solubles en milieu de pH inférieur à 2,1, nous n'avons obtenu que de l'acide molybdique, sous forme de paillettes incolores. Il ne semble donc pas qu'il existe de molybdates plus acides que 10 MoO₃, 3 CaO.

Conclusions. — Notre étude nous a amené à isoler deux molybdates de calcium inconnus, préparés à partir de molybdate de sodium :

7 MoO₃, 6 CaO pour des pH compris entre 5,8 et 2,9
10 MoO₃, 3 CaO pour des pH compris entre 2,9 et 2,1

et à constater une influence des carions présents sur la nature des produits précipités.

Le sel le plus solide que nous obtenons correspond à un rapport du nombre des molécules d'oxyde basique au nombre de molécules d'anhydride égal à $3/10 = 0,30$. Ce rapport extrême n'était que de $1/3 = 0,33$ pour les molybdates de strontium et de baryum et de $2/3 = 0,66$ pour les molybdates de plomb.

Nous vérifions donc une fois de plus la remarque de MM. Carrière et Guiter (1): la courbe représentant en fonction du pH le rapport du nombre des molécules d'oxyde basique au nombre des molécules d'anhydride en combinaison avec elles, a dans une série homologue de métaux, une pente d'autant plus forte que le métal est de masse atomique plus faible.

(1) CARRIÈRE et GUIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 259.

N° 85. — Préparation des molybdates de lithium par voie humide en milieu de pH variable; par M. Henri GUITER (16.1.44).

La composition des molybdates de lithium, préparés par cristallisation fractionnée, dépend du pH du milieu liquide dans lequel ils ont pris naissance et de la nature des anions présents, lorsque le pH a été diminué par additions d'acide (chlorhydrique ou acétique). La grosseur des cristaux obtenus présente un optimum pour certaines valeurs du pH. En milieu fortement alcalin, il y a formation d'un molybdate tétralithique $\text{MoO}_4 \cdot 2 \text{Li}_2\text{O}$.

Mode d'obtention des molybdates de lithium.

Le mode d'obtention des molybdates de lithium est une série de cristallisations fractionnées à des pH différents, identique à celles que nous avons pratiquées pour les molybdates de sodium (1) et de potassium (2). Les valeurs extrêmes du pH et les méthodes de mesure sont les mêmes que dans ces cas précédents, ainsi que la quantité d'anhydride molybdique mise en jeu dans chaque essai ($\text{MoO}_3/80$ mol/g).

Les courbes de neutralisation obtenues en portant les pH en ordonnées et les cm^3 d'acide en abscisses sont identiques à celles obtenues pour les molybdates de sodium, avec un double point d'inflexion, correspondant à $\text{MoO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ et $4 \text{MoO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$, lorsque l'on utilise l'acide chlorhydrique, et avec un seul point d'inflexion, correspondant à $\text{MoO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$, lorsque l'on utilise l'acide acétique. Ces résultats étaient différents avec les molybdates de potassium. La partie verticale de la courbe s'étend de pH 6,5 à pH 11,2 pour le passage par $\text{MoO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$ et de pH 1,5 à pH 4,8 pour le passage par $4 \text{MoO}_3 \cdot \text{Li}_2\text{O}$.

La méthode de dosage volumétrique de l'acide molybdique et des molybdates solubles par emploi de deux indicateurs, pourra donc s'appliquer aussi bien en présence d'ions lithium qu'en présence d'ions sodium.

La durée d'apparition des premiers cristaux, à la température du laboratoire, a varié de 13 jours à 12 mois, selon les essais.

Analyse des produits obtenus.

L'eau et l'anhydride molybdique ont été dosés comme dans le cas des molybdates de sodium (1). Le lithium a été pesé sous forme de phosphate trilitique. Cette méthode, préconisée par le traité d'analyse de M. Mathieu et critiquée par celui de M. Treadwell, s'avère satisfaisante à la condition d'évaporer à sec la solution lithique, additionnée de soude et de phosphate disodique, puis de reprendre par l'eau; à ce moment, le phosphate trilitique reste insoluble et peut être isolé.

Une vérification de ce résultat est fournie lors du dosage de l'anhydride molybdique. La quantité de soude titrée (ou d'acide sulfurique titré), qu'il faut tout d'abord ajouter à la dissolution de la prise d'essai pour atteindre le virage de l'un des indicateurs, permet déjà de déterminer la quantité d'oxyde de lithium uni à l'anhydride molybdique.

Molybdates de lithium obtenus.

A. — En présence d'ions chlorhydriques. — 1° De pH = — 0,7 à pH = 0 et de pH = 0,2 à pH = 5,6 nous obtenons le paramolybdate $7 \text{MoO}_3 \cdot 3 \text{Li}_2\text{O} \cdot 22 \text{H}_2\text{O}$. (Il est difficile de déterminer exactement le nombre considérable des molécules d'eau de cristallisation, car le produit conserve de l'eau d'interposition.) Au-dessous de pH = 0,5 le produit se présente comme une poudre cristalline bleue (teinte due à des réductions partielles). De pH = 0,5 à pH = 3 il revêt l'aspect d'une poudre cristalline blanche. De pH = 3 à pH = 5,6 existe un optimum de cristallisation: le sel se présente en cristaux blancs agglomérés rappelant l'aspect des concrétions calcaires.

Ce paramolybdate n'apparaît qu'au bout de 3 à 4 mois. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther;

2° Dans l'essai de pH = 0,1, nous avons vu apparaître en 3 mois des cristaux vert clair, constitués par de l'acide molybdique $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ces cristaux sont devenus opaques, après leur séparation de l'eau-mère. Celle-ci, soumise de nouveau à l'évaporation, a abandonné en 12 mois une pâte d'un vert très clair qui présentait encore cette même composition $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Le volume de l'eau-mère était à ce moment-là inférieur au cm^3 . Cette génération d'acide molybdique est tout à fait singulière, au milieu d'une zone de pH, où apparaît le paramolybdate;

3° Entre les limites de pH 0,3 et 2 cristallise en 1 mois le molybdate $4 \text{MoO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. C'est un produit blanc, soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Pour des pH supérieurs à 1, il cristallise en aiguilles incolores, qui s'effleurissent

hors de l'eau-mère. Pour des pH plus faibles, les cristaux deviennent de dimensions beaucoup plus réduites et en arrivent à former une pâte cristalline blanche, susceptible de bleuir sous l'action prolongée de la lumière. Ce sel n'avait pas été décrit. Il semble isomorphe du tétramolybdate de sodium. L'eau-mère de laquelle il a été extrait fournit ultérieurement du paramolybdate, ainsi que nous l'avons dit.

B. — *En présence d'ions acétiques.* — 1° De pH = 2,8 à pH = 3,4, c'est-à-dire dans des essais additionnés de 20 à 10 cm³ d'acide acétique pur, nous obtenons en 2 à 3 semaines d'abondants micro-cristaux blancs, solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther. C'est le trimolybdate 3 MoO₃, Li₂O, 7 H₂O, qui n'avait pas été étudié. Il semble isomorphe du trimolybdate de sodium, obtenu par Ullik (3) en employant un procédé différent; il est relativement peu soluble dans l'eau et l'acide acétique, puisqu'il se sépare assez rapidement;

2° De pH = 3,4 à pH = 11 nous obtenons au bout de plus d'un an des cristaux blancs agglomérés, d'aspect identique à celui du paramolybdate obtenu en milieu chlorhydrique au-dessus de pH = 3, c'est-à-dire dans ses conditions optima de cristallisation. C'est aussi du paramolybdate 7 MoO₃, 3 Li₂O, 22 H₂O; ce sel semble être le plus soluble des molybdates acides de lithium.

C. — *Le molybdate normal.* — A partir de pH = 6,2, en milieu faiblement chlorhydrique, et pH = 6,4, en milieu faiblement acétique, jusqu'à pH = 12,4, correspondant à l'addition de 1,3 molécules de lithine à 1 molécule de molybdate normal, nous obtenons le molybdate normal MoO₃, Li₂O anhydre. Ce sel n'est donc pas isomorphe du molybdate de sodium qui cristallisait avec deux molécules d'eau. Il apparaît en un laps de temps de 4 mois à 1 an (en milieu très alcalin), bien avant le paramolybdate dans les solutions acétiques qui, de pH 6,4 à pH 11, sont susceptibles de laisser déposer ces deux sels. Le molybdate neutre de lithium se présente en cristaux légèrement jaunes, très durs, vraisemblablement tricliniques, mais des troncatures nombreuses leur donnent un aspect arrondi. Les dimensions des cristaux passent par un maximum pour pH = 11,9. Leur ordre de grandeur est 1 mm pour pH = 6,2, 2 mm pour pH = 8,3, 4 mm pour pH = 11,8, 10 mm pour pH = 11,9, 7 mm pour pH = 12, 3 mm pour pH = 12,4.

D. — *Le molybdate tétralithique.* — A partir de la valeur 12,5 du pH, dans sept essais où nous avons ajouté de 1,6 à 4,8 molécules de lithine par molécule de molybdate neutre, il cristallise en 1 an du molybdate tétralithique MoO₃, 2 Li₂O, 4 H₂O. Ce sel, qui, par rapport au molybdate normal, est un ortho-sel, n'avait jamais été décrit. Nous avons déjà trouvé par voie sèche un tungstate tétralithique (4), WO₃, 2 Li₂O. Il est intéressant de constater que, dans la série des molybdates, le sel tétramétallique ne se forme qu'avec le métal de volume atomique minimum.

Ce molybdate tétralithique se présente en tables blanches, vraisemblablement tricliniques. Les dimensions, de l'ordre de 3 à 4 mm pour pH = 12,5 dépassent le centimètre pour pH = 13 et se réduisent au millimètre pour pH = 13,6.

Conclusions. — Les courbes de neutralisation montrent qu'en solution la structure des molybdates de lithium ressemble à celle des molybdates de sodium et s'oppose, par conséquent, à celle des molybdates de potassium.

Toujours en accord avec le sodium, et en opposition avec le potassium, le lithium fournit un tétramolybdate 4 MoO₃, Li₂O, 7 H₂O.

Mais les analogies s'arrêtent là et le lithium a une forte individualité.

Elle tient, d'abord, à la faveur en milieu acide du paramolybdate, obtenu même pour des valeurs négatives du pH, à celle du trimolybdate pour les fortes acidités acétiques; ensuite, à son molybdate normal anhydre et cristallisant dans un intervalle de pH beaucoup plus réduit que dans le cas du sodium; enfin, et surtout, à son orthomolybdate tétralithique, dont aucun autre métal ne nous a offert l'équivalent.

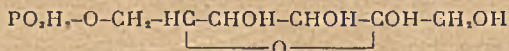
Le pH influe toujours sur la grosseur et la beauté des cristaux; il y a pour chaque sel des conditions optima de cristallisation.

Enfin nous vérifions à nouveau notre remarque (5): dans les sels complexes d'une série homologue de métaux, la courbe représentant, en fonction du pH le rapport « p » du nombre des molécules d'oxyde basique au nombre des molécules d'anhydride en combinaison avec elles, a une pente moyenne d'autant plus forte que le métal est de masse atomique plus faible. Les deux courbes du sodium et du lithium passent par la valeur $p = \frac{1}{4}$ pour pH = 2, mais celle du lithium monte à la valeur $p = 2$ pour pH = 12,5, alors que celle du sodium ne dépasse jamais $p = 1$.

(1) GUITER, *Bull. Soc. Chim.* (5^e série), 1942, 9, 622. — (2) GUITER, *Bull. Soc. Chim.* (5^e série), 1943, 10, 261. — (3) ULLIK, *Ann.*, 1867, 144, 211. — (4) CARRIÈRE, GUITER et GIACOMINI, *Préparation de tungstates alcalins par voie sèche*. Mémoire communiqué à la Société Chimique (Section Montpellier) le 29 juin 1943. — (5) CARRIÈRE et GUITER, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 259.

N° 86. — Recherches sur le diosephosphate. V. Sa formation par oxydation du fructose-6-phosphate; par Jean COURTOIS et Marcel RAMET (15.12.43).

L'oxydation periodique de l' α -glycérophosphate P. Fleury et Paris (9), de l'hexosediphosphate J. Courtois (2) a montré que cet oxydant pouvait fournir d'utiles indications sur la constitution des esters phosphoriques de glucides. En vue de compléter ces recherches nous avons étudié l'action de l'acide periodique sur l'ester de Neuberg. Ce corps est le monophospho-6 fructofuranose (1)



Neuberg (11) l'a obtenu en rompant par hydrolyse oxalique la liaison ester en 1 du fructofuranose-1.6 diphosphate (hexosediphosphate) la liaison ester en 6 beaucoup plus stable n'est pas rompue.

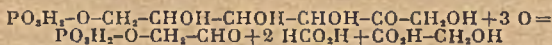
Nous avons préparé ce corps selon le protocole opératoire indiqué par Neuberg (11): hydrolyse oxalique ménagée de l'hexosediphosphate de calcium. Nous avons cependant dû apporter une modification: tandis que Neuberg conseille de chauffer à 100° pendant une demi-heure environ nous avons constaté que pour hydrolyser presque totalement la liaison en 1 il fallait maintenir le flacon pendant 2 h. 30 dans le bain-marie bouillant. Le fructosephosphate de baryum obtenu a été converti en sel de strychnine selon les indications de Neuberg et Dalmer (12), le sel de strychnine a été purifié par trois recristallisations successives dans l'alcool éthylique à 50°. Nous sommes revenus au sel de baryum en déplaçant la strychnine par la baryte en milieu alcoolique. Le sel de baryum précipité est purifié par reprise à l'eau et nouvelle précipitation alcoolique. C'est sur cet échantillon qu'ont porté nos essais.

Nous avons tout d'abord étudié l'action de l'acide periodique en fonction du temps à la température du laboratoire. 5 cm³ de solution M/100 de l'ester sont mis en contact avec 1 cm³ d'acide sulfurique N qui précipite le baryum et 10 cm³ d'acide periodique N/10. Nous avons utilisé les mêmes techniques analytiques que dans l'étude de l'oxydation periodique de l'hexosediphosphate (2). L'acide periodique réduit a été titré indirectement par l'anhydride arsénieux, les fonctions acides libérées par acidimétrie en présence de thymolphaléine, les fonctions aldéhydiques formées par action mercuro-réductrice sur le réactif de Nessler (8). Nos résultats sont rassemblés dans le tableau I.

TABLEAU I. — Action de l'acide periodique sur le fructosephosphate à la température du laboratoire.

Durée de l'expérience	10 min.	30 min.	1 heure	24 heures	3 jours
Molécules d'acide periodique réduites par une molécule d'ester.....	2,55	2,55	2,55	2,9	3,1
Molécules d'aldéhyde formées à partir d'une molécule d'ester.....	0,8	0,75	1,0	1,05	1,1

Nos essais montrent que l'oxydation débute très rapidement et se poursuit beaucoup plus lentement pour devenir presque totale après 24 heures. Une molécule d'ester réduit environ trois molécules d'acide periodique. En nous basant sur les résultats obtenus dans l'oxydation periodique du fructose P. Fleury et Lange (8), Khouvine et Arragon (10) et du fructosediphosphate J. Courtois (2), nous pouvons envisager le schéma d'oxydation suivant où prennent naissance une molécule de diosephosphate, deux d'acide formique et une d'acide glycolique.



Diverses déterminations analytiques concordent avec cette équation d'oxydation:

a) Il se forme environ une molécule d'aldéhyde, ce peut-être le diosephosphate qui réduit quantitativement le réactif de Nessler, P. Fleury et Paris (9) (1);

b) L'acide periodique se comporte comme un acide bibasique vis-à-vis de la thymolphaléine, l'acide iodique qui en dérive par réduction est monobasique dans les mêmes conditions. Au cours de l'oxydation periodique du fructosephosphate l'acidité du milieu ne varie sensiblement pas, il faut donc admettre que l'alcalinisation provoquée par la réduction de l'acide periodique est compensée par la formation de trois fonctions acides (2 molécules d'acide formique et une d'acide glycolique);

c) Le phosphore reste sous forme organique car il n'y a pas libération de phos-

(1) L'aldéhyde formée n'est pas le formaldéhyde, car après oxydation periodique il n'y a pas eu formation de précipité en ajoutant du dimédon.

phore minéral au cours de l'oxydation, 80 0/0 au moins de ce phosphore organique est minéralisé à la température ordinaire par le peroxyde d'hydrogène en milieu ammoniacal. Nous avons obtenu une minéralisation du même ordre avec le diosephosphate formé par oxydation périodique d' α -glycérophosphate. Nous pouvons donc penser à la présence de diosephosphate d'autant plus que J. Courtois et Biget (3) ont montré que ce corps était le seul, parmi les douze esters étudiés par ces auteurs, à être presque totalement déphosphorylé par le peroxyde d'hydrogène alcalin.

Identification des composés formés.

Les résultats favorables des déterminations analytiques nous ont amené à identifier les composés formés :

1° *Acide formique.* — Nous l'avons titré par acidimétrie après entrainement par la vapeur d'eau selon la technique de Khouvine et Arragon (10), 5 cm³ d'ester M/10 oxydés par l'acide périodique libre ont donné 8,9 cm³ d'acides volatils N/10 (théorie 10 cm³). Un tiers du distillat neutralisé est évaporé à sec et repris par l'eau, nous y dosons par bromométrie 15,3 milligr d'acide formique (théorie 15,4). Sur le reste du distillat nous avons obtenu très nettement diverses réactions de l'acide formique;

2° *Acide glycolique.* — Après entrainement de l'acide formique par la vapeur d'eau le liquide résiduel donne très nettement la réaction d'Eegriwe (4) caractéristique de l'acide glycolique, coloration violette intense par chauffage avec une solution sulfurique de dioxynaphtalène;

3° *Diosephosphate.* — Il a été oxydé par le brome en acide phosphoglycolique séparé sous forme de sel de baryum. Nous avons suivi un protocole opératoire semblable à celui utilisé par P. Fleury et Courtois (6) pour cet acide à partir du diosephosphate obtenu par oxydation périodique de l' α -glycérophosphate; 3,97 g de sel barytique de l'ester de Neuberg sont dissous dans 200 cm³ d'acide chlorhydrique à 3 0/0, le baryum est insolubilisé par addition d'un cm³ d'acide sulfurique. Nous dissolvons dans cette solution 12,84 g de métaperiodate de sodium. Après 3 jours de contact à la température ordinaire la solution alcalinisée par 10 g de bicarbonate de potassium est additionnée progressivement de 400 cm³ d'une solution renfermant 8 cm³ de brome dans 1 litre d'eau bromurée.

Après 24 heures de contact à la température ordinaire nous acidifions par 30 cm³ d'acide chlorhydrique officinal, la majeure partie de l'excédent de brome est chassée par un courant d'air sous pression réduite. Nous dissolvons 20 g d'acétate de baryum dans la solution neutralisée par la baryte à la phtaléine. Le précipité formé est repris par l'acide nitrique dilué, neutralisé, filtré, le phosphoglycolate de baryum cristallise, nous le purifions en répétant encore deux fois cette opération. Nous obtenons finalement des petits cristaux disposés en chaînettes le long des parois du flacon, mode de cristallisation caractéristique du phosphoglycolate tribarytique. Le sel que nous obtenons est identique à celui décrit par P. Fleury et J. Courtois (5) (Ba PO₄-CH₂-CO₂), Ba, 4H₂O-Ba pour 100; trouvé 50,7, théorie, 52,27. P₂O₅ 0/0 trouvé, 18,3; théorie, 17,97.

Ce sel de baryum a été transformé en sel de quinine en suivant le protocole opératoire de P. Fleury et J. Courtois (7) nous avons obtenu le même corps que ces auteurs : point de fusion 148°, $\alpha_D = -183^{\circ},3$. P. Fleury et J. Courtois indiquent pour le phosphoglycolate de quinine à 2 H₂O PO₄H₂-O-CH₂-CO₂H (C₁₁H₁₄N₂O₇), 2H₂O point de fusion, 148°-149°, $\alpha_D = -182^{\circ},6$. La composition centésimale de notre sel de quinine correspond à celle prévue : hydrate de quinine 0/0, trouvé 78,7; théorie 77,01. P₂O₅ organique 0/0, trouvé 8,1; théorie, 8,45.

Nous pouvons donc conclure à l'obtention d'acide phosphoglycolique par oxydation du diosephosphate.

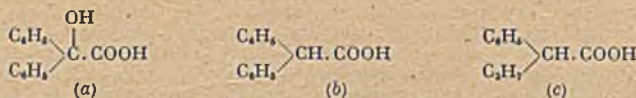
Conclusions. — La fructofuranose-6-phosphate est oxydé à la température ordinaire par 3 molécules d'acide périodique; il se forme une molécule de diosephosphate, deux d'acide formique, une d'acide glycolique. Ces divers corps ont été identifiés, le diosephosphate étant caractérisé par son oxydation en acide phosphoglycolique qui a été isolé.

Nos essais confirment donc la constitution attribuée à l'ester de Neuberg.

(1) J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1941, 23, 133. — (2) J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. France*, 1942, 9, 136. — (3) J. COURTOIS et P. BIGET, *Ann. Chim. Anal.*, 1942, 24, 59. — (4) EEGRIWE, *Z. Anal. Chem.*, 1932, 89, 121. — (5) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1941, 8, 69. — (6) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Ann. Chim. Anal.*, 1941, 23, 117. — (7) P. FLEURY et J. COURTOIS, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1942, 9, 570. — (8) P. FLEURY et J. LANGE, *Journ. Pharm. Chim.*, 1933, 17, 107-196, 313 et 409. — (9) P. FLEURY et R. PARIS, *Journ. Pharm. Chim.*, 1933, 18, 470. — (10) M^{me} Y. KHOUVINE et G. ARRAGON, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, 8, 676. — (11) S. NEUBERG, *Biochem. Zeitschr.*, 1918, 88, 432. — (12) C. NEUBERG et H. DALMER, *Biochem. Zeitschr.*, 1922, 131, 188.

N^o 87. — Action antipasmodique d'amides dérivées de l'acide benzilique ;
par A. LESPAGNOL et M¹⁰ P. PONTIHIEU (3.2.44).

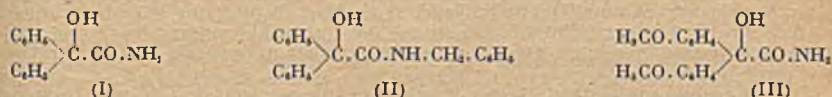
Parmi les nombreux antipasmodiques de synthèse qui ont été préconisés jusqu'ici en thérapeutique on trouve des esters d'aminoalcools avec des acides variés parmi lesquels nous citerons : l'acide benzilique (a), l'acide diphénylacétique (b), l'acide propylphénylacétique :



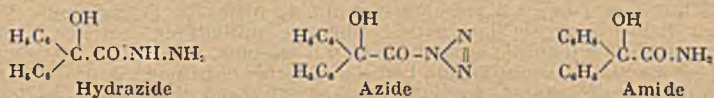
Comme, d'autre part, on trouve certaines amides dans cette classe de médicaments, nous avons pensé qu'il ne serait pas dépourvu d'intérêt d'étudier des amides dérivées de l'acide benzilique et d'acides possédant cette structure fondamentale.

Nous avons préparé et étudié l'amide benzilique [I], la benzylbenzilamide [II], l'amide anisilique [III].

Parmi ces dérivés seule l'amide benzilique a déjà été obtenue. Nous l'avons préparée par le procédé décrit par Curtius (I) et nous avons appliqué cette même méthode aux composés II et III :



La méthode décrite par Curtius pour la préparation de la benzilamide consiste à partir de l'hydrazide correspondant à l'acide benzilique, à le transformer en azide par l'acide azoteux et à traiter finalement l'azide par l'ammoniaque.



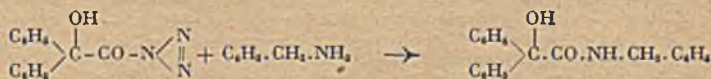
Cette méthode détournée est sans doute nécessitée par le fait que le chlorure de l'acide benzilique n'est pas obtenu facilement.

La suite des réactions que l'on doit réaliser est donc :

- 1^o Aldéhyde benzoïque-benzoïne (2) ;
- 2^o Benzoïne-benzile-acide benzilique (3) ;
- 3^o Acide benzilique-benzilate d'éthyle (4) ;
- 4^o Benzilate d'éthyle-hydrazide benzilique (5) ;
- 5^o Hydrazide benzilique-azide benzilique (6) ;
- 6^o Azide benzilique-amide benzilique (7).

Nous avons réalisé ces réactions telles qu'elles sont décrites dans la littérature et obtenu l'amide benzilique fondant à 154° soluble dans les solvants organiques — peu soluble dans l'eau froide (1/0/0).

Préparation de la benzylbenzilamide. — Nous avons préparé ce dérivé à partir de l'azide benzilique que nous avons traité par la benzylamine.



3 g d'hydrazide benzilique sont broyés dans très peu d'eau et additionnés peu à peu de 25 cm³ d'acide chlorhydrique dilué au quart ; on filtre pour séparer quelques impuretés non dissoutes. La solution est alors soigneusement refroidie au mélange réfrigérant et on y ajoute peu à peu une solution de nitrite de sodium (1 g dans 50 cm³ d'eau). Il se forme à chaque affusion de cette liqueur un précipité blanc qui se colle aux parois du vase. On le lave d'abord plusieurs fois par décantation avec de l'eau glacée et on le dissout dans de l'éther soigneusement privé d'alcool par un lavage préalable. Cette solution est laissée pendant quelques heures au contact de sulfate de sodium anhydre. Après filtration on y ajoute une solution éthérée, séchée également sur sulfate de sodium sec, de benzylamine récemment préparée à partir du chlorhydrate. Le mélange des deux solutions effectué dans une fiole contenant du sulfate de sodium provoque un léger précipité (sans doute un isocyanate insoluble dans l'éther). Après 12 heures de contact on filtre la liqueur éthérée et on l'évapore au bain-marie. Le résidu est repris par un peu d'alcool

à 95° et la liqueur abandonne des cristaux fondant à 82°. Recristallisés dans l'alcool ils fondent à 86°.

N Calculé 4,42 Trouvé 4,40

Le prosuit isolé est soluble dans l'alcool et l'éther, presque insoluble dans l'eau froide (1 p. 20.000 environ), un peu plus soluble dans l'eau bouillante.

Préparation de l'amide anisilique. — Les stades de cette préparation sont strictement calqués sur ceux que nous avons rappelés plus haut à propos de l'amide benzilique et sont par conséquent : aldéhyde anisique - anisoïne - anisile - acide anisilique - anisilate d'éthyle - hydrazide anisilique - amide anisilique.

Cette suite de réactions a déjà été réalisée jusqu'à l'acide anisilique (8). Nous indiquerons néanmoins quelques observations que nous avons pu faire sur la préparation de ce composé. Bosler l'ayant préparé en traitant l'anisile par la potasse (9) nous avons tout d'abord réalisé la préparation de l'anisile par oxydation de l'anisoïne à l'aide de permanganate de potassium mais, devant l'incommodité de cette préparation et la médiocrité des rendements obtenus, nous avons tenté d'appliquer à l'obtention de l'acide anisilique la méthode qui permet de passer directement de la benzoïne à l'acide benzilique (3) par le bromate de potassium en milieu alcalin, réalisant ainsi simultanément l'oxydation en benzile et la transposition de ce dernier.

Or, en traitant l'anisoïne comme il vient d'être dit, nous n'avons pas obtenu l'acide anisilique mais l'anisile avec un excellent rendement. Ce procédé permet donc de préparer commodément l'anisile. Il montre de plus que le radical anisile possède dans la transposition dite benzilique des « aptitudes migratrices » moindres que le groupement phényle. Voici donc comment nous avons réalisé la préparation de l'acide anisilique.

20 g d'anisoïne sont introduits peu à peu dans une solution de 4,10 g de bromate de potassium, 20 g de potasse dans 45 cm³ d'eau que l'on maintient au bain-marie bouillant. Au bout de quelques minutes le mélange devient verdâtre et se transforme en une bouillie épaisse de cristaux jaune d'or. On maintient le chauffage au bain-marie durant quatre heures (*). Le produit cristallin est essoré; il fond brut à 126°. Recristallisé dans l'alcool il présente le point de fusion de l'anisile pur : 133°. Il ne réduit d'ailleurs plus la liqueur de Fehling, ce qui indique l'absence d'anisoïne. Rendement 18,80 g d'anisile à partir de 20 g d'anisoïne.

Pour réaliser la transposition de l'anisile en acide anisilique (9) on prépare une solution de 35 g de potasse caustique dans 15 cm³ d'eau et on porte à l'ébullition jusqu'à ce que la solution se recouvre d'une pellicule de cristallisation. On y projette alors 3 g d'anisile. Après quelques instants on laisse refroidir la masse devenue blanc-jaunâtre et on la traite par 200 cm³ d'eau. On filtre la liqueur sur amiante et on acidifie le filtrat par de l'acide chlorhydrique. L'acide anisilique brut qui précipite fond habituellement vers 151°-152°. On peut l'obtenir pur par recristallisation dans l'alcool à 60 C mais pour préparer l'anisilate d'éthyle on peut utiliser le produit brut (Rt 75 0/0).

Pour obtenir l'anisilate d'éthyle on soumet à l'ébullition prolongée au réfrigérant ascendant l'acide anisilique en présence d'un gros excès d'alcool éthylique contenant 2 à 3 0/0 d'acide chlorhydrique. On distille ensuite la majeure partie de l'alcool et on reprend le résidu par l'éther; cette solution est lavée avec une liqueur de carbonate de sodium puis à l'eau et évaporée. Le produit brut présentait un indice de saponification satisfaisant, nous n'avons pas jugé utile d'en pousser plus loin la purification pour préparer l'hydrazide.

L'hydrazide anisilique est obtenu par chauffage pendant 5 à 6 heures de l'anisilate d'éthyle — 9 g — avec l'hydrate d'hydrazine à 90 0/0 — 5 g — en présence de 50 cm³ d'alcool. On évapore la liqueur et on laisse cristalliser dans l'alcool à 70° environ. Après trois cristallisations : F = 176°.

Nous avons identifié ce produit en l'hydrolysant par ébullition prolongée en présence d'acide chlorhydrique à 10 0/0 et en dosant par l'iode l'hydrazine libérée (10) (11).

Prise d'essai 0,079 g. Iode N/10 consommé 10,5 P. M. Trouvé 300 Calculé 302

Pour passer à l'amide anisilique on prépare l'azide exactement comme nous l'avons dit plus haut à propos de la benzylbenzylamide. L'azide se présente ici néanmoins sous une forme moins compacte. On le lave par décantation avec de l'eau glacée et on le recouvre d'ammoniaque — sous l'influence de ce réactif l'azide se transforme en amide. On essore, on sèche et on recristallise dans le benzène. F = 125° (après trois cristallisations).

N Calculé 4,9 Trouvé 4,85

(*) Il est possible qu'un chauffage moins prolongé suffise.

L'activité de ces trois dérivés a été étudiée sur l'intestin isolé de lapin. L'amide anisilique a une activité négligeable puisque, à la concentration de 1 pour 5.000, elle n'exerce qu'une légère influence sur l'intestin isolé.

L'amide benzilique, à la concentration de 1 p. 20.000, détermine une diminution de tonus accompagnée d'une diminution régulière de l'amplitude des contractions.

Quant à la benzylbenzylamide elle a une activité sensiblement plus accusée.

Conclusion. — 1° Les amides que nous avons examinées ont une activité notablement inférieure à celle de la papavérine;

2° L'introduction d'un groupe méthoxy dans les radicaux arylés de l'acide benzylique n'accroît pas l'activité mais au contraire la déprime (amide anisilique moins active que l'amide benzilique);

3° Le radical benzyle (benzylbenzylamide plus active) renforce l'activité, ce qui confirmerait son ancienne réputation de vecteur de propriétés spasmodiques. Cette interprétation n'est cependant pas univoque, il faudrait comparer ce dernier produit avec l'amide benzilique substituée sur le groupe HN₂ par un radical alkyl par exemple.

- (1) CURTIUS, *J. f. prak. Ch.*, t. 203, p. 196. — (2) *Ber. d. deut. ch. Ges.*, t. 25, p. 293. — (3) *Synthèses organiques*. Trad. Fr. Palfray, p. 23. — (4) *Ber. d. deut. ch. ges.*, t. 22, p. 1539. — (5) CURTIUS, *J. f. prak. Ch.*, t. 203, p. 196. — (6) CURTIUS, *J. f. prak. Ch.*, t. 203, p. 200. — (7) CURTIUS, *J. f. prak. Ch.*, t. 203, p. 204. — (8) Anisoïne, *Ber. d. deut. ch. ges.*, t. 22, p. 377; Anisilè, *Journ. ch. soc.*, t. 91, p. 544. — (9) Amide anisilique, *Ber. d. deut. ch. Ges.*, t. 14, p. 327. — (10) *Rec. tr. ch. Pays-Bas*, t. 59, p. 1054. — (11) CATTELAÏN, *Journ. Ph. et ch.*, 1925, 8, 387.

N° 88. — Nouveau procédé de dosage du Bismuth; par A. LESPAGNOL, R. MERVILLE et M^{lle} CROUWY (3.2.44).

Dosage du bismuth par réduction à l'aide de formol en milieu alcalin (Vanino et Treubert), dissolution par l'iode et titrage en retour.

Les procédés de dosage du bismuth viennent généralement s'inscrire dans l'un ou l'autre des groupes suivants :

1° Méthodes gravimétriques : Elles reposent, soit sur la calcination simple suivie de la pesée de l'oxyde de bismuth quand il ne peut se former d'autre résidu que l'oxyde de bismuth (1), soit par séparation à l'état de sulfure (2), de nitrate basique (3), de sélénite (4), de phosphate (5), d'iodobismuthate de nitroquinoléine (6), de combinaison bismuth-sulfocyanure de quinoléine (7), ou de bismuth métallique, comme dans la méthode de Vanino et Treubert (8) que nous détaillerons plus loin.

2° Méthodes volumétriques : Nous citerons le procédé qui consiste à précipiter le métal à l'état d'iodate, à faire réagir l'iodure de potassium en milieu acide et à doser l'iode libéré par l'hyposulfite de sodium (9). On peut aussi isoler le bismuth à l'état d'iodure de bismuthyle, traiter ce dernier par la potasse et, par action du brome sur l'iodure de potassium ainsi formé, déplacer l'iode que l'on dose par la méthode habituelle (10).

3° Méthodes colorimétriques : Un mode opératoire très employé pour doser le bismuth dans les liquides biologiques, consiste à précipiter le métal à l'état d'iodobismuthate de quinine, à dissoudre ce composé dans différents solvants : acétone, cyclohexanone (11), acétate d'éthyle (12) et à comparer la coloration obtenue avec celle de tubes étalons. D'autres procédés sont basés sur la teinte rouge intense que prend une solution d'un sel de bismuth avec l'hydrate de cétylammonium en présence d'iodure de potassium (13), sur celle que donne l'iodure de bismuth en solution dans l'iodure de potassium (14), ou encore, sur la coloration brune du sulfure de bismuth en solution colloïdale stabilisée par la gomme arabique (15).

Signalons, à côté de ces procédés, des méthodes électrolytiques (16) et spectrographiques (17).

Méthode proposée. — Le premier stade de la méthode que nous proposons consiste en une réduction du dérivé bismuthique par le formol en milieu alcalin suivant le procédé de Vanino et Treubert (8), dans lequel on termine le dosage par pesée du bismuth recueilli (*). Cette méthode pondérale aurait pour inconvénient de donner des chiffres par excès en raison (d'après Rupp et Hamam (18) de l'adsorption d'alcali par le précipité métallique. Ce phénomène connexe n'influe pas sur la réaction que nous utilisons, puisque, après réduction, le bismuth au lieu d'être pesé, est séparé par centrifugation et traité en présence d'acide chlorhydrique concentré, par une liqueur titrée d'iode. Des expériences réalisées sur des quantités connues de métal, nous ont démontré, que, dans ces conditions, trois atomes d'iode se combinaient à un atome de bismuth. L'excès d'iode est titré par l'hyposulfite de sodium.

Ce procédé a d'abord été étudié sur des solutions titrées en bismuth.

Voici le mode opératoire que nous avons suivi : Dans un tube conique à centri-

(*) La réduction en bismuth métallique peut être réalisée aussi par d'autres réducteurs (stannites alcalins).

fuger, on introduit 1 cm³ de la solution bismuthique (correspondant à quelques centigrammes de bismuth), 5 cm³ de solution commerciale de formol à 40 0/0 et 4 cm³ de lessive de soude; après avoir plongé le tube dans un bain-marie bouillant pendant une demi-heure, on centrifuge et on lave le précipité métallique à trois reprises différentes avec quelques cm³ d'eau distillée (triturations et centrifugations successives). Après avoir décanté une dernière fois l'eau de lavage, on verse sur le bismuth 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 5 cm³ d'une solution N/10 d'iode. Après trituration jusqu'à dissolution complète, on dose l'excès d'iode au moyen d'une solution N/10 d'hyposulfite de sodium, en présence d'empois d'amidon (**) soit n cm³.

On fait, d'autre part, un titrage témoin, en mettant en contact 1 cm³ d'acide chlorhydrique concentré et 5 cm³ d'une solution d'iode N/10 et en titrant par l'hyposulfite de sodium N/10. Soit N cm³.

Un atome de bismuth correspondant à 3 atomes d'iode, la quantité de métal contenue dans la prise d'essai est donc (N-n) 0,00696.

Voici quelques-uns des résultats que nous avons obtenus :

Quantité de bismuth mise en expérience (en gr)	Iode combiné en cm ³ N/10	Quantité de bismuth retrouvée
0,0188	2,70	0,0187
0,0376	5,40	0,0376
0,0345	4,95	0,0344

Application de la méthode au dosage du bismuth dans les médicaments.

Nous avons appliqué le procédé que nous venons de décrire au dosage du bismuth dans certains médicaments.

A) *Sous-nitrate de bismuth.* — On pèse quelques décigrammes du produit que l'on dissout dans de l'acide azotique au quart environ et on complète à 25 cm³ dans un ballon jaugé. Un cm³ de cette solution est introduit dans un tube conique à centrifuger avec 5 cm³ de solution de formol à 40 0/0 et 5 cm³ de lessive de soude. Après mélange, on plonge le tube dans un bain-marie bouillant pendant une demi-heure. Il est bon d'ajouter au bout de un quart d'heure 1 cm³ de solution de formol pour compenser l'élimination par suite de la température. On laisse ensuite refroidir et on centrifuge. La suite des opérations s'effectue comme précédemment.

B) *Carbonate de bismuth.* — Comme pour le sous-nitrate, on prend quelques décigrammes de produit que l'on introduit dans un ballon jaugé de 25 cm³. On complète avec de l'acide azotique au quart. On mesure 1 cm³ de cette solution que l'on verse dans un tube conique à centrifuger. Après avoir ajouté du formol et de la soude on continue le dosage comme précédemment.

C) *Sous-gallate de bismuth.* — Comme pour les dérivés précédents on pèse quelques décigrammes de produit que l'on introduit dans un ballon jaugé de 25 cm³. On ajoute de l'acide azotique au quart et on complète à 25 cm³. On prélève 1 cm³ de cette solution et on exécute le dosage comme précédemment.

Voici les résultats que nous avons obtenus sur des échantillons de ces différents sels de Bismuth. (On trouvera comparativement les résultats des dosages effectués selon la méthode du Codex.)

Produit examiné	Prises d'essai	Iode combiné en cm ³ N/10	Pourcentage en Bi20, Codex	D'après iode
Sous-nitrate	0,015	1,55	0/0 80	0/0 79,4
Carbonate	0,017	1,80	89	88,9
Dermatol (sous-gallate).....	0,020	1,35	52,1	52,3

(1) CODEX, p. 114. — (2) TREADWELL, *Chimie analytique* 11, p. 170 (Édition française, 1943). — (3) LUFF, *Z. Anal. Chem.*, 1933, 63, n° 9, 330. — (4) FUNAKOSHI, *Bull. Chem. Soc., Japan*, 1935, 10, 359. — (5) SCHÖLLER et BAUDE, *Analyst.*, 1937, 82, 533-537. — (6) CANNARI et BIGALLI, *Ann. Ch. Applicata*, 1936, 20, n° 10, p. 455. — (7) GAPTCHEKO et SCHENTZIS, *J. Prik. i Khim.*, 1936, 9, 544 (cité d'après *Chimie et Industrie*, 1937 (1), 37, 747 D). — (8) VANINO et TREUBERT (d'après Treadwell, *Chimie analytique* 11, p. 171). — (9) KIRILLOV, *J. Prik. Khim.*, 1936, 9, n° 5, p. 936. — (10) STRAUB, *Z. Analyst. Chem.*, 1929, 76, n° 3-4, 108-112). — (11) LÉGER, *Bull. Soc. Ch.*, 1889, p. 50-91; PICON, *J. Ph. Ch.*, 1934, (8), 20, 49. — (12) FABRE et OKAC, *J. Ph. Ch.*, 1937 (2), p. 433. — (13) F. FOURNEAU, *C. R. Acad. Sc.*, 1925, 181, 610-611. — (14) PLANES, *J. Ph. Ch.*, 1903. — (15) YAMAMOTO, *Sc. Papers Inst. Phys. Ch. Research*, 1937, 33, 732-738. — (16) FABRE et PICON, *J. Ph. Ch.*, 1928, 11, 249-297; SCHLOCH et BROWN, *J. of Am. Chem. Soc.*, 1916, 38, 1660; VALLÉE et DUJARDIN, *Prat. Med. Fr.*, 1923. — (17) CHOLAK, *Ind. Eng. Chem.*, 1937, 9, n° 1, p. 26-27. — (18) RUPP et HANAM, *Z. Anal. Chem.*, 1931, 87, n° 1-2, 31-35).

(**) Après disparition de la teinte bleue, il reste une coloration orangée due à la dissolution de l'iode de bismuth dans l'iodeure de potassium de la liqueur d'iode.

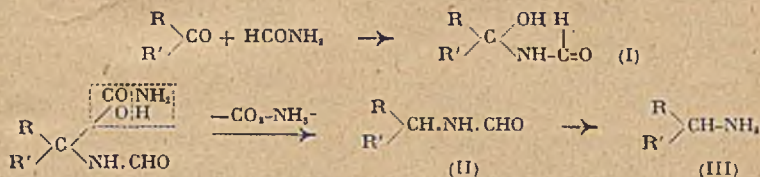
N° 89. — Action du formiate d'ammonium sur quelques cétones aliphatiques;

par J. DŒUVRE et J. L. COURTOIS (29.1.44).

Il est fait application de la réaction de Leuckart, c'est-à-dire l'action du formiate d'ammonium, sur quelques cétones aliphatiques en particulier sur la butyrone et sur la méthyl-nonylcétone, ce qui permet d'aboutir respectivement à l'amino-4 heptane et à l'amino-2 undécane; ce dernier composé, qui est l'isoundécyamine, est un corps capillairement très actif.

Les cétones soumises à l'action du formiate d'ammonium, à une température de l'ordre de 180°, se transforment en dérivés formylés à partir desquels on obtient par hydrolyse des amines primaires correspondant aux cétones: c'est la réaction de Leuckart (1). Cette méthode a donné lieu à un grand nombre d'applications satisfaisantes dans les séries cyclanique et cyclique; tandis que dans la série aliphatique, elle a été peu utilisée: l'acétone n'a donné que des produits complexes (2); la diéthylcétone (3) et la pinacolone (4) ont toutefois permis d'arriver à un résultat positif, ce qui nous a incités à essayer quelques autres cétones aliphatiques.

Il apparaît nettement que l'agent actif dans cette réaction est la formamide qui prend naissance au cours du chauffage du formiate d'ammonium; d'ailleurs, dans plusieurs cas cette amide a été substituée avec succès au formiate lui-même (4,6 à 10,24). Pour expliquer le mécanisme de cette réaction on peut supposer que la formamide se fixe sur la fonction cétone pour former le composé (I) possédant un hydroxyle tertiaire, sur lequel l'amide en excès va jouer le rôle de réducteur en le remplaçant par un atome d'hydrogène, tandis qu'il prend naissance une molécule de CO₂ et de NH₃; de là le dérivé formylé (II) qui, par hydrolyse, conduit à l'amine primaire (III):



La transformation du formiate en formamide exige une température assez élevée nettement supérieure à 100°, et d'autre part, l'action réductrice de cette amide semble se faire seulement à une température élevée de l'ordre de 180°, ce qui permet d'expliquer les insuccès constatés avec les cétones ayant un point d'ébullition trop bas. Nous avons fait agir directement la formamide, préparée à part, sur deux cétones de ce genre: la méthylisopropylcétone (Eb = 94°) et la méthylisobutylcétone (Eb = 117°) qui ont été maintenues, dans ces conditions, à l'ébullition pendant plusieurs heures. Nous avons eu des résultats assez complexes dont l'étude n'a pas été poussée très loin, et dans lesquels la proportion d'amine ayant pris naissance semble de prime abord assez faible.

En revanche, l'action du formiate sur deux autres cétones bouillant plus haut: butyrone (Eb = 144°) et méthyl-nonylcétone, nous a permis d'aboutir avec des rendements acceptables à des amines primaires.

Le mode opératoire employé est celui d'Ingersoll et de ses collaborateurs (4,5,15): il consiste à chauffer le formiate d'ammonium solide, pris à raison de 3,5 à 4 molécules pour une molécule de cétone; l'eau formée par la transformation progressive du formiate en formamide s'échappe au travers d'une petite colonne de rectification, entraînant une fraction de la cétone qui, après avoir été séparée de l'eau, est remise de temps à autre en réaction. Après quelques heures la distillation de l'eau cesse, la température dans le vase réactionnel s'élève et le mélange devient homogène; on maintient la température vers 175°-180° pendant 4 à 5 heures environ, jusqu'à cessation d'entraînement d'une matière solide blanchâtre constituée par un sel d'ammonium. L'addition d'eau fait séparer le dérivé formylé qui est ensuite hydrolysé par chauffage à l'ébullition durant 40 minutes avec de l'acide chlorhydrique (100 cm³ d'acide concentré pour une molécule de cétone): de là une solution de chlorhydrate d'amine qui soumise éventuellement à un entraînement par la vapeur d'eau peut être dépouillée de la cétone non combinée, ensuite l'addition de soude libère l'amine.

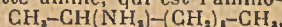
Amino-4 heptane. — Cette amine a déjà été préparée par la réduction de l'oxime de la butyrone (18 à 21). Nous l'avons obtenue à partir de cette cétone même avec un rendement de 40 0/0; elle se carbonate très facilement à l'air, et se présente comme un liquide incolore, à odeur ammoniacale, donnant une coloration rouge avec le réactif de Sivadjian (14) (solution de tétrachloroquinone dans l'épichlorhydrine). Le dosage de la basicité indique pour une mol/g la consommation de 977 cm³ d'acide ClH normal, en présence de rouge de méthyle.

Les propriétés physiques sont les suivantes :

$E_{b_{760}}$: 140°-141° corr.; $d_{4}^{13} = 0,771$; $n_D^{13} = 1,4212$; d'où R_m . observée = 37,39; R_m . calculée = 37,75.

Le chlorhydrate, préparé à partir de l'amine sous l'action de ClH aqueux, est, après évaporation de l'eau, soumis à deux cristallisations successives, d'abord dans un mélange d'alcool méthylique et d'éther, puis dans l'acétone. Il fond sur le bain de mercure à 247°, ce qui est en accord avec les essais antérieurs (18 à 22).

Isoundécylamine. — Cette amine, qui est l'amine-2 undécane,



a été déjà obtenue par la réduction de l'oxime de la méthylnonylcétone (11 à 13). Nous l'avons préparée, par l'action du formiate d'ammonium sur la cétone même, à raison de 18 g d'amine pour 52 g de cétone.

L'*isoundécylamine* se présente comme un liquide incolore, d'odeur ammoniacale atténuée, se carbonatant rapidement à l'air. Elle donne les réactions des amines primaires: coloration rouge avec le réactif de Sivadjan; coloration rouge violet avec le nitroprussiate de sodium et l'acétone. Le dosage de la basicité, en présence de phénolphaléine, indique pour 1 mol/g la consommation de 9870 cm^3 de ClH $n/10$.

Les constantes physiques présentent les valeurs ci-après :

$E_{b_{11}}$: 104°-105° corr.; $d_4^{16} = 0,792$; $n_D^{16} = 1,4349$; $n_D^{16} = 1,4372$; $n_D^{16} = 1,4429$.

	C	D	F	F-C
R_m . observée $\frac{n_2-1}{n_1+2} \frac{M}{d}$	56,39	56,65	57,29	0,90
R_m . calculée	56,16	56,42	57,06	0,90
Exaltation moléculaire.....	0,23	0,23	0,23	
Exaltation spécifique	0,13	0,13	0,13	

Dispersion spécifique, $10^4 (n_f - n_c)/d = 101$

Dispersion spécifique relative $(16,1) 10^4 (n_f - n_c)/(n_c - 1) = 184$ (°)

Tension superficielle (**), $\gamma_{17} = 28,6$ dyn/cm; d'où parachor observé = 501; parachor calculé = 493.

L'activité capillaire, à l'égard de l'eau, a été examinée tant à partir de l'amine libre que de quelques dérivés: chlorhydrate, sulfamate. Les mesures de tension superficielles ont été faites, sur des solutions aqueuses, à l'aide d'un compte-gouttes de Duclaux, maintenues à la température de 17°, et en employant comme liquide de comparaison l'eau elle-même. Il a été pesé, à chaque essai, 20 gouttes dont la durée d'écoulement atteint au moins trois minutes; nous avons réuni les résultats dans le tableau ci-après :

Concentration en gramme dans 1.000 parties de solution	Tension superficielle (dyn/cm)	Abaissement relatif 0/0
Amine libre, 0	73,2	
Amine libre, 0,06	49	33
Amine libre, 0,22	28,5	62
Amine libre, 0,22 + $ClNa$, 10	27	64
Chlorhydrate d'amine, 5	43	41
Chlorhydrate d'amine, 15	29	61
Chlorhydrate d'amine, 30	29	61
Chlorhydrate d'amine 15 + ClH , 8	27	64
Sulfamate d'amine, 2,3	55	25
Sulfamate d'amine, 4,7	46	37
Sulfamate d'amine 10	33	55
Sulfamate d'amine 1,5 + acide sulfamique, 1	57	22

L'inspection de ce tableau montre que l'amine libre a une activité capillaire marquée, activité qui est moindre dans le cas de certains dérivés de salification; on constate qu'elle persiste en milieu acide. Le mélange ci-dessus mentionné de chlorhydrate et d'acide chlorhydrique additionné de son volume de glycérine permet d'ailleurs de souffler aisément des bulles.

En outre, nous avons préparé quelques dérivés cristallisés de l'amine savoir: le chlorhydrate, déjà connu (11), qui, après cristallisation dans l'alcool et dans l'éther fond à 84°; le dérivé acétylé (11), à partir d'une solution hydroalcoolique

(*) La dispersion spécifique relative montre, pour les amines primaires aliphatiques, la valeur moyenne: 185. La présence d'un noyau aromatique en augmente notablement la valeur, ainsi pour le composé $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_3$, elle atteint 294. Dans le groupe aromatique la forme structurale exerce une telle influence que l'établissement d'une valeur moyenne semble quelque peu illusoire.

(**) Mesurée par la méthode de pesée des gouttes avec le benzène comme corps de référence.

à 50 0/0, qui fond à 57°-58°; le dérivé benzoylé qui, mis à cristalliser successivement dans l'éther de pétrole et dans l'alcool méthylique, fond à 83°-84° (11,17).

Action sur des cétones non saturées. — La réaction de Leuckart semble avoir été rarement appliquée à de telles cétones. Nous-mêmes, avec J. Poizat (24), avons fait agir la méthylhepténone naturelle avec la formamide, ce qui nous a conduits normalement au dérivé formylé non saturé. Mais nous avons pensé qu'il serait intéressant de mettre en jeu une cétone α -éthylénique qui présente plus de singularité, et nous avons fait choix de l'oxyde de mésityle. Comme cette cétone non saturée à un point d'ébullition assez bas (130°), nous avons conduit notre essai non plus avec du formiate mais avec de la formamide. A cet effet, nous chauffons 33 g d'oxyde de mésityle avec 58 g de formamide; le mélange est d'abord jaune clair puis devient rouge orangé, et on remarque qu'il distille entre 54° et 66° environ 10 g d'un liquide incolore que nous avons reconnu être de l'acétone. Si l'on continue le chauffage le liquide brunit, puis vers 160° se décompose. Après élimination de la formamide par distillation il reste un résidu à partir duquel, en premier examen, nous n'avons obtenu aucun produit défini.

Dans cette réaction, il semble possible d'envisager qu'il y ait eu fixation d'eau sur l'oxyde de mésityle pour former du diacétonealcool qui se dédoublerait aisément en deux molécules d'acétone. Quant au produit résiduel il pourrait comprendre des dérivés de condensation de l'oxyde de mésityle, ou bien des dérivés pyridiques comme il en a été signalé à partir de l'acétone et du formiate d'ammonium par Leuckart (2), ou par condensation d'amide avec l'acétone par Piclet et Stahelin (23). Nous nous proposons de revenir ultérieurement sur cette question.

(1) LEUCKART, *Ber.*, 1885, 18, 2341; 1886, 19, 2128; 1887, 20, 104; 1889, 22, 1409-1851. — (2) LEUCKART, *J. prak. Chem.*, 1890, 41, 330. — (3) WALLACH, *Ann.*, 1905, 343, 59. — (4) INGERSOLL, BROWN, KIM, BEAUCHAMP, JENNINGS, *J. amer. chem. Soc.*, 1936, 58, 1808. — (5) INGERSOLL, *Organic syntheses*, 1937, 17, 76. — (6) E. OTT, *Ann.*, 1931, 488, 193; *J. prak. Chem.*, 1941, 158, 302. — (7) WEGLER, *Ber.*, 1935, 68, 1057; 1936, 69, 2073. — (8) NOVELLI, *J. am. chem. Soc.*, 1939, 61, 520. — (9) MINGOIA, *Chem. Zents.*, 1940, II, 1472. — (10) SCHIEDT, *J. prak. Chem.*, 1941, 157, 203. — (11) PONZIO, *Gazz. Chim. Italiana*, 1894, 24, 11, 277. — (12) MANNICH, *Ber.*, 1902, 35, 2145. — (13) THOMS, MANNICH, *Ber.*, 1903, 36, 2554. — (14) SIVADJIAN, *Bull. Soc. Chim.*, 1935, 2, 623. — (15) DICKISON, INGERSOLL, *J. amer. chem. Soc.*, 1939, 61, 2479. — (16) DŒUVRE, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 224. — (17) DE PAOLINI, RIBET, *Gazz. chim. Italiana*, 1932, 62, 1041. — (18) NOYES, *Am. chem. Journ.*, 1893, 15, 542. — (19) KISHNER, *Chem. Zentr.*, 1900, I, 653. — (20) MAILHE, *Bull. Soc. Chim.*, 1914, 15, 327. — (21) VAVON, BOURGEOIS, *C. R.*, 1936, 202, 1593. — (22) PYMAN, *J. Chem. Soc.*, 1914, 103, 859. — (23) PICTET, STAHELIN, *C. R.*, 1916, 162, 876. — (24) DŒUVRE, J. POIZAT, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 438.

(Faculté des Sciences de Lyon.)

N° 90. — Dosage de très petites quantités d'arsenic; par L. BERTIAUX (2.2.44).

Les très petites quantités d'arsenic ne peuvent être dosées exactement que par néphélométrique, soit après précipitation à l'état de sulfure, d'iodure, soit à l'état d'arsenic métallique.

La présente méthode utilise la précipitation d'un iodure d'arsenic composé qui présente une sensibilité beaucoup plus grande que les précédents.

La réaction est spécifique de l'arsenic; les métaux en petites quantité (Sb-Pb-Bi-Sn-Cu-Cd-Co-Zn-Ni) ne gênent pas la réaction.

Méthodes volumétriques.

L'arsenic se trouve généralement en petites quantités dans bien des métaux et alliages; les méthodes gravimétriques et volumétriques perdent de leur intérêt pour ce dosage parce qu'elles manquent de sensibilité.

Méthodes néphélométriques.

On a donc recours à des méthodes néphélométriques très sensibles et spécifiques de l'arsenic.

Trois méthodes sont déjà utilisées. Nous allons les passer en revue. Nous pouvons les classer dans l'ordre suivant, en tenant compte de leur sensibilité :

- 1° Méthode au sulfure d'arsenic;
- 2° Méthode à l'iodure d'arsenic;
- 3° Méthode à l'arsenic métallique.

Dans l'application de ces méthodes on utilise la distillation préalable de l'arsenic, à l'état de chlorure arsénieux; en principe, après cette distillation, le distillat doit être exempt de composés métalliques réagissant avec les réactifs utilisés.

Dans la première méthode, il suffit d'ajouter au distillat une solution saturée d'acide sulfhydrique fraîche et de comparer le trouble jaune produit par le sulfure d'arsenic; la coloration est nette mais la sensibilité est limitée à 0,0001 g de AS pour un volume de 100 cm³.

La seconde méthode est très sensible mais elle a l'inconvénient d'être influencée par l'oxygène de l'air.

En effet, en présence de l'air, l'iodure de potassium (ou de sodium) donne toujours des traces d'iode libre qui peuvent fausser les résultats de l'analyse.

La troisième méthode est également très sensible; elle présente cependant l'inconvénient de ne pas précipiter tout l'arsenic à l'état métallique, une partie de celui-ci pouvant passer à l'état d'arsénite.

Nouvelle méthode.

Nous avons mis au point une méthode très sensible permettant le dosage quantitatif de l'arsenic par néphélométrique.

Cette méthode a beaucoup d'analogie avec la seconde méthode car c'est l'iodure de potassium ou de sodium qui est utilisé comme réactif mais celui-ci est mélangé au préalable avec du sulfite de sodium pour éviter la formation d'iode libre.

Dans cette méthode, la solution arsénieuse à examiner n'a pas besoin d'être chauffée, opération toujours dangereuse pour l'arsenic dans un milieu aussi riche en acide chlorhydrique.

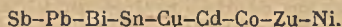
Principe.

Cette méthode consiste à ajouter à la solution arsénieuse un mélange de sulfite de soude et d'iodure de potassium, en solution aussi concentrée que possible, pour ne pas étendre trop la solution dont la concentration en HCl doit être égale ou supérieure à $d = 1,15$.

Le précipité qui se forme très lentement ne présente pas la coloration de l'iodure d'arsenic (rouge) mais celle d'un blanc jaunâtre pour de très petites quantités. Pour des quantités importantes sa couleur est orangée.

La sensibilité de la réaction permet de déceler 1/100^e de mg d'arsenic dans 100 cm³ de solution. Le précipité reste très longtemps en suspension et ne semble pas se redissoudre si l'on dilue la solution après une demi-heure de précipitation. Le précipité est un iodosulfure d'arsenic dont la composition correspond à la formule $I_2S_2As_2$.

Les métaux suivants, en petites quantités, ne gênent pas la réaction :



Mode opératoire.

La solution chlorhydrique provenant de la distillation de l'arsenic est additionnée de 20 cm³ d'un mélange à parties égales de sulfite de sodium et d'iodure de potassium (ou de sodium) (*) dans l'éprouvette même dans laquelle cette solution a été recueillie; transvaser dans un bécber de 500 cm³ environ; laver succinctement avec 30 cm³ d'eau maximum. Mélanger et laisser en repos pendant une demi-heure.

Préparer pendant ce temps une série de vases dans lesquels on introduit des quantités croissantes d'arsenic; y verser 110 cm³ d'acide chlorhydrique $d = 1,15$ puis 20 cm³ du mélange de sulfite de sodium et d'iodure de potassium ou de sodium.

Laisser en repos pendant une demi-heure puis comparer le contenu du bécber contenant l'analyse, avec les différents types préparés comme il est dit plus haut.

Domaine d'utilisation.

Cette méthode permet le dosage d'arsenic jusqu'à 2 mg environ dans la prise d'essai: on peut encore augmenter ce domaine d'utilisation et le faire passer à 8 mg d'arsenic environ, en diluant l'analyse et types, mais seulement après un repos de une demi-heure, avec 3 ou 4 fois son volume d'eau. Si l'on possède un colorimètre à double cellules photoélectriques, cette comparaison se fait après avoir établi au préalable une courbe des teneurs en arsenic en fonction de la compacité du précipité formé dans les conditions ci-dessus indiquées.

Laboratoire Central
de la Compagnie Française des Métaux.

(*) Iodure de potassium ou de sodium, solution à 10 0/0. Sulfite de sodium, solution à 10 0/0.

N° 91. — Dosage d'un mélange d'acétone et d'acide acétylacétique;
par H. CARON, D. RAQUET et M. FLOUQUET (8.1.44).

Pour doser un mélange d'acétone et d'acide acétylacétique, les auteurs, au lieu de séparer l'acétone par distillation dans le vide ou à l'aide d'un courant d'air, préconisent un procédé basé sur l'extraction chloroformique en milieu chloruré.

Pour doser un tel mélange on emploie ordinairement, soit la méthode d'Embden et Schliep, soit celle de Folin, soit celle d'Engfeldt.

Embden et Schliep dosent la totalité des corps cétoniques par distillation du liquide primitif en milieu acide, puis effectuent, de la même façon, un titrage d'acide acétylacétique sur une autre partie de la solution après en avoir chassé l'acétone par distillation dans le vide à une température égale ou inférieure à 34°. L'acétone est alors calculée par différence.

Folin après avoir, comme précédemment, dosé la totalité des corps cétoniques par distillation en milieu acide, pratique le dosage de l'acétone seule en l'entraînant par un courant d'air de sa solution préalablement saturée de chlorure de sodium et additionnée d'acide oxalique ou d'acide phosphorique pour l'isoler de ses combinaisons éventuelles. Quant à l'acide acétylacétique, il peut être déterminé, soit sur le liquide privé d'acétone, soit par différence entre le résultat trouvé pour l'acétone seule et celui obtenu par le titrage de la totalité des corps cétoniques.

Enfin Engfeldt, après avoir dosé l'ensemble des corps cétoniques comme les auteurs précédents, évalue dans un second essai l'acétone seule après avoir détruit l'acide acétylacétique par oxydation permanganique en milieu acétique.

Nous avons pensé qu'au lieu d'enlever l'acétone par distillation dans le vide ou par un courant d'air, on pouvait la séparer du mélange par un dissolvant approprié: parmi les dissolvants que les circonstances actuelles nous ont permis de nous procurer, c'est le chloroforme qui nous a paru le plus pratique et qui nous a donné les meilleurs résultats.

En faisant l'extraction dans la solution après saturation par le chlorure de sodium l'acétone est complètement enlevée par le chloroforme et, si d'autre part, on a soin d'alcaliniser pour salifier l'acide acétylacétique, celui-ci ne se dissout pas.

L'acétone est alors dosée dans la solution chloroformique, quant à l'acide acétylacétique il est déterminé par différence entre l'acétone totale provenant d'une distillation en milieu acide et l'acétone préexistante trouvée par le dosage dans la solution chloroformique. Si l'on ne disposait que d'une petite quantité de liqueur primitive, on pourrait évaluer l'acide acétylacétique sur le résidu de l'extraction chloroformique.

MODE OPÉRATOIRE. — *Extraction.* — Introduire 10 à 20 cm³ du mélange dans une ampoule à décantation, les additionner de chlorure de sodium à la dose de 3 g pour 10 cm³. Agiter jusqu'à dissolution, puis alcaliniser par de la lessive de soude à 10 0/0 et une quantité connue et en excès de solution décimormale d'iode (par exemple 20 cm³ pour une dose d'acétone ne dépassant pas 15 mg dans la prise d'essai chloroformique). Laisser en contact 10 minutes en agitant fortement de temps en temps. Acidifier alors par environ 15 cm³ d'acide chlorhydrique 1/5 et doser par une solution décimormale de thiosulfate. Il faut avoir soin d'agiter énergiquement surtout à la fin pour mettre bien en contact l'iode avec le thiosulfate. Le terme de la réaction est apprécié facilement à l'aide de l'empois d'amidon.

Dosage de l'acétone. — Dans un grand Erlenmeyer mettre une partie aliquote du soluté chloroformique: 25 ou 10 cm³ suivant la richesse présumée en acétone du mélange. Ajouter 30 à 40 parties d'eau au minimum, 10 cm³ de potasse ou de soude à 10 0/0 et une quantité connue et en excès de solution décimormale d'iode (par exemple 20 cm³ pour une dose d'acétone ne dépassant pas 15 mg dans la prise d'essai chloroformique). Laisser en contact 10 minutes en agitant fortement de temps en temps. Acidifier alors par environ 15 cm³ d'acide chlorhydrique 1/5 et doser par une solution décimormale de thiosulfate. Il faut avoir soin d'agiter énergiquement surtout à la fin pour mettre bien en contact l'iode avec le thiosulfate. Le terme de la réaction est apprécié facilement à l'aide de l'empois d'amidon.

Faire un essai témoin en opérant dans les mêmes conditions avec une quantité égale de chloroforme et déduire la quantité d'iode absorbé dans cet essai de celle trouvée lors du dosage de l'acétone dans le chloroforme.

Cet essai témoin est effectué parce qu'en faisant agir de l'iode sur du chloroforme en milieu alcalin une certaine quantité d'iode disparaît en oxydant le formiate résultant de l'action de l'alcali sur le chloroforme, l'iode ainsi absorbé croît avec la quantité d'alcali utilisé et le temps de contact. Dans les conditions où l'on opère: 10 cm³ de soude ou de potasse à 10 0/0 et 10 minutes de contact, il disparaît environ 0,1 cm³ d'iode N/10. A la rigueur on peut donc négliger l'essai témoin et déduire cette quantité.

A 1 cm³ de liqueur décimormale d'iode disparu correspond 0,967 mg d'acétone.

Dosage de l'acétone totale. — 100 cm³ du mélange, ou une quantité connue diluée à 100 cm³, sont mis dans un ballon de 400 à 500 cm³ et additionnés de 1 cm³ d'acide phosphorique. On adapte ce ballon à un réfrigérant descendant et on distille en recueillant dans une éprouvette graduée contenant 5 cm³ d'eau distillée, jusqu'à

ce qu'il soit passé 25 cm³ de liquide. Le tube de dégagement plongeant dans l'eau pour éviter des pertes par volatilisation. Les 30 cm³ de liqueur renferment les 95/100 (1) de l'acétone totale primitivement contenue dans la prise d'essai chloroformique. Sur une partie aliquote, on effectue le dosage iodométrique habituel et, lors des calculs, on multiplie les résultats trouvés par le facteur 100/95.

Dosage de l'acide acétylacétique. — La teneur en acide acétylacétique, exprimée en acétone, est donnée par la différence entre le chiffre trouvé pour l'acétone totale et celui obtenu par dosage dans le chloroforme.

Voici quelques résultats fournis par cette méthode sur des mélanges de quantités connues d'acétone et d'acide acétylacétique, ce dernier étant évalué en acétone.

Mélange contenant en mg		Distillation acide en mg	Extraction chloroformique en mg	Acide acétylacétique par différence en mg
Acétone totale.....	53,5	54,3		
— préformée.....	10,9		10,9	
Acide acétylacétique.....	42,6			43,4
Acétone totale.....	94,5	95,4		
— préformée.....	51,9		52,7	
Acide acétylacétique.....	42,6			42,7
Acétone totale.....	137,6	137,4		
— préformée.....	52,5		55,1	
Acide acétylacétique.....	85,1			82,3
Acétone totale.....	145,8	143,5		
— préformée.....	103,2		100,6	
Acide acétylacétique.....	42,6			42,9

Des essais comparatifs ont montré que la méthode basée sur l'extraction chloroformique donne des résultats aussi exacts que ceux fournis par le procédé Engfeldt, tout en étant d'une exécution plus rapide et de meilleurs résultats que ceux obtenus par la méthode de Folin qui, pour l'acétone préformée, accuse des doses généralement un peu faibles, par suite probablement du fait que l'auteur fait agir l'acétone sur un hypoiodite alors que, d'après la remarque de Hatcher et Horword, il faut dans le dosage iodométrique de l'acétone ajouter l'iode au mélange d'acétone et d'alcali.

(1) D'après les essais que nous avons effectués il passe dans ces conditions, en moyenne, 95/100 de l'acétone contenue dans le liquide soumis à la distillation.

N° 92. — Recherches sur des composés organométalliques.

IV. Quelques sels d'éthyl- et de phénylmercure; par P. RUMPF (22.12.43).

Étude des divers cas pouvant se présenter lors de la transformation des mélanges d'halogénures organomercuriques en sels purs. A titre d'exemples, sont décrites les préparations de l'iodure, du nitrate et d'un phosphate d'éthylmercure. Indications sur les sels de phénylmercure.

Au cours de cette suite de recherches (1), j'ai montré que des mélanges d'halogénures d'alcoylmercures sont aisément obtenus par action du chlorure mercurique sur les bromures d'alcoylmagnésium et peuvent être directement utilisés pour la préparation des produits antiseptiques qui résultent de la condensation des hydroxydes organomercuriques avec les mercapto-acides. J'ai décrit en outre la transformation de ces mélanges en halogénures purs.

Le présent travail souligne que la synthèse organomagnésienne convient encore dans le cas des sels d'arylmercures, ce qui peut être intéressant lorsqu'on veut avoir un isomère qui ne se forme pas par mercuration directe.

Les modes opératoires mis au point antérieurement fournissent, à l'état pur, n'importe quel sel organomercurique insoluble à froid, dans l'eau et dans l'alcool (exemple de l'iodure d'éthylmercure). Si l'hydroxyde lui-même est peu soluble, comme ceux du dodécylmercure et des homologues supérieurs précédemment étudiés, il est facile de l'isoler, de le purifier et de le transformer, par neutralisation, en un sel quelconque. Ces opérations sont plus délicates lorsque le cation organométallique donne un hydroxyde beaucoup plus soluble que les halogénures: nous en verrons un exemple à propos du phosphate di-éthylmercurique.

Pour préparer un sel organomercurique nettement soluble dans l'eau, si l'on dispose d'un sel d'argent correspondant qui puisse être mis en solution dans l'alcool dilué, il est particulièrement avantageux d'opérer par double décomposition en milieu hydro-alcoolique, à partir d'un léger excès du mélange d'halogénures. Cette méthode m'a fourni le nitrate d'éthylmercure pur, nécessaire pour une détermination électrométrique de la basicité de l'hydroxyde. Le procédé indiqué s'applique, sans grandes modifications, à l'acétate de phénylmercure (2). Il ne convient évi-

demment pas lorsque le sel d'argent, auquel on devrait avoir recours, est insoluble (cas des phosphates).

Certains sels d'éthylmercure, et notamment le phosphate di-éthylmercurique qui donne des solutions aqueuses concentrées et stables, exercent, sur la multiplication cellulaire, une action récemment mise en évidence dans divers laboratoires de physiologie végétale (3) (4) et comparable à celle de la colchicine. C'est cette considération qui m'a conduit à décrire un mode d'obtention du phosphate, applicable à l'échelle industrielle, malgré les difficultés inhérentes à ce cas particulier.

Il est désormais facile de disposer de tous les produits exigés par une étude physicochimique ou pharmacologique des composés dissymétriques du mercure, à caractère salin, ce qui nous permettra, par exemple, de les comparer aux dérivés analogues de l'étain, du germanium, du carbone.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Iodure et nitrate d'éthylmercure. — Pour la préparation de l'iodure, j'ai repris le mode opératoire décrit, dans la première partie de cette suite de *recherches sur des composés organométalliques*, à propos du chlorure et du bromure d'éthylmercure purs : action du nitrate d'argent sur la solution alcoolique bouillante du mélange d'halogénures, précipitation de la liqueur filtrée par un excès d'acide iodhydrique dilué. Le produit, soigneusement lavé, est épuisé, à 4 ou 5 reprises, par 250 cm³ d'alcool bouillant. Lamelles nacrées. F = 185°-186°. Rt : 90 0/0.

7,75 g du mélange d'halogénures ou, de préférence, 9 g d'iodure pur sont introduits dans 300 cm³ d'alcool. On ajoute 4,25 g de nitrate d'argent en solution dans 15 cm³ d'eau tiède et, après deux heures d'ébullition à reflux au bain-marie, 200 cm³ d'eau; puis, on chasse l'alcool. La liqueur, filtrée à froid, est évaporée à sec dans le vide et fournit un nitrate impur, grisâtre, fondant vers 80°. Ce sel est extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool éthylique. On peut lui faire subir une purification parfaite en le précipitant lentement, par l'éther de pétrole, de sa solution dans le minimum d'alcool méthylique pur. Après séchage sous vide, F. inst. vers 87°.

Phosphate di-éthylmercurique. C₂H₅O₂PHg₂. — Le mode opératoire précédent n'est pas applicable, à cause de l'insolubilité du phosphate d'argent. La meilleure préparation d'un phosphate d'éthylmercure consiste à traiter par l'acide phosphorique une solution alcoolique concentrée de l'hydroxyde. On obtient un rendement particulièrement élevé en travaillant dans l'alcool absolu. Même en présence d'un excès de cation organométallique, le phosphate di-éthylmercurique PO₂H₂-(C₂H₅-Hg)⁺, précipite seul, très pur.

L'hydroxyde a été isolé et purifié selon le procédé de Slotta et Jacobi (5, p. 283) : 15 g du mélange d'halogénures d'éthylmercure sont recouverts d'alcool méthylique et chauffés, pendant un quart d'heure, au bain-marie bouillant, avec 50 cm³ d'une solution à 40 0/0 de potasse caustique dans l'alcool méthylique. On filtre à chaud; on ajoute 12,5 cm³ d'eau, et chasse l'alcool méthylique à 60°, dans le vide. Si l'hydroxyde d'éthylmercure cristallise, on élimine tant bien que mal la majeure partie des halogénures alcalins et de l'excès de potasse, à l'état de solution concentrée. Dans tous les cas, on dissout ensuite l'hydroxyde dans 60 cm³ de pyridine sèche; après 10 minutes de repos à 70°, le reste de la lessive de potasse a précipité sous forme de gouttelettes. On décante, filtre sur Iéna et chasse la pyridine dans le vide à 60°.

Le résidu huileux, très dense, faiblement coloré, peut être purifié d'après les indications de Slotta et Jacobi (nouvelle dissolution dans la pyridine et cristallisation), ou être directement utilisé pour la préparation du phosphate pur. On le dissout dans 20 cm³ d'alcool et on ajoute lentement, vers 60°, 2,75 g d'acide phosphorique à 90 0/0 étendu de 10 cm³ d'alcool. Après refroidissement, un abondant précipité est essoré, lavé à l'alcool et séché. F (déc.) = 173°-175°. Rt : 10,5 g (env. 75 0/0) (*). Une seule recristallisation dans 15 parties d'alcool absolu bouillant fournit un excellent rendement en phosphate rigoureusement pur. F (inst.) = 176°.

Analyse (dosage titrimétrique par l'acétate d'uranyle): trouvé P₂O₅ 13,1; calculés P₂O₅ 12,8, pour PO₂H₂-(C₂H₅-Hg)⁺; 21,7, pour PO₂H₂-C₂H₅-Hg⁺; 9,06, pour PO₂-(C₂H₅-Hg)⁺.

Sels de phénylmercure. — La meilleure préparation des halogénures consiste à précipiter, au moyen des ions Cl⁻, Br⁻ ou I⁻, une solution d'acétate de phénylmercure, aisément obtenu par mercuration directe du benzène (5). Mais j'ai tenu à vérifier sur ce cas particulier la généralité de la méthode organomagnésienne. Rt : 55 0/0 par rapport au bromobenzène.

Les halogénures de phénylmercure étant très peu solubles dans l'alcool bouillant, on a intérêt, pour avoir le nitrate (R inst. vers 180°), à opérer la double décompo-

* On peut récupérer le cation éthylmercure des eaux-mères par précipitation à l'état de chlorure : 1,5 g.

sition avec le nitrate d'argent au sein du solvant mixte alcool-benzène, déjà utilisé dans le cas des alcoylmercures à longue chaîne hydrocarbonée (1). Pour passer du mélange d'halogénures à l'hydroxyde cu à l'acétate beaucoup plus solubles, l'expérience montre qu'il convient de recourir à des modes opératoires comparables à ceux qui viennent d'être respectivement décrits à propos de l'hydroxyde (cf. 5, p. 287) et du nitrate d'éthylmercure. L'acétate est soluble dans le benzène et une cristallisation dans ce carbure fournit un produit très pur (F. : 148°-150°).

(1) P. RUMPF, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1942, 9, 535-541; 661-667. — (2) R. OTTO, *J. prakt. Chem.* (2), 1870, 1, 179-186. — (3) J. E. SASS, *Phytopathology*, 1937, 27, 95-99. — (4) G. R. BATES, *Nature Lond.*, 1940, 145, 262-263. — (5) K. H. SLOTTA et K. R. JACOBI, *J. prakt. Chem.* (2), 1928, 120, 249-300. — (6) G. RÆDER et N. BLASI, *Ber.*, 1914, 47, 2748-2752.

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

N° 93. — Dosage des composés organiques au moyen de la spectrographie Raman; par Ph TRAYNARD (11.2.44)

On sait que la théorie classique de l'effet Raman suppose que les vibrations émises par les molécules sont incohérentes. Elles sont, par conséquent, additives et par suite l'intensité du flux lumineux diffusé est proportionnel au nombre des molécules présentes dans le volumes diffusant.

Il s'ensuit donc que si l'on sait mesurer les flux lumineux émis par un certain tube contenant d'abord un corps pur A puis ensuite ce même corps A en présence d'un autre, quelconque d'ailleurs, on aura, en faisant le rapport des 2 flux la proportion de A présent dans le mélange.

Ceci suppose que l'on peut mesurer avec fidélité et précision le flux lumineux diffusé par un tube Raman au cours des deux opérations dont il vient d'être question. Pour ce faire, nous nous sommes arrêtés aux dispositions suivantes :

La raie excitatrice est la raie 4358 Å émise par un arc à mercure alimenté par une batterie d'accumulateurs. On attend avant de mettre une expérience en route que l'arc ait pris son régime normal de marche ce qui demande trois quarts d'heure environ. Le tube est toujours disposé dans la même position au sein de l'image de l'arc grâce à des repères convenablement choisis. Nous avons vérifié que, dans ces conditions, on pouvait obtenir une même valeur du flux diffusé pendant l'unité de temps pour 2 poses successives et que cette valeur ne dépendait pas de la durée des poses, ce qui montre que les fluctuations de brillance de l'arc sont négligeables par suite des temps de pose relativement longs nécessaires pour impressionner la plaque photographique.

La mesure des flux lumineux pose des problèmes plus délicats. Il faut tout d'abord éliminer l'« effet de plaque ». Les plaques ne sont pas toutes semblables entre elles et l'étalonnage doit être fait sur chacune d'elles. Dans ce but on projette un spectre continu provenant d'une lampe à incandescence pendant des temps constants mais avec des fentes d'ouverture du spectrographe variables sur un certain nombre de plages dont les noircissements constitueront ensuite les noircissements étalons.

On aura donc, au-dessus de chaque raie Raman, une série de plages dont les noircissements correspondront à des flux de même longueur d'onde parfaitement connus en valeur relative.

Il faut ensuite tenir compte du fond continu qui accompagne toujours un spectre Raman. Ce fond continu n'est souvent pas assez intense pour impressionner visiblement la plaque car il reste dans la zone de « sous-exposition » mais le flux émis de cette façon vient s'ajouter au flux émis par effet Raman et fausse celui-ci. Il faut donc le mesurer afin de le retrancher du flux total. Dans ce but les spectres Raman sont enregistrés sur des plages ayant déjà été impressionnées par le flux lumineux qui produit le premier noircissement mesurable. On sera sûr d'avoir, de cette façon, un fond continu dont le noircissement viendra s'intercaler entre les noircissements de 2 plages étalons.

Les noircissements sont mesurés avec un microphotomètre enregistreur de Kipp and Zonen. On porte sur le même film enregistreur la courbe représentant le noircissement d'une raie Raman pour le corps pur, autant que possible la plus intense et la mieux dégagée, puis celle représentant le noircissement de la même raie dans le mélange et enfin les courbes de noircissements des plages étalons.

On peut dresser la courbe de noircissement de la plaque et interpoler sur cette courbe pour trouver la valeur du flux émis par effet Raman en soustrayant du flux total, le flux dû au fond continu.

Les applications ont été faites au pinène d'Alep et de Bordeaux en se basant sur la raie 1460 de double liaison, puis au mélange benzène-toluène en se basant sur la raie 522 du toluène. Ces résultats sont réunis dans le tableau suivant :

Numéro de plaque	Corps dosé	Corps mélangé à	Rapport des flux	
			trouvé	calculé
22	Pinène pur		1	1
24	Pinène	Tétrachlorure de carbone	0,68	0,65
25	Pinène	Tétrachlorure de carbone	0,50	0,50
		Alcool éthylique	0,50	0,44
27	Pinène	Nopinène	0,72	0,73
		Nopinène	0,72	0,74
28	Toluène	Benzène	0,29	0,29
		Benzène	0,57	0,59
29	Toluène	Benzène	0,57	0,54
		Benzène	0,29	0,28
34	Toluène	Benzène	0,88	0,90

On voit que l'accord est bon. L'erreur moyenne est de 2 0/0. Nous avons pu mesurer ainsi avec les plaques 25 et 27 la quantité de nopinène présente dans le pinène d'Alep, le chiffre trouvé, 26,50/0, est en bon accord avec celui fourni par un dosage polarimétrique.

Les diverses méthodes proposées précédemment (1) en vue de rendre l'effet Raman quantitatif exigent généralement que l'on prépare à l'avance des mélanges étalons et que l'on évalue une propriété caractéristique, rapport de l'intensité de 2 raies (2) par exemple en fonction de la concentration. Une pareille courbe une fois donnée, on peut faire un dosage des 2 corps particuliers en présence. Le cas des mélanges ternaires ou quaternaires nécessite généralement une modification de la méthode.

Au contraire, dans la méthode qui vient d'être exposée le corps en étude est dosé indépendamment des autres constituants du mélange, leur nombre importe peu et leur nature aussi. La seule condition est que le corps présente une raie Raman au moins suffisamment dégagée pour en permettre une photométrie exacte. Cette condition est généralement vérifiée si le mélange n'est pas trop riche en constituants.

Les dosages effectués par cette méthode présentent en outre l'avantage d'être assez rapides. Dans le cas des mélanges benzène-toluène, on peut obtenir les spectres nécessaires en 2 heures et dépouiller la plaque en 1 heure. Ce qui porte à 3 heures le temps nécessaire pour ce dosage. On a d'ailleurs avantage à bloquer sur une même plaque plusieurs dosages analogues puisqu'alors on gagne le temps perdu à l'étalonnage de la plaque (un quart d'heure) et surtout celui perdu à faire le spectre de référence du corps pur (45 minutes).

(1) On trouve une bibliographie complète de la question dans un article de J. GOUBEAU-RAMAN, *Spektralanalyse* extrait de *Physikalische Methoden der analytischen Chemie*, Leipzig, 1939, t. 3. — (2) DUPONT et DULOU, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 1935, 2, 2156.

(Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale supérieure.)

N° 94. — La chimie du caoutchouc. L'interaction des corps éthyléniques et du caoutchouc; par Jean LE BRAS et Patrice COMPAGNON (11.12.43).

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

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

Introduction. — On sait que l'hydrocarbure caoutchouc a une structure éthylénique; sa chimie, dont les premières bases ont été exposées en 1902 par C. O. Weber (1) et qui a fait l'objet, en 1930, d'une très importante mise au point de H. L. Fisher (2), présente, en conséquence, les caractères principaux de celle des dérivés éthyléniques:

- addition de l'hydrogène et des métalloïdes de la première famille (chlore et brome en particulier),
- addition d'hydracides,
- scission par l'ozone,
- autoxydation,

— isomérisation au moyen de catalyseurs d'isomérisation des dérivés éthyléniques, tels l'acide sulfurique ou les chlorures métalloïdiques.

Mais, à côté de ces réactions générales, il en est d'autres qui se trouvent également en relation avec l'insaturation de la molécule et aussi avec sa structure macromoléculaire, et qui ont pris, dans le cas particulier de cet hydrocarbure, une importance primordiale, car ce sont elles qui conditionnent sa mise en œuvre et ses emplois.

Notamment, l'action du soufre provoque une modification fondamentale : la vulcanisation, qui fait passer le caoutchouc d'un état à prédominance plastique à un état à prédominance élastique et se traduit par une insolubilisation. La vulcanisation n'est d'ailleurs pas le fait du soufre seul et il a été montré que de nombreux autres agents sont, eux aussi, capables de vulcaniser le caoutchouc. Bien que Ch. Goodyear ait découvert cette réaction en 1839, l'accord ne s'est pas encore complètement établi sur son mécanisme, mais la tendance actuelle est cependant d'admettre qu'il consiste à transformer l'agglomérat de molécules filiformes en un réseau tridimensionnel.

Toutefois, il faut préciser que le terme « vulcanisation » est un mot technique qui doit être réservé à l'obtention de produits *élastiques* possédant un certain ensemble de propriétés; il n'englobe donc pas forcément toutes les modifications correspondant à un accroissement de la grandeur moléculaire par formation de ce que l'on pourrait appeler des anastomoses reliant les molécules filiformes primitivement isolées (*).

A l'opposé de ce genre de transformations, le caoutchouc peut présenter le phénomène inverse, c'est-à-dire une dégradation moléculaire, le produit obtenu étant constitué de molécules plus petites. Ce processus se ramène pratiquement à une autoxydation, de nombreux composés n'ayant d'autre effet que de la catalyser.

On doit noter accessoirement, que certains réactifs sont susceptibles d'intervenir dans un sens ou dans l'autre, selon les modalités de leur mise en œuvre. C'est, par exemple, le cas de l'oxygène agissant sur des solutions de caoutchouc : d'une manière à peu près générale, il provoque leur dégradation, ce qui se traduit par un abaissement de leur viscosité; mais il peut cependant, dans des conditions bien particulières, donner naissance à des gels (3).

Enfin, et c'est ce qui contribue à la complexité de la chimie du caoutchouc, non seulement l'intervention de causes en apparence souvent minimes peut entraîner des transformations opposées, mais encore, mises à part quelques exceptions, les réactions dont l'hydrocarbure caoutchouc est le siège ne sont pas simples : plusieurs effets s'exercent simultanément et provoquent finalement des modifications de natures chimiques mal définies (**). On a pu cependant parvenir empiriquement à les rendre reproductibles et à obtenir ainsi des produits de transformation utilisables : caoutchoucs chlorés, chlorhydratés, cyclisés, « isomérisés », oxydés, qui ont étendu les domaines d'application de cette matière aux peintures et vernis (caoutchouc chloré, rubbone, pliolite), aux poudres à mouler (plioform), aux feuilles transparentes (pliofilm), voire même aux fibres artificielles (tensolite).

Le caoutchouc et les composés éthyléniques.

La rapide esquisse que nous venons de donner de la chimie du caoutchouc résume les principaux points que l'on en connaissait en 1938. A cette date, Bacon et Farmer (5) décrivent l'addition de l'anhydride maléique à cet hydrocarbure, addition réalisée en solution sous l'effet du peroxyde de benzoyle. Cette réaction constituait les prémices d'un nouveau chapitre important, mais dont le caractère éthylénique du caoutchouc laissait cependant pressentir l'existence : l'interaction avec des composés oléfiniques à double liaison active, notamment ceux qui sont désignés souvent sous le vocable de « vinyliques ».

En effet, on trouvait, en 1941, à l'Institut Français du Caoutchouc (6), que d'autres composés éthyléniques actifs, le nitrile acrylique en particulier, pouvaient dans certaines conditions se combiner à l'hydrocarbure caoutchouc lorsqu'on les polymérisait au sein du latex. On découvrait, à la même époque, que cette combinaison s'opérait également selon un processus tout à fait différent : par simple malaxage

(*) Remarquons qu'un tel effet peut être observé sans qu'il y ait obligatoirement combinaison au caoutchouc des réactifs mis en jeu.

(**) Cela explique que nous ayons employé, à dessein, le terme de « dégradation » et non pas celui de « dépolymérisation ».

De même le mot polymérisation ne peut ici être appliqué en toute rigueur pour exprimer l'accroissement de la grandeur moléculaire. Il serait désirable de disposer à cette fin d'un terme spécial, par exemple celui de *synèse* (du grec *σύνεσις* : union, jonction) qui a déjà été proposé par M. le professeur Ch. Dufraisse, dans le cas spécial des réactions de prothèse-synèse (4), et pourrait être étendu à l'ensemble des phénomènes dans lesquels il y a union de molécules, sans considération du nombre et de la nature des liens impliqués l'adjectif correspondant serait : « synésique ».

du caoutchouc avec ces composés, phénomène particulièrement net dans le cas de l'anhydride maléique.

Il est essentiel de faire remarquer à ce propos que le malaxage, contrairement à ce que l'on a cru pendant longtemps, ne consiste pas simplement en un traitement mécanique. Les transformations observées font intervenir une action chimique, due à une oxydation par l'oxygène ambiant, oxydation qui se produit alors avec une intensité anormale; elle se traduit principalement, quand ce traitement est appliqué au caoutchouc seul, par un ramollissement de la masse dit « plastification », conséquence d'une diminution de la longueur des molécules.

Or, si l'on malaxe, non pas du caoutchouc seul, mais un mélange de caoutchouc et d'anhydride maléique (7) (8), on observe, à l'inverse de la plastification habituelle, une augmentation de la raideur de la masse, vraisemblablement attribuable à la création de molécules plus grosses par interaction entre les deux produits mis en œuvre. Le fait qu'une telle réaction entre doubles liaisons puisse être ainsi provoquée constitue un phénomène tout à fait nouveau, attribuable sans doute aux peroxydes qui prennent naissance au cours du malaxage du caoutchouc (9). On sait, en effet, que les peroxydes, puissants agents de dégradation dans l'autoxydation des corps éthyléniques, sont également des catalyseurs très employés de polymérisation.

Ainsi, la combinaison entre l'hydrocarbure caoutchouc et les composés éthyléniques actifs apparaît comme un phénomène général, pouvant être réalisé dans les diverses conditions habituellement mises en jeu pour ce genre de réactions :

- en solution : type anhydride maléique (5);
- dans la masse : type anhydride maléique par réaction au malaxeur (6);
- en émulsion : type nitrile acrylique-latex (6).

En ce qui concerne l'étude chimique de ce phénomène, il y a lieu de rappeler que, si l'on sait que la molécule d'hydrocarbure caoutchouc correspond à un polyisoprène et si l'on est d'accord pour admettre que c'est une macromolécule filiforme, on discute encore sur certaines particularités de sa structure. Nous ne pouvons, dans ces conditions, prétendre résoudre le problème beaucoup plus complexe de la constitution des combinaisons du caoutchouc avec d'autres corps éthyléniques et nous nous bornerons sur ce point à émettre quelques hypothèses. Les expériences décrites dans le présent travail ont eu pour buts principaux :

1° D'établir qu'il y a effectivement combinaison entre les composés éthyléniques considérés et le caoutchouc;

2° De préciser les caractères essentiels des différents produits obtenus selon les modalités de la réaction.

L'intérêt pratique présenté par l'obtention de composés de ce genre a déjà été exposé (7); nous n'y reviendrons pas ici.

Preuves de la combinaison des composés éthyléniques au caoutchouc.

On ne peut pas se baser sur le fait que les propriétés du caoutchouc se modifient, même dans une grande mesure, en présence d'une substance étrangère pour affirmer qu'il y a eu effectivement réaction avec cette substance. On sait, en effet, qu'un grand nombre d'agents sont capables d'entraîner des transformations profondes du caoutchouc, qui passe de l'état souple et élastique à un état dur, voire même cassant, mais thermoplastique. Ces produits de conversion conservent cependant la composition centésimale $(C_2H_2)_n$ et l'on dit que l'on a affaire à des réactions d'isomérisation (10), bien qu'en réalité la valeur de n varie aussi; le terme d'isomérisation reste cependant justifié, car il y a certainement modification de la structure.

Dans le cas qui nous occupe, les changements observés dans les propriétés du caoutchouc ne sont pas le fait d'une isomérisation: il s'agit d'une *combinaison* entre les composés éthyléniques considérés et le caoutchouc, comme le montrent les considérations suivantes :

1° *Réaction en solution* (*). — Bacon et Farmer étudiant l'action de l'anhydride maléique sur le caoutchouc en solution s'appuient, pour démontrer l'addition de ce réactif, sur l'augmentation de poids du caoutchouc précipité de la solution. L'agent précipitant employé est l'alcool éthylique: le caoutchouc doit donc précipiter et l'anhydride non combiné rester en solution. Cette preuve serait peut-être insuffisante s'il n'y avait que de petites quantités d'anhydride maléique mises en jeu; mais, comme les auteurs ont réussi à fixer, dans certaines conditions opératoires plus de 100 p d'anhydride maléique pour 100 p de caoutchouc, il ne peut pas subsister de doute sur la réalité de cette addition.

D'autre part, nous avons pu réaliser la même réaction en faisant agir en solution, non plus de l'anhydride maléique, mais du nitrile acrylique. Nous avons obtenu, en respectant certaines conditions opératoires (11), un produit soluble dans le benzène et contenant, d'après le dosage d'azote dans le produit sec, près de 10 O/0

(*) Les détails opératoires relatifs à ces diverses réactions sont indiqués dans la partie expérimentale.

de nitrile acrylique : or, il ne peut s'agir ni de nitrile acrylique simplement mélangé au caoutchouc et non combiné, car ce produit est très volatil (*), ni de nitrile acrylique polymérisé indépendamment du caoutchouc, car ce polymère est remarquable par son insolubilité dans les solvants (12).

2° *Réaction dans la masse.* — En l'absence de tout solvant, l'anhydride maléique se combine au caoutchouc par malaxage du mélange, ainsi qu'il l'a été indiqué plus haut, ou encore par simple chauffage en présence d'un catalyseur approprié, le peroxyde de benzoyle, par exemple. Ce deuxième cas se prête moins bien à l'étude car le peroxyde a dans ces conditions une action propre très marquée sur le caoutchouc seul (13), et il est difficile de faire une discrimination entre cette action et celle de l'anhydride maléique. Nous nous limiterons ici à l'examen du premier cas.

L'introduction de l'anhydride maléique dans le caoutchouc se fait directement au malaxeur sur un poids déterminé de gomme (8), en poursuivant le malaxage pendant une durée suffisante pour que la réaction soit achevée; l'augmentation du poids de la masse indique la quantité d'anhydride qui a été ajoutée (**). Par extraction acétonique il est aisé de séparer l'anhydride maléique qui n'a pas réagi et de le doser dans l'extrait. Ce que l'on retrouve ainsi ne correspond qu'à une petite fraction de la quantité introduite.

Par exemple, on a obtenu les chiffres suivants :

— anhydride maléique introduit : 12 p pour 100 de caoutchouc,
— anhydride maléique non combiné (dosé dans l'extrait) : 1,1 p pour 100 de caoutchouc;

la différence, soit 10,9 p. 100 de caoutchouc, représente la quantité d'anhydride maléique combiné.

Le produit de la réaction se prête mal, du fait de son insolubilité, aux déterminations chimiques, telles que mesure de l'indice d'acide ou de l'indice d'iode. Mais son analyse centésimale, qui n'a qu'une signification relative puisqu'elle ne s'adresse pas à un corps pur, atteste cependant des modifications profondes de sa composition chimique.

Caoutchouc combiné à l'anhydride (après extraction à l'acétone).....	C = 80,4 0/0
	H = 10,9 0/0
Caoutchouc témoin extrait à l'acétone.....	C = 85,9 0/0
	H = 11,7 0/0

La différence (6,3 0/0) entre les totaux C + H des deux échantillons peut être attribuée, en gros, à l'oxygène de l'anhydride combiné; elle correspond à 12,8 0/0 d'anhydride, ce qui est bien l'ordre de grandeur de la quantité trouvée pondéalement (10,9 0/0).

3° *Réaction en émulsion.* — Ici la combinaison est déterminée par addition d'un catalyseur, l'hydroperoxyde d'éthyle par exemple.

Des essais ont été effectués notamment en utilisant, au lieu d'anhydride maléique, le styrène, l'acétate de vinyle, divers esters acryliques, les nitriles méthacrylique et acrylique. Il est beaucoup plus difficile ici que dans les cas précédents de prouver la réalité d'une combinaison du composé éthylénique au caoutchouc; en effet, tous ces composés peuvent, contrairement à l'anhydride maléique, se polymériser sur eux-mêmes et il est malaisé de faire une discrimination entre ce polymère et le produit d'addition au caoutchouc, tous deux prenant simultanément naissance dans des proportions relatives variables. C'est ainsi que, dans le cas que nous avons plus spécialement étudié : celui du nitrile acrylique, le polymère de ce composé est insoluble dans tout solvant; d'autre part, la réaction modifie le caoutchouc en lui conférant une insolubilité notable et qui ne permet plus de le dissoudre que dans des conditions telles (paradichlorobenzène bouillant, par exemple) que sa structure peut s'en trouver changée. Cette impossibilité de séparer le caoutchouc modifié du polymère de nitrile acrylique nous a donc empêchés d'acquiescer des preuves directes de la combinaison chimique du nitrile acrylique au caoutchouc (***).

En conséquence, nous avons seulement suivi la réaction, d'une façon expérimentale indirecte, en comparant l'action des solvants sur les produits résultant de la coagulation de deux catégories d'émulsions constituées :

— l'une, par du latex au sein duquel a été polymérisé le nitrile acrylique, et qui peut par conséquent contenir le polymère de nitrile acrylique à côté de la combinaison caoutchouc-nitrile acrylique;

— l'autre, d'un mélange de latex et d'une dispersion du polymère de nitrile

(*) La contre-épreuve obtenue en effectuant la réaction en absence de catalyseur montre que l'augmentation de la teneur en azote est pratiquement négligeable.

(**) En toute rigueur il faudrait tenir compte de l'augmentation de poids que subit le caoutchouc quand il est malaxé seul, augmentation due à la fixation d'oxygène de l'air (14); mais, pour les temps de malaxage considérés, cette valeur est très faible et reste inférieure à 0,1 0/0.

(***) On peut envisager d'obtenir une preuve de cette nature en utilisant, au lieu de nitrile acrylique, du nitrile méthacrylique qui donne un polymère soluble dans quelques non-solvants du caoutchouc (15)

acrylique, selon le mode opératoire précédemment utilisé par Schidrowitz et ses collaborateurs (16), et dans le produit de coagulation de laquelle le caoutchouc se trouve certainement sous forme non modifiée.

Les différences de propriétés mises en évidence par le tableau I, pour des teneurs

TABLEAU I.

Quantité de nitrile polymérisé ou copolymérisé pour 100 p de caoutchouc	Polymérisation du nitrile acrylique au sein du latex				Mélange latex + polymère de nitrile acrylique			
	Action des solvants sur le coagulum		Action des solvants sur le vulcanisat **		Action des solvants sur le coagulum		Action des solvants sur le vulcanisat **	
	Gonflement 0/0		Gonflement 0/0		Gonflement 0/0		Gonflement 0/0	
	Benzène	Essence	Benzène	Pétrole lampant	Benzène	Essence	Benzène	Pétrole lampant
0	346	190	
4,3	non mesurable dissous en grande partie	313	184	
6,2	1025	925	279	180				
20	1000	850	221	134				
22,5	non mesurable, dissous en grande partie	278	158	
34,5	825	700	148	89				
39	non mesurable, dissous en grande partie	246	127	
56,5	775	550	111	50				
59,6	non mesurable, dissous en grande partie	164	89	

(**) Mélange utilisé :

Caoutchouc modifié ou caoutchouc + polymère de nitrile acrylique.....	100
ZnO.....	5
Soufre.....	3
Pentaméthylènedithiocarbamate de pipéridine.....	1
Acide stéarique.....	1
Phényl-β-naphtylamine.....	1

Cuisson: 10 minutes à 143°.

semblables (*) en nitrile acrylique, prouvent que la polymérisation du nitrile acrylique au sein du latex a entraîné des modifications profondes du caoutchouc.

Toutefois, on ne pouvait exclure *a priori* la possibilité que les catalyseurs, utilisés pour provoquer la réaction (hydroperoxyde d'éthyle, eau oxygénée, persulfate d'ammonium...) soient seuls responsables de ces modifications. Spence et Ferry (17) ont indiqué, en effet, que la proportion de caoutchouc cru soluble dans les solvants usuels (ce qu'on est convenu d'appeler « caoutchouc-sol ») pouvait être diminuée ou augmentée par action sur le latex de divers catalyseurs, suivant que l'on opérait en absence ou en présence d'air. Mais des expériences témoins, effectuées en absence de nitrile acrylique, nous ont fourni un coagulum parfois non modifié et le plus souvent dégradé, c'est-à-dire mou, collant et soluble en plus grande proportion dans les solvants. Ce sont là les caractères d'une transformation inverse de celle observée en présence de nitrile acrylique.

En conséquence, puisque les modifications du caoutchouc constatées ne sont attribuables, ni à son mélange avec du polymère de nitrile acrylique, ni à la seule action des catalyseurs, la combinaison du nitrile acrylique au caoutchouc apparaît comme très probable.

Caractères généraux des produits obtenus.

On éprouve toujours de grandes difficultés quand on désire comparer entre eux des produits de transformation du caoutchouc, car on ne peut les distinguer par les caractères physiques précis habituellement utilisés en chimie organique.

(*). Il n'est pas possible, dans de telles expériences, d'opérer à volonté sur des mélanges dont les teneurs soient exactement les mêmes dans les deux cas; aussi avons-nous dû nous contenter de comparer des mélanges de compositions voisines.

Pour classer les composés obtenus dans les réactions que nous venons de décrire entre le caoutchouc et les dérivés éthyléniques, nous nous sommes basés sur les affinités pour les solvants. On peut obtenir des valeurs numériques en déterminant, d'une part, la fraction dissoute dans le solvant employé, d'autre part, le gonflement subi par la partie insoluble. On met ainsi en évidence, en ce qui concerne le comportement vis-à-vis du benzène, les caractères généraux suivants (observations portant sur des échantillons contenant environ 10 0/0 de composé éthylénique combiné), qui montrent que les trois modalités selon lesquelles peut être réalisée la réaction ne conduisent pas à des produits de propriétés identiques :

a) *Réaction en solution.* — Les produits obtenus dans nos conditions expérimentales (solutions à 3 0/0 en poids de caoutchouc) sont en général solubles à l'état cru dans les solvants usuels. Il a été établi par ailleurs (11) que l'insolubilité partielle qui se manifestait parfois dépendait essentiellement d'une action propre du catalyseur et pouvait être évitée.

A l'état vulcanisé, le gonflement est beaucoup plus faible que celui des échantillons témoins : par exemple, il diminue de moitié dans l'essence, pour 10 0/0 environ de nitrile acrylique fixé.

b) *Réaction dans la masse.* — Elle fournit des produits insolubles à l'état cru et dont le gonflement est du même ordre que celui des vulcanisats ordinaires au soufre. A l'état vulcanisé, le gonflement est inférieur à celui des témoins préparés à partir de caoutchouc non modifié.

c) *Réaction en émulsion.* — A l'état cru, les produits formés sont pratiquement insolubles, mais présentent un gonflement élevé. A l'état vulcanisé, le gonflement diminue en fonction de la teneur en nitrile acrylique (voir le tableau I). On ne peut, toutefois, pas faire de comparaison quantitative avec ce que donnent les réactions en solution ou dans la masse puisque, ainsi que nous l'avons indiqué, la proportion de nitrile acrylique effectivement combiné au caoutchouc n'est pas exactement connue dans ce troisième cas.

A ces éléments de différenciation, on peut ajouter quelques indications sur l'aspect physique à l'état cru : de nature plastique lorsqu'ils ont été préparés en solution, ces produits ont au contraire, quand la réaction a été effectuée dans la masse, une élasticité marquée et les apparentant au caoutchouc vulcanisé; quant à ceux obtenus en émulsion, ils présentent une condition intermédiaire qu'il est malaisé de définir.

Après vulcanisation, on constate pour tous ces dérivés un allongement plus faible et une dureté plus grande que pour les vulcanisats témoins.

Hypothèses relatives à la structure des produits de la réaction.

D'après le comportement habituel des composés éthyléniques actifs, on peut déjà imaginer dans le cas de l'anhydride maléique (le plus simple puisque ce corps ne se polymérise pas sur lui-même) plusieurs probabilités de combinaison avec le caoutchouc (*) :

a) Les molécules d'anhydride maléique unissent les chaînes de caoutchouc par leurs extrémités, par suite d'une affinité plus grande en ce point due, par exemple, à la présence de doubles liaisons conjuguées ou d'une valence terminale libre (schéma I) :

b) Elles se fixent sur des doubles liaisons quelconques prises au hasard des rencontres, ce qui a pour effet de conduire à une structure en réseau, correspondant à ce qui est actuellement admis pour le phénomène de la vulcanisation (schéma II) ;

c) Elles se fixent sur deux doubles liaisons d'une même molécule de caoutchouc, par exemple sur deux doubles liaisons voisines, comme il l'a été suggéré par Bacon et Farmer (5) (schéma III) ;

d) On doit considérer enfin le processus spécial d'addition substituante décrit par Diels et Alder (18), selon lequel on aurait, dans le cas du caoutchouc, établissement d'une liaison entre un CH₂ de la chaîne isoprénique et un CH de l'anhydride maléique, avec migration d'un atome d'hydrogène (schéma IV).

Ce dernier processus a pu être établi pour de nombreux hydrocarbures non saturés, le propylène en particulier, par identification chimique des produits obtenus (19) ; comme le mode opératoire consiste également en un chauffage en solution, on se trouve assez enclin à admettre la formation d'une telle structure dans la réaction de Bacon et Farmer (**).

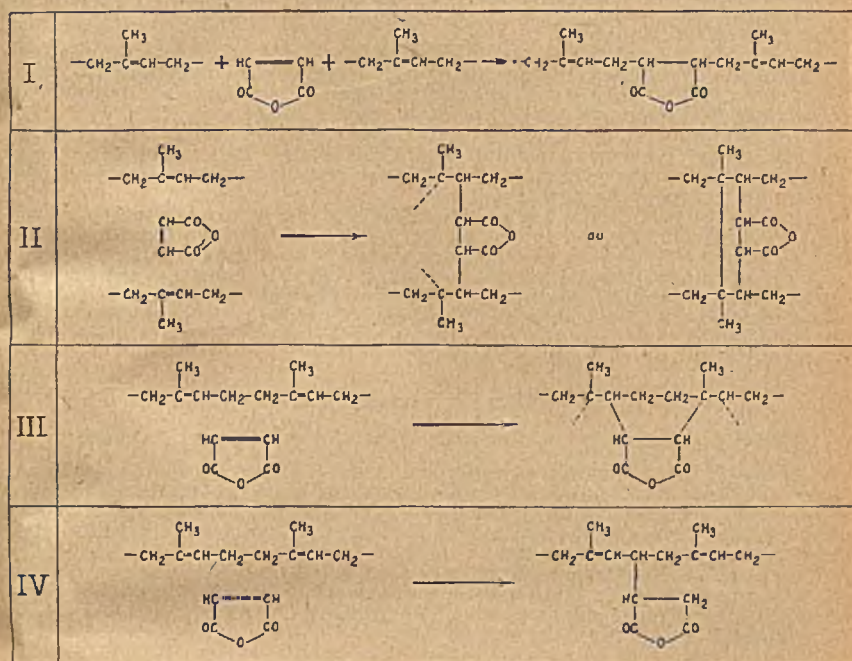
Les différences observées entre les produits obtenus en solution diluée et ceux

(*) Quelques-unes d'entre elles ont été précédemment envisagées par l'un de nous (7).

(**) On peut également supposer, comme l'a indiqué M. le P^r Ch. DUFRASSE dans un de ses récents cours au Collège de France, que la réaction est plus complexe et se produit avec intervention de peroxydes (car, même si l'on n'ajoute pas de catalyseurs peroxydiques, il faut toujours tenir compte de ceux qui se forment dans la masse lors du malaxage).

Après une première addition substituante (schéma IV), il y aurait déshydrogénation

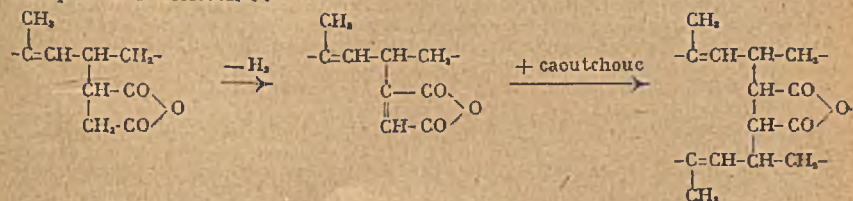
que donne la réaction au sein du caoutchouc nous conduisent alors à penser que, dans le premier cas, il doit y avoir surtout addition de l'anhydride maléique sur des molécules isolées de caoutchouc, tandis que, lorsqu'on opère en phase homogène, la configuration en réseau est la plus probable : on s'explique ainsi l'analogie avec les vulcanisats usuels des produits obtenus dans ces dernières conditions, en particulier leur insolubilité dans les solvants, même pour de très faibles proportions de composé éthylénique combiné, 10/0 d'anhydride maléique par exemple (*).



Lorsqu'on a affaire, non plus à l'anhydride maléique, qui est apte à entrer en copolymérisation sans être lui-même polymérisable, mais à des substances facilement polymérisables comme le nitrile acrylique, l'acide acrylique, l'acétate de vinyle, etc..., les configurations que l'on peut envisager sont plus complexes. Les ponts formés entre les molécules de caoutchouc peuvent être alors de longueurs très variées et composés chacun d'un nombre quelconque de maillons polymérisés, conduisant ainsi à un réseau plus ou moins lâche. Si le monomère est susceptible de se polymériser lui-même en réseau, les ponts intermoléculaires pourront avoir eux-mêmes une structure complexe.

En ce qui concerne les produits de réaction obtenus en émulsion il est difficile de se faire une opinion, puisqu'ils comportent une fraction importante de polymère de nitrile acrylique formé indépendamment. Il semble cependant que, en raison de leur insolubilité, on doive plutôt les rapprocher des composés préparés dans la masse que de ceux qui prennent naissance en solution.

sous l'action des peroxydes, puis nouvelle addition substituant conduisant à la formation d'un pont intermoléculaire :



(*) Rappelons que la quantité minimum de soufre nécessaire pour entraîner la vulcanisation est de 0,15 p seulement.

Nouvelle contribution aux théories de la vulcanisation.

Si l'on examine d'une façon objective, et en dehors de toute considération chimique, le produit d'action de l'anhydride maléique au sein du caoutchouc, on constate qu'il y a eu « vulcanisation » du caoutchouc.

Quand on veut donner une explication chimique des différences observées entre les produits de la réaction selon que celle-ci a lieu dans la masse du caoutchouc ou en solution diluée, on conclut à la formation très probable, dans le premier cas, d'une structure en réseau, le composé éthylénique actif constituant des ponts entre les molécules de caoutchouc.

La conclusion de ces deux propositions est que l'effet dit « de vulcanisation » doit être dû à l'établissement de ponts entre les molécules filiformes d'hydrocarbure caoutchouc. Cette théorie de la vulcanisation, qui avait déjà pour elle de nombreux arguments (20), se trouve donc encore renforcée.

Il est important de souligner, en outre, que les divers composés éthyléniques essayés, et qui produisent qualitativement les mêmes effets, n'ont de commun que leur double liaison : le mécanisme de leur action vulcanisante ne peut donc mettre en jeu que cette double liaison.

Au contraire, avec les autres agents vulcanisants, pour lesquels intervient toujours, directement ou indirectement, l'un des éléments de la deuxième famille des métalloïdes (*), on peut envisager des formes de réaction très variées, comme il en est, notamment, dans le cas du soufre (22), l'agent vulcanisant par excellence. Remarquons, toutefois, que ce dernier est un élément qui présente d'étroites ressemblances avec les monomères vinyliques, tant par la structure non saturée de sa molécule $S = S$ que par la faculté qu'elle possède de construire une chaîne —S-S-S-S— à propriétés élastiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Réaction en solution (D'après le mode opératoire de Bacon et Farmer).

On dissout dans 230 parties en poids de toluène : 7 parties de caoutchouc, 10 parties d'anhydride maléique et 1 partie de peroxyde de benzoyle. On chauffe 18 heures à 100°. On précipite ensuite le caoutchouc modifié par addition de 4 volumes d'alcool pour 1 volume de toluène. Le produit séché sous vide contient environ 10 0/0 d'anhydride maléique fixé.

Remarque. — Nous avons utilisés également, d'une manière analogue, d'autres dérivés, par exemple les anhydrides itaconique et citraconique, l'acide acrylique, les nitriles acrylique et méthacrylique. Les rendements sont très variables suivant le composé éthylénique mis en œuvre.

Réaction dans la masse du caoutchouc.

Voir le mémoire indiqué à la référence 8, dans lequel la réaction de l'anhydride maléique au malaxeur est décrite en détail.

Réaction en émulsion.

Une condition essentielle pour que la réaction puisse avoir lieu est qu'il n'y ait pas d'ammoniaque; par conséquent, si l'on travaille avec du latex ordinaire stabilisé avec cet alcali, il sera indispensable de le chasser. Une méthode plus simple consiste à utiliser un latex, tel que le revertex, qui ne contient pas d'ammoniaque.

Le mélange réactionnel pourra, par exemple, être le suivant : latex exempt d'ammoniaque, amené à une teneur en caoutchouc de 20 0/0 et auquel on ajoute 2 0/0 en poids d'Igepon T (sel de sodium de l'acide oléyl-méthylamino-éthylsulfonique), 0,5 0/0 de persulfate d'ammoniaque, 10 0/0 de nitrile acrylique. Le nitrile acrylique est introduit en dernier lieu. On agite vigoureusement. L'émulsion obtenue, très stable, est laissée en récipient clos pendant 4 jours, à 55°. La masse est alors prise en gelée, que l'on met à macérer au bain-marie avec une solution de bisulfite de soude à 5 0/0, puis qu'on lave soigneusement et sèche. Par passages entre les cylindres d'un malaxeur, on obtient une feuille, semblable à une feuille de crêpe et qui contient habituellement 35 parties de nitrile acrylique polymérisé pour 100 parties de caoutchouc.

(1) C. O. WEBER, *The Chemistry of India Rubber*, Londres, 1902. — (2) H. L. FISHER, *Chemical Reviews*, 1930, 7, 51. — (3) H. STAUDINGER, *Proc. Rubber Techn. Conference*, London, 1938, p. 253. — (4) Ch. DUFRAISSE et P. COMPAGNON, *Rev. Gén. Caout.*, 1941, 18, 39. — (5) R. G. R. BACON et E. H. FARMER, *Proc. Rubber Techn. Conference*, London, 1938, p. 256. — (6) P. COMPAGNON et J. LE BRAS, *C. R. Acad. Sci.*, 1941, 212, 616; *Rev. Gén. Caout.*, 1941, 18, 89. — (7) J. LE BRAS, *Rev. Gén. Caoutch.*, 1942, 19, 43. — (8) P.

(*) A l'exclusion, toutefois, des processus de vulcanisation par condensation (4) (21).

COMPAGNON et O. BÖNNET, *Rev. Gén. Caoutch.*, 1942, 19, 79. — (9) Ch. DUFRAISSE et R. VIELLEFOSSE, *Rev. Gén. Caoutch.*, 1935, 12, n° 114, 3. — (10) H. L. FISHER et E. M. MAC COLM, *Ind. Eng. Chem.*, 1927, 19, 1328. — (11) P. COMPAGNON et A. DELALANDE, *Rev. Gén. Caoutch.*, 1943, 20, 133. — (12) W. KERN et H. FERNOW, *J. prakt. Chem.*, 1942, 160, 281. — (13) I. I. OSTROMISLENSKY, *India Rubber World*, 1929, 81, n° 3, 55. — (14) F. H. COTTON, *Trans. I. R. I.*, 1931, 6, 487; W. F. BUSSE, *Ind. Eng. Chem.*, 1932, 24, 140. — (15) W. KERN et H. FERNOW, *J. prakt. Chem.*, 1942, 180, 296. — (16) R. G. R. BACON, E. H. FARMER et P. SCHIDROWITZ, *Proc. Rubber Techn. Conference*, London, 1938, p. 525; R. G. R. BACON et P. SCHIDROWITZ, *Trans. I. R. I.*, 1939, 15, 152. — (17) D. SPENCE et J. D. FERRY, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, 59, 1648. — (18) Voir, par ex., R. DELABY, *Bull. Soc. Chim.* [5], 1937, 4, 768. — (19) K. ALDER, F. PASCHER et A. SCHMITZ, *Berichte*, 1943, 78, 27. — (20) Voir, par ex., J. L. BRAS et P. COMPAGNON, *Chimie et Ind.*, 1941, 48, 291. — (21) A. J. WILDSCHUT, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1942, 61, 898. — (22) Voir, par ex., R. HOUWINK et G. J. VAN AMERONGEN, *Rev. Gén. Caoutch.*, 1942, 19, 293.

(Institut Français du Caoutchouc.)

N° 95. — Sur quelques dérivés du cyclopentadiène;
par MM. S. DAVID, G. DUPONT et C. PAQUOT (15.12.43).

Les auteurs obtiennent par hydrogénation catalytique le cyclopentène à partir du cyclopentadiène. Celui-ci traité, à basse température, par ClH se fournit le chlorure de Δ_1 -cyclopentényle duquel on passe successivement au nitrile Δ_1 -cyclopenténique et à l'acide correspondant.

Le cyclopentadiène, extrait des gaz de four à coke, peut sembler au point de départ intéressant pour des synthèses organiques. Le but de cette note est d'indiquer quelques résultats obtenus dans cette voie.

Le cyclopentadiène lui-même a été préparé par nous par distillation lente de son dimère qui nous avait été fourni gracieusement par la Compagnie des Mines de Béthune. Nous avons pu obtenir le spectre Raman du cyclopentadiène. Une difficulté pour cette détermination tient au fait que, pendant la durée de la pose qui est assez longue (16 heures), le carbure subit une polymérisation notable. Pour obtenir le spectre du carbure pur nous avons dû, suivant la technique de Reitz (1), effectuer huit distillations intermédiaires dans le tube Raman. Les raies caractéristiques du spectre trouvé coïncidaient avec celles déjà données par Reitz. Une raie de fréquence 1.501 cm^{-1} caractérise, par sa basse fréquence, la conjugaison des doubles liaisons présentes dans la molécule.

Hydrogénation.

L'hydrogénation du cyclopentadiène a déjà été réalisée par divers auteurs, (Eykman (2) à l'aide du nickel réduit, Zélinesky (3) à l'aide du noir de platines Buu-Hoi (4) à l'aide du nickel Raney) mais ceux-ci, dans les conditions où ils opéraient ont toujours obtenu le cyclopentane.

Reprenant l'hydrogénation à froid à l'aide du nickel Raney nous avons constaté que la courbe d'absorption de l'hydrogène présentait une variation de pente très nette après la fixation d'une molécule d'hydrogène. Arrêtant à ce moment l'opération, nous avons obtenu du cyclopentène pratiquement pur ($E = 44^\circ$). Le spectre Raman possède une raie de fréquence 1.615 cm^{-1} et est exempt de la raie 1.501 cm^{-1} caractéristique du diène.

L'hydrogénation du cyclopentadiène se fait donc nettement, par cette méthode, en deux étapes, et elle fournit sans doute le moyen le plus simple et le plus pratique d'obtention du cyclopentène.

L'hydrogénation complète conduit au cyclopentane bouillant à 49° et caractérisé par son spectre Raman.

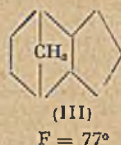
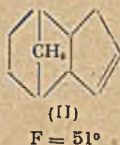
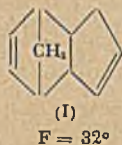
Notons que le cyclopentène et le cyclopentane donnent avec l'alcool absolu (employé comme solvant dans l'hydrogénation) des azétropes ayant respectivement comme point d'ébullition 43° et $45,5^\circ$ et qu'il convient de détruire par lavage avec de l'eau.

D'autre part, un essai d'hydrogénation à l'aide du sodium et de l'alcool a échoué : le cyclopentadiène se polymérise, dans ces conditions, avec une extrême facilité et est à peu près intégralement transformé en son dimère.

Hydrogénation du dimère du cyclopentadiène.

Le dimère du cyclopentadiène (I) a déjà été soumis à l'hydrogénation progressive en présence de noir de palladium par Staudinger (5) qui a montré la formation

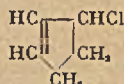
intermédiaire du dérivé dihydrogéné (II) (F. = 56°), puis du tétrahydrure (III) (F. = 77°).



Avec le nickel Raney à froid, nous avons également obtenu une hydrogénation progressive caractérisée par une légère cassure dans la courbe d'hydrogénation après absorption d'une molécule d'hydrogène. Les produits obtenus se distinguent bien, en dehors de leurs points de fusion, par les raies caractéristiques de leurs spectres Raman. Nous donnons ici le spectre obtenu par nous pour le dérivé dihydrogéné, — spectre plus complet que celui donné dans la littérature :

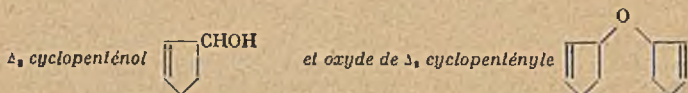
210 (b 4)-366 (an 1)-403 (an 2)-448 (an 1)-486 (an 2)-522 (an 2)-669 (an 3)-682 (an 3)-741 (an 1)-775 (an 4)-788 (an 5)-819 (an 2)-879 (an 7)-920 (an 7)- 944 (an 6)-990 (an 0)-1035-1052 (b 3)-1077 (an 0)-1105 (an 0)-1131 (an 0)-1188 (an 0)-1295 (an 2)-1328 (an 1)-1356 (an 1)-1435-145 (b 3)-1612 (an 10).

Chlorure de Δ_2 -cyclopentényle.



Perkins (7) a montré que ce chlorure pouvait être obtenu par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux et sec sur le cyclopentadiène mais il est très instable; il perd spontanément HCl et se polymérise rapidement, même à -10° . Le bromure, que l'on peut préparer de façon analogue, présente es mêmes inconvénients. Nous avons essayé d'obtenir le bromure de Δ_2 -cyclopentényle en fixant l'acide bromhydrique en présence de peroxyde de benzoyle, mais nous n'avons ainsi obtenu que le bromure de Δ_2 -cyclopentényle.

Ces corps, et en particulier le chlorure, se sont, malgré leur instabilité, montrés des agents de synthèse intéressants, à condition de les utiliser rapidement dans les milieu même où ils se sont formés. Voici quelques synthèses que nous avons pu ainsi réaliser :



Le Δ_2 -cyclopenténol avait été déjà préparé, avec d'assez mauvais rendements, par oxydation du cyclopentène à l'aide de l'anhydride sélénieux (7) ou du tétracétate de plomb (8). Nous l'obtenons ici beaucoup plus aisément par saponification du chlorhydrate à l'aide d'une solution aqueuse de carbonate de soude. L'alcool est accompagné de son éther oxyde en proportion d'autant plus forte que la basicité du milieu est plus élevée. On sépare aisément les deux constituants par distillation fractionnée.

Pour préparer le chlorure de Δ_2 -cyclopentényle on traite 33 g (0,5 m) de cyclopentadiène en solution dans son poids de toluène et refroidi à -15° , par un courant gazeux de HCl sec jusqu'à augmentation de poids de 17 g. On laisse se terminer la réaction pendant 1 heure dans le mélange réfrigérant.

La solution toluénique est alors traitée par une solution aqueuse de carbonate de soude à 10 0/0, à froid d'abord puis à l'ébullition pendant 3 h. On décante, lave et sèche la couche organique qui, distillée sous 12 mm, donne : 11 g d'alcool ($E_{12} = 52^\circ$), 4 g d'oxyde ($E_{12} = 88^\circ$). Rendement, 26 0/0 en alcool.

Il passe ensuite, vers 120° , des produits supérieurs non identifiés, ne réagissant pas sur l'isocyanate de phényle.

Constantes caractéristiques des produits obtenus.

Δ_2 -cyclopenténol : $E_{b,100} = 140^\circ$ $E_{12} = 52^\circ$ $n_{D,16.5} = 1,4778$. Phényluréthane : F. = 128° .

Spectre Raman 874 (2)-914 (4)-939 (2)-967 (2)-1052 (0)-1111 (8)-1438 (2)-1455 (2)-1613 (10).

Oxyde de Δ_2 -cyclopentényle : $E_{12} = 86^\circ-88^\circ$; $n_{D,16.5} = 1,4954$; $d_{16.5} = 0,9773$; RM. Calculé 44,70, Trouvé 44,77.

Cet oxyde donne, avec l'acide ferrocyanhydrique, une combinaison cristalline comme les autres éther-oxydes.

Nitrile Δ_2 -cyclopenténique.



Nous avons obtenu ce nitrile par l'action du cyanure de potassium sur le chlorure précédent.

On dissout 100 g de cyanure de potassium dans 450 cm³ d'eau. On y laisse tomber goutte à goutte une solution alcoolique à 50 0/0 de chlorure de cyclopentényle préparée à partir de 33 g de carbure, on agite plusieurs heures à froid, on sépare la couche organique et on la lave à l'eau, on extrait le reste à l'éther. On recueille, sous un vide de 15 mm, à 56°, 11 g de nitrile (R₁ 24 0/0). Ensuite passent des produits qui sont probablement des produits d'hydrolyse partielle du nitrile car par hydrolyse totale ils donnent le même acide que lui.

Eb₁₈ = 56° n_D^{15} = 1,4669 d_4^{15} = 0,9579 RM. Trouvé : 26,96 Calc. : 26,95.

Spectre Raman :

385 (b 0) 874 (b 3) 916 (an 3) 945 (b 1) 971 (b 1) 1055 (b 1) 1113 (an 10) 1442 (b 0) 1618 (an 10) [C = C] 2241 (an 3) [C \equiv N].

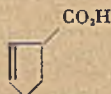
Le nitrile se colore en jaune au bout de quelques jours.

Il nous paraît intéressant de rapprocher ces résultats des constantes du Δ_1 -cyclopentène-nitrile obtenu par Piaux (9). La comparaison met en évidence l'influence de la conjugaison.

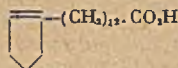
n_D^{25} = 1,4710 exaltation de l'indice. Réfraction moléculaire anormale : 28,12. Spectre Raman C = C : 1615 C \equiv N 2218.

Il y a donc abaissement des deux fréquences, car les dérivés Δ_1 -cyclopenténiques ont une raie voisine de 1650 quand il n'y a pas conjugaison.

Acide Δ_2 -cyclopentène-carboxylique.



Cet acide est le premier terme d'une série importante en raison de ses relations avec l'acide chaulmogrique :



Son homologue, l'acide Δ_2 -cyclopentène acétique, qui d'ailleurs, ne semble avoir aucune action sur la lèpre, a déjà été préparé par Perkins.

Nous avons obtenu l'acide Δ_2 -cyclopentène carboxylique par hydrolyse du nitrile.

L'ébullition de 6 g de nitrile en présence de 100 cm³ d'acide chlorhydrique (solution commerciale étendue à 10 0/0) ou en présence de 5 cm³ d'acide sulfurique étendu à 100 cm³ polymérise le nitrile. On a opéré en milieu basique. Ces résultats sont en accord avec ceux de Delaby (10).

5 g de nitrile sont mélangés à une solution de 7 g de soude dans 8 cm³ d'eau, diluée dans 25 cm³ d'alcool. On poursuit l'ébullition à reflux jusqu'à ce qu'un papier au tournesol ne révèle plus le départ d'ammoniac, ce qui peut demander plusieurs jours. On sépare le sel de sodium par filtration à la trompe; on le dissout dans le minimum possible d'eau, et on traite la solution par l'acide chlorhydrique à 50 0/0 jusqu'à ce qu'elle soit acide au rouge Congo. On filtre l'acide cristallisé. On récupère par acidification du filtrat primitif et extraction à l'éther une quantité importante d'acide. Poids obtenu : 2 g.

L'acide, recristallisé dans l'eau, fond à 118°; il se sublime partiellement avant cette température.

Masse moléculaire par dosage alcalimétrique :

Mesurée : 113 Calculée : 112

Analyse :

Trouvé : C 64,14 H 7,19

Calculé pour $C_6H_7O_2$: C 64,28 H 7,20Les sels de Cu_{II} , Pb, Hg, Ag, Ba, Co sont solubles.

(1) REITZ, *Z. Phys. Chem. B.*, 1938, 38, 381. — (2) EYJKMAN C., 1903, 11, 989. — (3) ZELINSKY et LEWINA, *Ber.*, 1933, 66, 477. — (4) BUU-HOI, CAGNIANT et JANICAUD, *C. R.*, 1941, 212, 729. — (5) STAUDINGER et RHEINER, *Helv. Chim. Acta*, 1924, 7, 23. — (6) PERKINS et CRUZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, 49, 517. — (7) DANE, SCHMITT et RAUTENSTRAUCH, *Ann.*, 1937, 532, 29. — (8) DANE et EDER, *Ann.*, 1939, 539, 207. — (9) PIAUX, *Ann. Chimie [11]*, 1935, 5, 213. — (10) DELABY, *C. R.*, 1936, 203, 1521.

(Laboratoire de Chimie de l'École Normale supérieure.)

N° 96. — Sur un produit phénolique extra't des algues ;
par A. LEMAN (20.3.44).

La molécule du produit phénolique extrait d'une algue rouge, *Polysiphonia fastigiata*, renferme certainement une fonction phénol libre, un atome de chlore et deux groupes sulfo., les fonctions acides sulfoniques étant à l'état de sels de potassium. Il y a en plus au moins un 5° substituant sur le noyau benzénique.

Le regretté H. Colin nous avait demandé, en mai 1941, de faire l'étude du produit phénolique dont il avait signalé la présence dans une algue rouge, *Polysiphonia fastigiata*. Après épuisement à l'alcool des algues provenant des laboratoires maritimes de Roscoff et de Dinard puis évaporation sous vide, « le résidu aqueux, nettement dextrogyre, non réducteur, a laissé déposer tout d'abord un produit phénolique en abondance, puis des cristaux prismatiques, plus ou moins allongés, souvent groupés en oursins » (1). Il avait pu mettre à notre disposition deux échantillons, pesant chacun quelques grammes, de produit purifié. Nous indiquons ici ce que nous avons pu déterminer, jusqu'à maintenant, de sa constitution.

Ce produit phénolique se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, avec une teinte légèrement rosée due probablement à la présence d'une trace de pigment. D'après H. Colin « ce n'est pas nécessaire de recrystalliser dans l'eau ou dans l'alcool; la légère teinte rosée tient à une trace du pigment de l'algue qu'il est presque impossible d'éliminer complètement » (2). La solution dans l'eau est à peine colorée en rose mais présente une très légère opalescence, qui pourrait être l'indice d'une trace de glucide très condensé, comme la géluse. Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, soit dans l'alcool, soit dans l'eau.

Essais qualitatifs. — A la lame de platine, il brunit assez rapidement, puis charbonne sans fondre; il brûle bien en laissant un résidu blanc grisâtre très soluble dans l'eau : la teneur en cendres est d'environ 35 0/0. Au fil de cuivre on observe une coloration verte très intense, indice de *chlore* ou de *brome*. La solution aqueuse, portée dans la flamme, donne faiblement la coloration mauve, indice de *potassium*.

En vue de rechercher les éléments nous avons fait une *fusion avec le sodium*. Quelques gouttes huileuses distillent assez rapidement et se condensent sur les parois froides du tube à essai. A une portion du filtrat, jaunâtre, nous ajoutons un cristal de SO_4Fe qui noircit de suite; on neutralise par ClH et liédist : il se dégage une forte odeur de SH_2 , donc indice de la présence notable de *soufre* (présence confirmée par une superbe coloration rouge violet au nitroprussiate). Après dissolution du SO_4Fe l'addition de Cl_2Fe ne fournit pas de coloration de bleu de Prusse : donc *pas d'azote*. La détermination de l'halogène, Cl ou Br, dans le filtrat sodique n'est pas aisée : après neutralisation par NO_2H et ébullition on constate la formation de grumeaux très abondants; après filtration NO_2Ag provoque un trouble blanc jaunâtre et un précipité grisâtre, ne se dissolvant sensiblement pas dans NH_4OH , dont un excès rend les grumeaux encore plus abondants. De même, un essai de dégagement de l'halogène par oxydation avec $SO_3H_2 + MnO_2K$ ne donne rien de caractéristique.

On peut donc conclure à la présence de C. S. Hal. K. Le produit étant assez soluble dans l'eau et les cendres abondantes, il doit renfermer une ou plusieurs fonctions acides, carboxyliques ou sulfoniques, salifiées probablement par OHK . La présence de soufre incline à admettre l'existence du groupe sulfo. : en effet, le produit n'a pas d'odeur, ce qui serait le cas si le soufre provenait d'une fonction thiol ou sulfure.

Dosage des éléments. — Nous avons dosé simultanément le *soufre* et l'*halogène* par fusion avec OHK et NO_2K . Nous précipitons SO_4K_2 par $(NO_2)_2Ba$ en présence de NO_2H et, après filtration de SO_4Ba , nous dosons l'halogénure selon la méthode

Charpentier-Volhard, en précipitant par un excès de NO_3Ag et dosant en retour par CNSNH_4 . L'halogénure d'argent est caractérisé comme étant ClAg (notamment sa coloration : blanc, mais devenant rapidement violacé à la lumière); donc l'halogène est le *chlore*.

Premier échantillon :

Subst. 0,0926; SO_4Ba , 0,1086; NO_3Ag N/10, 2,35.
Trouvé S 16,11 Cl 9,00.

Deuxième échantillon :

Subst. 0,1427 et 0,1642; SO_4Ba , 0,1645 et 0,1920; NO_3Ag N/100, 34,81 et N/50, 19,58.
Trouvé S 15,83 et 16,06. Cl 8,65 et 8,46;

Nous avons dosé, d'autre part, le *potassium* par transformation en SO_4K_2 .

Subst. 0,0641; SO_4K_2 , 0,0277
Trouvé K 19,39

Nous avons vérifié que c'était bien SO_4K_2 en transformant en SO_4Ba :

Trouvé 0,0343 Calculé pour K 0,0371 pour Na 0,0455

Du résultat de ces dosages découle la proportion relative de ces trois éléments, Cl, S et K; pour un atome de soufre par exemple, il y a : 0,505; 0,49; 0,48 atome de chlore, et 0,987 atome de potassium. La molécule devant renfermer un nombre entier d'atomes il faut admettre qu'elle possède au moins 1 atome de Cl, 2 de S et 2 de K; la *formule globale* est donc établie partiellement : $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z(\text{ClS}_2\text{K}_2)_u$

Mise en évidence de la fonction phénol.

Nous avons recherché, par des *réactions colorées*, la présence de la fonction phénol et, en vue d'obtenir des indications sur la position des substituants, nous avons comparé certaines de ces réactions à celles de différents composés phénoliques, notamment sulfonés ou halogénés, ou renfermant plusieurs hydroxyles sur le noyau du benzène, libres ou estérifiés.

1° *Réaction avec Cl,Fe dilué.* — La coloration variée obtenue par action de Cl_2Fe dilué sur les phénols est devenue classique (3) bien que les colorations et les nuances ne permettent toutefois pas de conclure d'une façon générale quant à la constitution de la substance étudiée (4).

Voici ce que nous avons observé en ajoutant une goutte de solution diluée de Cl_2Fe (à 2 0/0) à 2 cm³ de solution aqueuse du phénol à environ 0,5 0/0. Dans le cas de dérivés peu solubles : anisol, isœugénol, safrol, nous avons dissous dans l'alcool à 50 0/0.

Colorations données par divers phénols avec Cl,Fe dilué.

	Immédiate	Après quelques minutes	Après plusieurs heures
1 phénol	Violet pâle	Violet très pâle	Jaune pâle
2 phénol <i>o</i> -sulfo.	Violet rouge	Beau violet rouge	Fortement violet; encore violet après 10 jours
3 phénol <i>p</i> -sulfo.	Violet rouge	Violet rouge	Jaune avec nuance violette
4 phénol <i>o</i> -chloré	Violet très pâle	Disparu	Jaunâtre
5 phénol <i>m</i> -chloré	Violet moins rouge que 2	Violet rouge	Légèrement violacé; après 10 jours: jaunâtre, nuance rosée
6 phénol <i>p</i> -chloré	Violet	Fortement violet	Jaunâtre légèrement violacé
7 phénol <i>o</i> -bromé	Violet rougeâtre	Presque disparu	Jaunâtre
8 phénol <i>p</i> -bromé	Violet très pâle	Violet très pâle	Jaunâtre
9 pyrocatechol	Vert	Vert	Vert très pâle
10 galaccol	Orangé rouge	Orangé fortement rouge	Rose pâle, légèrement trouble
11 résorcinol	Violet	Violet	Violet presque effacé
12 orcinol	Violet	Violet	Violet presque effacé
13 hydroquinone	Vert très fugace → jaune très pâle	Jaune pâle	Jaunâtre
14 pyrogallol	Jaune orangé	Jaune orangé foncé	Jaunâtre, un peu sale
15 dérivé étudié	Violet avec très légère nuance rougeâtre.	Violet rougeâtre	Violet rouge foncé; après 2 jours: vert pâle; après 10 j.: vert pâle

Phénols en solution alcoolique à 50 0/0. — Anisol: aucune coloration; *isoeugénol et safrol*: trouble vert. Une goutte colorée en vert se dépose au fond, mais par agitation on obtient une solution, incolore dans le premier cas, jaune dans le cas du safrol (celui-ci, en solution aqueuse opalescente, ne donne aucune coloration).

La coloration *violette immédiate* obtenue avec le produit que nous étudions se rapproche de celle du phénol lui-même, du phénol *o*- et *p*-chloré, du phénol *p*-bromé, du résorcinol et de l'orcinol, mais avec en plus une très légère nuance rouge; cette nuance est beaucoup moins rouge que celle du phénol *m*-chloré et surtout *o*- et *p*-sulfoné. Elle est totalement différente des colorations obtenues avec le pyrocatechol (vert), le galaccol (orangé rouge), l'hydroquinone (vert très fugace → jaune), et le pyrogallol (jaune orangé). Après quelques minutes la coloration persiste alors que celle des phénols *o*-chloré ou *o*-bromé est disparue; elle passe au violet rouge foncé en un jour, au vert pâle en deux jours, et reste encore verte après 10 jours; seuls les phénols sulfonés para, et surtout ortho, conservent aussi une coloration caractéristique après 10 jours, mais elle est toujours violette.

Autant qu'on peut se baser sur des réactions de coloration on peut conclure:

a) Il y a certainement une fonction phénol libre, sinon il n'y aurait pas de coloration;

b) Il n'y a pas un second hydroxyle libre en ortho ou para. Au cours de nos essais jamais n'est apparue une coloration qui pourrait indiquer la présence de deux hydroxyles libres en position quinonique, comme dans le pyrocatechol ou l'hydroquinone; la coloration verte avec Cl_2Fe , qui pourrait indiquer deux hydroxyles en ortho n'est apparue qu'après deux jours. D'après H. Colin (5) « la teinte rosée s'accroît avec le temps et j'ai pensé immédiatement à une oxydation du produit phénolique lui-même. Mais j'ai dû renoncer à cette idée, l'absorption d'oxygène était trop faible. Je me plaçais dans l'hypothèse d'un diphénol ortho ou para et, habitué comme je le suis à me servir des oxydases, j'ai tout fait pour obtenir un dérivé quinonique: l'échec a été complet; notre phénol n'est pas oxydable par les ferments ».

c) On ne peut conclure à la présence ou l'absence d'un hydroxyle libre en méta;

d) Les colorations obtenues concordent bien avec la présence de substitutions par Cl ou le groupe sulfo. On sait d'ailleurs (6) que l'acide phénol mono-sulfonique → violet (d'après nous, violet à nuance rouge) et l'acide disulfonique → rouge: la sulfonation accentue donc la nuance rouge du violet, tandis que, d'après nos essais, la présence du chlore en ortho ou para accentue plutôt la nuance bleue.

2° *Autres réactions colorées.* — Nous avons comparé la réaction du dérivé étudié à celles des 8 premiers phénols indiqués dans le tableau précédent.

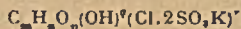
a) *Solution sulfurique de OHg* (réactif de Denigès) (7). — Sur les solutions très diluées, à 0,5 0/0, il se forme une coloration jaune avec dépôt, après plusieurs jours, de quelques grains brillants, au lieu de précipités blanc cristallin apparaissant soit après plusieurs heures (phénol et *m*-chlorophénol), soit après plusieurs jours (phénol *o*-sulfo et *o*-chloré: peu abondant pour ce dernier); il n'y a pas eu de dépôt avec le phénol *p*-sulfo ou *p*-chloré, et un précipité jaunâtre cristallin avec l'*o*-bromophénol.

b) *Solution azotique de mercure* (réactif de Millon) (7). — Rien à froid; à l'ébullition coloration jaune, tandis que les autres dérivés phénoliques occasionnent des colorations rouge intense.

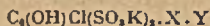
c) *Essai de formation d'aristols ou de rouges de Lautemann* (8). — Nous avons ajouté à 1 cm³ de solution de phénol à 0,5 0/0 2 gouttes de $\text{OHNa } 2\text{N}/$, puis une solution diluée d'iode jusqu'à coloration brune; à ce moment nous chauffons, puis remettons un peu d'iode et portons à l'ébullition. Avec notre dérivé et le phénol ortho ou para sulfoné nous avons observé une coloration rouge brun, sans dépôt, même après 5 jours, tandis qu'il se formait de suite un dépôt orangé ou rouge avec le phénol et ses dérivés *o*- et *p*-chloré, *o*- et *p*-bromé, un dépôt gris verdâtre avec le phénol *m*-chloré.

Ces diverses réactions colorées, moins différenciées que la réaction au Cl_2Fe , indiquent encore la présence du groupe sulfo.

Finalement la présence de la fonction phénol libre et du groupe sulfo permet de détailler la formule précédente, qui devient:



Peut-on préciser la formule développée? La fonction phénol implique l'existence d'un noyau benzénique — seul ou entrant dans la formation d'un noyau complexe, comme le naphthalène — et comme il y a au moins un atome de chlore et deux groupes sulfo, il ne reste plus que deux positions du noyau dont on ne sait s'ils sont substitués ou non; d'où la formule:



il reste à déterminer X et Y.

Or la masse moléculaire approchée — ou un sous-multiple — peut être calculée d'après le 0/0 des éléments. En prenant pour base le dosage du soufre dans le second échantillon, soit 15,945 en moyenne, et en tenant compte de la présence minimum de deux atomes de soufre dans la molécule, on obtient :

$$M = \frac{100 \times 2 \times 32,06}{15,945} = 402,1 \pm 6 \text{ (si on admet à 1,5 0/0 près).}$$

Dans ce poids rentre $C_6(OH)Cl(SO_3K)_2$, soit 362,8; la différence, $39,3 \pm 6$, correspond à la somme $X + Y$. Ceux-ci n'ayant ni azote, ni halogène, ni soufre, proviennent soit uniquement de radicaux hydrocarbonés comprenant au total 3 atomes de carbone, par exemple $H + C_2H_5$ (= 44,1) ou C_2H_4 (= 42,1), soit de radicaux oxygénés: éther ($H + OC_2H_5$ = 46) par exemple. La présence d'un noyau naphthalénique est à écarter car $C_{10}H_8$ = 52.

On ne peut *a priori* écarter l'hypothèse d'un poids moléculaire double, triple, etc., ce qui serait le cas pour un dérivé du diphenyle où X serait remplacé par la valence de duplication, mais cela nous paraît peu vraisemblable. Des essais de cryoscopie dans l'eau semblent indiquer un poids moléculaire plus voisin de 400 que de ses multiples. Nous avons opéré en solution très diluée et par comparaison avec le *p*-phénolsulfonate de sodium; nous calculons l'abaissement théorique du point de fusion en supposant la dissociation complète de SO_3K ou SO_3Na , ce qui conduit à deux particules pour le phénolsulfonate et trois particules pour notre dérivé.

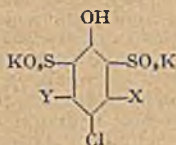
p-phénolsulfonate de sodium: 0,2405, dans 20 cm³ d'eau;

Trouvé Δt 0,229 Calculé 0,227

Produit inconnu: 0,0300 dans 10 cm³ d'eau;

Trouvé Δt 0,052; calculé pour $M = 402$: 0,041.

Pouvons-nous entrevoir la place de ces substituants? Dans le règne végétal les dérivés des phénols sont extrêmement répandus (9); on rencontre des mono- et des polyphénols, libres ou éthérisés, par exemple le résorcinol dans les produits retirés des algues ou des lichens; ils sont associés souvent à des fonctions alcool, aldéhyde ou acide; mais on ne signale ordinairement pas de phénols halogénés ou sulfonés. Le produit que nous avons étudié existe d'ailleurs en quantité très variable dans *Polysiphonia fastigiata*; comme l'écrivit H. Colin, « les premières algues que j'ai traitées étaient très riches en phénol; ...je n'ai jamais retrouvé d'algues aussi favorables que les premières; je savais d'ailleurs combien est variable, d'une année à l'autre, d'un point à l'autre, la composition des algues marines » (5). A défaut de terme de comparaison dans d'autres dérivés naturels, si nous admettons que les substituants occupent les mêmes places que dans les composés synthétiques, les fonctions chlorée et sulfonées seraient en position ortho ou para par rapport à la fonction phénol, donc, en 2.4.6; aucun indice suffisant pour fixer Cl en ortho ou para; et nous ne donnons que comme une simple hypothèse la formule :



Conclusions. — Le dérivé extrait de *Polysiphonia fastigiata* est probablement composé d'un noyau benzénique dont 5 atomes d'hydrogène au moins sont substitués :

- 1° Par un hydroxyle phénolique libre;
- 2° Par un atome de chlore;
- 3° Par deux groupements acide sulfonique à l'état de sel de potassium;
- 4° Par un cinquième substituant qui n'est pas un hydroxyle libre en ortho ou en para.

(1) H. COLIN et Jean AUGIER, *C. R.*, 1939, 208, 1450. — H. COLIN, *Lettre à l'auteur*, 16 mai 1941. — (3) Cf. *Traité de chimie organique*, Paris, 1940, 6, 724; MULLIKEN, *Identification of pure organic compounds*, New York, 1904, 1, 87 et 107. — (4) Cf. WEYL, *Les méthodes de la chimie organique*, Paris, 1923, 3, 511. — (5) H. COLIN, *Lettre du 28 août 1941*. — (6) Cf. MEYER, *Analyse et détermination des composés organiques*, Paris, 1924, 2, 589. — (7) DENIGÈS, *Précis de chimie analytique*, Paris, 1930, 1, 65 et 201-202. — (8) FRANÇOIS et SEGUIN, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, 49, 680-684; 1222-1229; 1933, 53, 711-723. — (9) Cf. POLONOWSKI et LESPAGNOL, *Chimie organique biologique*, Paris, 1941, 207, 213.

(Faculté libre des Sciences de Lille,
Laboratoire de Chimie organique.)

N° 97. — Polissage électrolytique du cadmium; par Jacques LIGER (3.12.43).

Polissage électrolytique du cadmium en utilisant une solution aqueuse de cyanure de potassium contenant une petite quantité de cyanure complexe de cadmium et potassium. Influence de divers facteurs sur les courbes tension courant et sur la qualité du polissage.

Les nombreux auteurs qui, à la suite de P. Jacquet, ont mis au point des méthodes de polissage électrolytique de métaux utilisent pour la plupart des électrolytes constitués d'acides divers ou mélanges d'acides tels que perchlorique, orthophosphorique, acétique (1). Cependant des solutions alcalines ont été préconisées. Vernon et Stroud (2) ont utilisé pour polir le zinc une solution de potasse caustique à 25 0/0 mais leurs résultats ont été contestés récemment (3). Hughes et Coomes (4) emploient la soude caustique en solution aqueuse 0,25 à 0,50 N pour le polissage du tungstène et leurs résultats ont été confirmés par Jacquet (1).

Dans ce mémoire nous préconisons pour le polissage électrolytique du cadmium, qui n'a pas encore été étudié, l'emploi d'une solution aqueuse de cyanure de potassium contenant une petite quantité de cyanure complexe de cadmium et potassium. Les solutions à base de cyanures alcalins semblent n'avoir point encore été utilisées pour le polissage; elles permettent pourtant de traiter divers métaux tels que l'argent et le cuivre, lesquels feront l'objet de publications ultérieures.

L'observation des phénomènes anodiques dans divers bains industriels d'électrolyse à base de cyanures complexes nous a conduit à penser que ces composés pourraient servir au polissage électrolytique. On constate, par exemple, que les anodes de cadmium employées dans les cuves de cadmiage électrolytique prennent facilement un aspect brillant lorsque l'électrolyte contient du cyanure alcalin en excès notable et que la densité de courant anodique est relativement élevée. Le phénomène a d'ailleurs été noté par Rius et Quintero (5) et par Faust et Henry (6); il est bien connu de ceux qui exécutent des dépôts de cadmium.

La dissolution anodique du cadmium n'a fait l'objet, à notre connaissance, d'aucune étude d'ensemble. On admet généralement que, dans une solution aqueuse de cyanure de potassium, le métal passe en solution en donnant le complexe $(CN)_2CdK$. Les phénomènes que l'on peut observer pendant la dissolution dépendent, entre autres facteurs, de moindre importance, de la concentration de l'électrolyte et de la densité de courant anodique. Nous nous bornerons ici à les décrire succinctement.

Électrolysons une solution contenant 20 g/l de cyanure de potassium avec une anode de cadmium. Avec une densité de courant de 0,2 A. dm^2 l'anode se dissout aisément et présente un aspect gris mat. Si l'on utilise 1 A. dm^2 , elle se recouvre rapidement d'un précipité de cyanure de cadmium blanc $(CN)_2Cd$ et devient passive. Avec des concentrations plus élevées, 50 g/l, par exemple, on observe successivement lorsque l'on élève la densité de courant anodique: 1° Une dissolution régulière avec un aspect gris et mat de l'anode; 2° la formation d'un film noir de faible épaisseur, soluble dans les cyanures alcalins et de composition indéterminée; 3° un aspect métallique et brillant de l'anode avec disparition du film noir; 4° enfin, précipitation de cyanure de cadmium. A des concentrations plus élevées encore cette dernière précipitation ne s'observe plus.

L'étude du polissage électrolytique du cadmium consiste, en partie, à déterminer les conditions dans lesquelles se manifeste l'aspect métallique et brillant dont nous venons de parler.

DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL.

Pour effectuer le polissage on peut utiliser deux montages. Dans le plus simple la cuve d'électrolyse est reliée directement à la source de courant. Un rhéostat et un ampèremètre sont intercalés dans le circuit et permettent de réaliser les conditions de densité de courant nécessaires au polissage. Fréquemment il faut avoir recours à un autre dispositif permettant un réglage précis de la tension appliquée à la cuve d'électrolyse. On emploie à cet effet un potentiomètre placé entre la source de courant et la cuve. Un voltmètre disposé aux bornes de cette dernière et un ampèremètre placé dans le circuit permettent de mesurer tension et intensité. Le montage potentiométrique est adopté lorsque le polissage ne s'observe que dans un intervalle étroit de tension appliquée, intervalle dans lequel on maintient la tension, au moyen du potentiomètre.

Le polissage du cadmium s'accommodé également bien de ces deux méthodes. Les valeurs-limite de densité de courant entre lesquelles le polissage se produit sont suffisamment éloignées pour permettre l'emploi de la première. Cependant, pour l'étude précise des phénomènes, l'emploi du montage potentiométrique est indispensable et nous l'avons adopté pour tous nos essais.

L'anode est une plaquette obtenue par laminage d'une baguette de cadmium pur. Nous n'avons pas isolé par un vernis la face opposée à la cathode comme l'ont fait dans d'autres cas plusieurs expérimentateurs. L'aspect que présente ladite face en fin d'électrolyse permet, en effet, d'apprécier ce que l'on pourrait appeler le « pouvoir de répartition anodique » de la solution par analogie avec cette propriété si importante que l'on étudie dans la réalisation des dépôts électrolytiques.

La surface anodique indiquée exprime la surface totale.

Avant l'électrolyse l'anode est polie à la toile émeri 00 puis dégraissée électrolytiquement dans une solution de soude caustique selon la méthode classique; après rinçage elle est placée dans le vase d'électrolyse.

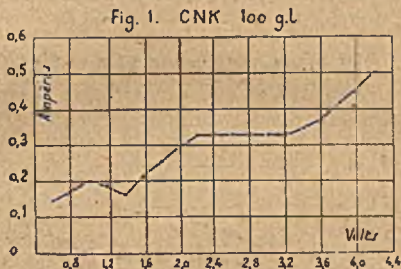
Le polissage étant terminé, l'anode est *vivement* retirée du vase et rincée *immédiatement* au moyen d'un jet d'eau. Tout retard, tout manque de soin dans ces opérations risque de laisser à l'électrolyte entraîné par l'anode le temps d'altérer la surface polie. Le séchage s'effectue par un jet d'alcool suivi d'un jet d'éther; toutefois, un séchage soigné n'est pas toujours indispensable et l'on peut souvent se contenter de sécher avec un linge usé et très fin.

Tous nos essais ont été effectués à la température ordinaire, 15° à 18° C. La source de courant était une batterie d'accumulateurs de 12 volts.

I. — Influence de divers facteurs.

1° *Tension appliquée et densité de courant.* — En augmentant progressivement la tension aux bornes de la cuve et notant les intensités correspondantes on établit des courbes tension-courant. Les lectures d'intensité sont faites une minute après l'établissement de la tension.

Considérons la courbe obtenue en employant comme électrolyte une solution de cyanure de potassium à la concentration de 100 g/l; surface anodique 4 cm²; écartement des électrodes : 3 cm (fig. 1).



Elle comprend essentiellement trois branches : 1° Jusqu'à 2,2 v l'intensité augmente avec la tension appliquée; 2° A des tensions plus élevées et jusqu'à 3,2 v l'intensité reste sensiblement constante et la courbe présente un palier; 3° Au-dessus de 3,2 v l'intensité croît de nouveau avec la tension. C'est là l'allure que présentent généralement les courbes tension-courant quand les conditions sont favorables au polissage électrolytique.

Examinons maintenant l'aspect de l'anode en fonction de l'élévation de la tension appliquée. On observe d'abord, et jusqu'à 2 v, une coloration grise uniforme; l'anode est mate et se dissout régulièrement. Entre 2 v et 2,2 v débute le palier de la courbe; le métal prend une coloration sombre, presque noire, due à l'existence d'un film. Celui-ci est soluble dans les cyanures alcalins; sa dissolution laisse apparaître une surface grise et légèrement brillante. Les rayures provenant du polissage à l'émeri avant l'électrolyse sont éliminées.

Au-dessus de 2,6 v, le film sombre est moins apparent. A partir de 2,8 v il disparaît et l'anode prend un aspect brillant, légèrement laiteux. A l'élimination des rayures d'émeri s'ajoute donc le brillantage de la surface. Toutefois, de petites excroissances persistent sur le métal; elles deviennent beaucoup moins apparentes lorsque l'on opère à des tensions supérieures à 3 v. Quand enfin la tension atteint des valeurs plus élevées (3,8 à 4 v), l'anode devient mate. Nous étudierons plus loin les conditions de réalisation du polissage optimum.

Quant au dégagement gazeux, il est nul jusqu'à 2,2 v. Dans la zone définie par le palier de la courbe des bulles prennent naissance en petit nombre, adhérent fortement à l'électrode et sont la cause des petites excroissances dont nous venons de signaler l'existence. L'apparition d'un dégagement gazeux permanent coïncide à peu près avec la fin du palier, à 3,2 v. En même temps le gravage s'atténue.

Il y a lieu d'indiquer qu'entre 1,9 v et 3,4 v surviennent des variations périodiques de tension auxquelles correspondent des variations de l'intensité. Ce sont des manifestations du phénomène de passivité périodique. Il gêne beaucoup les lectures de tension et intensité.

Ainsi donc le polissage électrolytique du cadmium dans la solution considérée se produit à partir de 2,2 v jusqu'à 3,6 v entre des limites de densité de courant assez étroites, la qualité du polissage étant meilleure lorsque le dégagement gazeux atteint une certaine intensité;

2° *Concentration.* — La figure 2 représente les courbes tension-courant obtenues à partir de solutions contenant 150, 100 et 40 g/l CNK. Surface anodique : 4 cm². Écartement des électrodes : 3 cm.

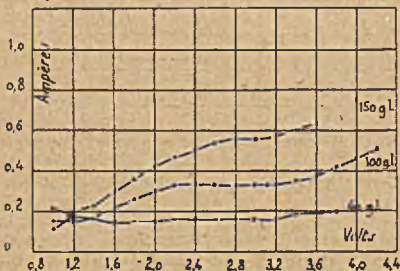
1. — Pour la concentration de 40 g/l CNK, la courbe présente un palier prolongé. Le polissage a lieu à partir de 2,4 v. Au-dessus de 3,6 v l'anode prend un aspect mat. Le dégagement gazeux s'observe à 3,1 v. La qualité du polissage est déficiente quelle que soit la tension appliquée, l'électrode étant toujours recouverte d'un film sombre.

2. — A la concentration de 150 g/l CNK, l'intensité ne reste à peu près constante que dans un intervalle de tensions plus étroit, entre 2,6 et 3,2 v. Le polissage s'observe à partir de 2,2 v et l'anode conserve un aspect sombre jusque vers 2,6 v; elle devient brillante ensuite tout en conservant un aspect laiteux prononcé même lorsque l'on électrolyse sous des tensions de 4 à 5 v. Le dégagement gazeux survient à la fin du palier, c'est-à-dire à partir de 3,2 v. Bien au-dessous de cette tension on observe des bulles adhérentes qui occasionnent un gravage prononcé. La surface est donc toujours soit gravée, soit laiteuse et le polissage réalisé à cette concentration n'est pas satisfaisant.

3. — A la concentration de 100 g/l, déjà étudiée, on obtient un polissage de meilleure qualité.

Par ailleurs, ces expériences montrent que les variations de concentration entre 40 et 150 g/l CNK n'ont pas d'influence sensible sur la tension à laquelle on observe un dégagement gazeux permanent et la fin du palier de la courbe. Le début de ce palier, au contraire, est fonction de la concentration ainsi que le montre clairement la figure 2.

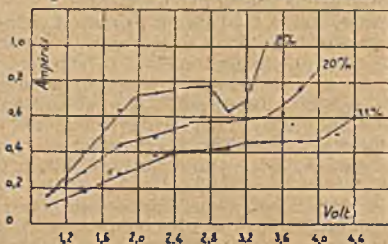
Fig.2. Influence de la concentration en CNK



3° *Ecartement des électrodes.* — Il importe de tenir le plus grand compte de la distance entre les deux électrodes et la figure 3 montre l'action de ce facteur. Les courbes ont été obtenues avec une solution de CNK à 120 g/l, les électrodes étant distantes de 2 mm, 20 mm ou 35 mm, la surface anodique étant de 4 cm².

L'écartement influe notablement sur l'intensité. Lorsqu'il devient important, le palier de la courbe qui se termine vers 3,2 v est suivi, après une légère variation

Fig.3 Influence de l'écartement des électrodes



d'intensité d'un second palier qui se prolonge jusqu'à une tension plus élevée : c'est ce que l'on observe pour l'écartement de 35 mm. La tension à laquelle l'aspect brillant apparaît dépend aussi de la distance qui sépare les deux électrodes. Il se manifeste vers 2 v pour un écartement de 2 mm; 2,6 v pour 20 mm et 2,9 pour 35 mm. La tension à laquelle survient le dégagement gazeux subit des variations du même ordre.

4° *Agitation*. — Le mouvement de l'anode ou de l'électrolyte entraîne une variation importante du potentiel et des phénomènes anodiques. En milieu agité on doit, pour obtenir l'aspect brillant, employer une tension appliquée plus élevée qu'en régime stable.

L'agitation ne présente aucun intérêt pour le polissage. On doit au contraire éviter tout mouvement et l'on aura avantage à monter les électrodes sur des supports de bonne stabilité afin que les trépidations du sol n'entraînent aucune vibration des électrodes susceptible de troubler les mesures.

5° *Influence des carbonates*. — Sous l'action du gaz carbonique atmosphérique les solutions de cyanure de potassium se carbonatent progressivement. L'influence des carbonates a été étudiée sur une solution de CNK à la concentration de 120 g/l additionnée de carbonate de sodium cristallisé. On a ajouté au maximum 50 g/l de ce produit.

Il n'exerce pas d'action importante. En particulier le polissage et le dégagement se produisent comme précédemment. Les phénomènes de passivité périodique sont, par contre, réduits dans une large mesure. Le film sombre remarqué dans les solutions de cyanure pur sur l'anode entre 2 v et 2,6 v n'existe plus dans les solutions carbonatées; il est remplacé par un léger film blanc.

Les solutions de cyanures alcalins ordinaires du commerce donnent des résultats comparables à ceux que nous venons d'indiquer pour les solutions de cyanure de potassium pur contenant des carbonates.

6° *Influence du cadmium dissous*. — L'anode de cadmium en se dissolvant dans la solution de cyanure de potassium, donne naissance à des anions complexes. Ceux-ci, dès qu'ils sont présents en quantité suffisante, modifient les phénomènes anodiques.

Afin d'étudier l'action du cadmium dissous, nous avons effectué des essais sur des solutions de cyanure de potassium de concentration comprise entre 60 et 150 g/l, auxquelles était ajoutée une quantité fixe d'hydroxyde de cadmium de 20 g/l.

L'allure générale des courbes tension-courant n'est pas modifiée par cette addition. Cependant, le palier de la courbe débute et se termine généralement à une tension plus faible qu'en solution ne contenant pas de métal. C'est ainsi qu'avec l'électrolyte : CNK, 110 g/l et Cd(OH)₂, 20 g/l, anode 4 cm², écartement d'électrodes 3 cm, le palier de la courbe commence à 1,8 v et se termine vers 2,8 v. Le dégagement gazeux se produit dès 2,9 v.

Les phénomènes anodiques en fonction de la tension appliquée présentent aussi quelques différences. On observe bien successivement l'aspect gris mat, la formation d'un film noir et le brillantage de la surface au fur et à mesure que la tension s'élève. Mais dans les solutions de cyanure de potassium pur le polissage se produisait avant l'apparition du dégagement gazeux permanent alors qu'en présence de cadmium dissous le brillantage est absolument lié à ce dégagement et le film noir ne disparaît que lorsqu'il survient. Toutefois, c'est seulement le brillantage qui lui est lié, et le polissage se produit dans les conditions définies par le palier de la courbe, même pendant que l'anode est recouverte du film noir. On constate qu'il y a effectivement polissage en dissolvant le film dans une solution de cyanure alcalin.

Nous avons vu qu'au-dessus de 3,6 v l'anode devenait mate par électrolyse de la solution de cyanure pur. Il n'en est plus ainsi en présence de cadmium dissous et l'on peut atteindre aisément 6 v sans que le brillantage cesse de se produire. Cela présente, comme nous allons le voir, un très grand intérêt.

II. — Réalisation du polissage.

Ayant ainsi étudié l'action des divers facteurs susceptibles d'intervenir dans le polissage électrolytique du cadmium, il nous reste à fixer les conditions qui permettent d'obtenir le polissage le meilleur.

Polissage en l'absence de dégagement gazeux permanent. — Ainsi que nous l'avons indiqué, on peut polir le cadmium dans les conditions de tension et intensité fixées par le palier de la courbe tension-courant. Le polissage a alors lieu en l'absence de dégagement gazeux permanent, ce dernier se produisant seulement à la fin du palier. La surface est le plus souvent recouverte d'un film sombre facile à éliminer comme nous l'avons dit. On constate alors la disparition des défauts.

Il est possible d'obtenir une surface très brillante. On y parviendra, par exemple, en utilisant une solution de cyanure de potassium à la concentration de 120 g/l avec une tension appliquée de 2,9 v et une densité de courant de 14 A-dm². Toute-

fois l'éclat est toujours voilé et l'anode présente un aspect plus ou moins laiteux.

Mais il existe un grave inconvénient à pclar dans ces conditions. Il est dû aux bulles gazeuses qui se forment très lentement sur l'anode au cours de l'électrolyse, plus rapidement au début. Il ne s'agit pas d'un véritable dégagement gazeux, mais de l'apparition et de la croissance lente de bulles qui adhèrent longtemps au métal, s'échappent lentement et provoquent des irrégularités nuisant gravement à l'aspect macroscopique de la surface polie. Celle-ci est en effet parsemée d'ondulations et de nodosités dues à la non dissolution du métal que recouvrent ces bulles.

Nous n'avons pu parvenir qu'exceptionnellement à éviter leur formation en employant une solution de cyanure de potassium à 120 g/l; tension appliquée 2 v. Finalement nous avons renoncé à procéder au polissage en l'absence de dégagement gazeux permanent.

Polissage avec dégagement gazeux. — Au contraire, le polissage peut être satisfaisant si l'on opère dans des conditions de tension et de densité de courant telles qu'il y ait dégagement gazeux, c'est-à-dire après la fin du palier de la courbe. Le problème consiste alors à se placer dans les conditions les plus favorables au dégagement rapide des bulles qui se forment afin qu'elles n'adhèrent à l'anode que pendant un temps très court. Lorsque ces conditions sont réalisées, on obtient des surfaces présentant un polissage macroscopique parfait, un petit nombre d'irrégularités superficielles d'ailleurs peu accusées et un éclat métallique bien supérieur à celui que l'on pourrait obtenir par polissage mécanique.

L'emploi des solutions de cyanure de potassium pur ne conduit pas à un résultat satisfaisant. On est limité dans la zone des tensions élevées par un gravage de la surface, laquelle devient mate. De plus, les bulles adhèrent au métal et se dégagent avec une vitesse insuffisante.

Les solutions renfermant du cadmium dissous ne présentent point ces inconvénients. On peut en effet élever la tension appliquée dans une large mesure sans voir apparaître aucun gravage sur l'anode. De plus, dès 3,5 v, les bulles se dégagent rapidement et leur adhérence est insignifiante. C'est pourquoi nous avons adopté pour le polissage un électrolyte de cette sorte; il permet d'obtenir un excellent résultat.

Il convient de signaler que l'on peut effectuer aussi un bon polissage avec des solutions contenant cyanure et carbonate ou bien avec des solutions de cyanure de sodium de qualité commerciale (dit 125 0/0). Cependant la surface polie avec de tels électrolytes est toujours légèrement voilée et nous préférons l'addition de cadmium à l'addition de carbonate.

Indiquons encore que le « pouvoir de répartition anodique » des solutions indiquées est excellent, mais la solution de cyanure de potassium pur semble ne posséder cette qualité qu'à un moindre degré.

Technique adoptée. — Nous avons finalement adopté la méthode suivante pour le polissage électrolytique du cadmium.

L'électrolyte est une solution aqueuse de cyanure de potassium à la concentration de 120 g/l additionnée de 20 g/l d'hydroxyde de cadmium. L'opération a lieu à la température ordinaire, sans agitation. La cathode est une lame de fer de 10 cm² ou mieux constituée par deux lames de fer de 5 cm² placées verticalement de part et d'autre de l'anode, laquelle est disposée au centre de la cuve, sa surface étant de 4 cm².

L'anode, après avoir été préparée et dégraissée comme il a été indiqué, est placée dans la cuve d'électrolyse. On établit progressivement la tension ou l'intensité nécessaire au polissage selon que l'on utilise le montage potentiométrique ou le montage direct. La vitesse d'établissement du courant est pratiquement sans influence. On doit, au début, surveiller la tension (ou l'intensité) et la maintenir constante. On poursuit l'électrolyse autant qu'il est nécessaire; elle peut être interrompue puis reprise sans inconvénient à la condition de laisser l'anode quelques instants sans courant dans la cuve avant la reprise.

Lorsque le polissage est terminé, on retire l'anode très rapidement sans interrompre le courant, on la lave immédiatement au jet d'eau et l'on sèche.

En appliquant à la cuve une tension comprise entre 4 et 5 volts, la densité de courant étant de 12 à 25 ampères par dm², on obtient un polissage satisfaisant.

La durée de l'opération dépend évidemment de l'état primitif de la surface à traiter. L'aspect brillant se produit dès le début de l'électrolyse. Des rayures d'émeri 90 sont totalement éliminées en 15 minutes.

Lorsque l'on opère en présence de dégagement gazeux, l'écartement des électrodes peut varier dans de larges limites. Une distance de 20 à 30 mm entre anode et cathode nous a donné des résultats satisfaisants.

(1) P. JACQUET, *Rev. Métallurgie*, 1940, p. 210. — (2) VERNON et STROUD, *Nature*, 1938, 142, 417 et 1161. — (3) CAPDECOMME et ORLIAC, *C. R.*, 1941, 213, 393-395. — (4) HUGHES et COOMES, *Phys. Rev.*, 1939, 55, 1138. — (5) RIUS et QUINTERO, *Ann. Espan. Fis. Quim.*, 1934, 32, 1077-1089. — (6) FAUST et HENRY, *Trans. Amer. Electroch. Soc., Prep.*, 1937, 26, 389-405.

N° 98. — Sur l'oxydation des hydrates de carbone
par le sulfate de cérium; par G. BIRSTEIN et M. BLUMENTAL.
(10.8.1939).

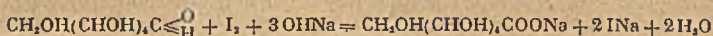
On a étudié l'oxydation du glucose, du fructose et du saccharose par le sulfate de cérium. On a démontré que l'oxydation a lieu d'après des équations stoechiométriques exactes qui dépendent de la structure des sucres particuliers. Cette réaction peut être appliquée au dosage des sucres.

AVANT-PROPOS.

Les recherches très nombreuses, effectuées sur le processus de l'oxydation des hydrates de carbone peuvent être séparées en deux groupes distincts. Le premier (1), que nous laisserons de côté, a pour but d'éclaircir les problèmes de constitution. On va indiquer ci-dessous les recherches du second groupe, qui ont été faites pour établir les conditions dans lesquelles l'oxydation se fait par une voie ordonnée, suivant des équations stoechiométriques exactes, afin de trouver une base pour la détermination quantitative des hydrocarbures (2).

C'est de ce point de vue que s'est développée la méthode de détermination des hydrates de carbone, à l'aide des solutions alcalines de cuivre en présence de composés polyoxygénés. La plus connue est la liqueur de Fehling. C'était jusqu'à ces derniers temps presque la seule méthode usitée de caractère empirique.

Willstätter et Schudel (3) ont constaté en 1918 que la réaction entre les aldoses et l'iode en solution alcaline permet leur détermination quantitative selon l'équation.



Cette réaction s'effectue d'une façon stoechiométrique exacte. Pour épuiser les cas les plus connus des processus ordonnés de l'oxydation des hydrates de carbone dans un milieu alcalin, nous citerons encore des recherches plus anciennes de Gorup-Besanez (4), selon lequel les seuls produits de l'action de l'ozone en solution alcaline sur le fructose sont l'anhydride carbonique et l'acide formique. Les résultats d'autres nombreuses recherches sur les produits d'oxydation des hydrates de carbone en solution alcaline à l'aide des réactifs différents sont très peu concordants.

On explique ceci par la grande sensibilité des hydrates de carbone à l'action des ions hydroxylés; même des concentrations très peu élevées de ces ions causent des changements importants de structure. Il en résulte que des petites différences de concentration des ions hydroxyles, de température et de temps d'action peuvent être la cause d'effets chimiques importants.

La réaction de Willstätter mentionnée ci-dessus est cependant exactement stoechiométrique, par suite de la grande vitesse du processus direct de l'oxydation, par rapport à laquelle on peut négliger ces vitesses des réactions indirectes, dues aux ions hydroxyles.

Les données publiées sur les produits de l'oxydation des hydrates de carbone en milieu neutre (le plus souvent elles concernent l'oxydation par l'oxygène de l'air ou par l'eau oxygénée avec ou sans catalyseur) sont aussi discordantes. Le grand nombre des produits d'oxydation différents formés dans ces conditions est très remarquable.

Ce résultat se laisse expliquer par la lenteur du processus de l'oxydation. Les recherches de Smolka (5) forment une exception presque unique; en oxydant le glucose par le permanganate de potassium en solution neutre, il a obtenu comme produits de la réaction de l'anhydride carbonique et de l'eau seulement.

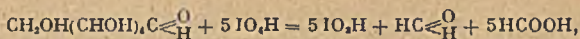
On devrait donc s'attendre à ce que les processus de l'oxydation soient plus explicites et ordonnés si les réactions ont lieu en solution acide. L'action des acides dilués sur les monosaccharides est très lente, même à température élevée; les vitesses plus grandes ont lieu seulement à haute température et avec des concentrations importantes des ions d'hydrogène.

On peut en outre prévoir que dans ces conditions les processus de l'oxydation auront une vitesse assez grande. Ceci est confirmé par des recherches anciennes de Hlasevitz et Haberman (6), qui ont prouvé que l'oxydation des aldoses par l'acide hypobromique se fait suivant l'équation:



Les travaux de L. Perdrix (7) sur l'action de permanganate de potassium et surtout de Malaprade (8) sur l'action de l'acide périodique sur les alcools polyatomiques ont contribué à élucider le problème de l'oxydation des hydrocarbures en solution acide.

Fleury et Lange (9) ont appliqué la méthode de Malaprade à l'oxydation du glucose et ont trouvé l'équation stoechiométrique suivante:



qui est rigoureusement vérifiée.

Il faut encore citer les recherches très importantes de Criegee (10) sur l'oxydation des glycols par le tétraacétate de plomb en solution dans l'acide acétique glacial. Cette méthode donne des résultats quantitatifs dans les cas des glycols; appliquée aux monosaccharides, elle permet de supposer l'existence des complications mal déterminées du processus de l'oxydation (11).

En tenant compte de ces considérations nous nous sommes arrêtés à l'utilisation du système $\text{Ce}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Ce}^{\text{III}}$ pour l'oxydation des hydrates de carbone.

Ce choix a été effectué encore pour cette raison, que le système en question, possède un potentiel d'oxydation élevé (1,57 V) (12).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Nos expériences ont démontré que des nombreux sucres et notamment le glucose, le fructose et le saccharose se laissent oxyder par le sulfate de cérium d'après des équations stoechiométriques déterminées, d'une manière qui permet le dosage de ces sucres.

On a utilisé pour l'oxydation la solution du sulfate de cérium 0,13 normale dans l'acide sulfurique normal (5 0/0). Le cérium se dissout très lentement; le titre s'établit le troisième jour seulement. On déterminait la concentration du cérium par le titrage iodométrique.

On a employé le glucose et le fructose anhydre de la Société Merck et le saccharose sous forme du sucre extra pur, raffiné deux fois, qui nous a été gracieusement fourni par la Sucrerie Dobrzelin. Le pouvoir rotatoire spécifique de la solution aqueuse à 10 0/0 de glucose était de $52^{\circ},65$ à 20° au lieu de $52^{\circ},5$ (13) et le pouvoir rotatoire spécifique de la solution à 10 0/0 de fructose desséché sur du chlorure de calcium était à 20° C de $92^{\circ},16$ au lieu de la valeur théorique — 93° (14).

A l'aide d'une série d'expériences préliminaires on a fixé les conditions suivantes de l'oxydation: on met une partie de la solution du sucre, qui en contient 25 mg environ dans un ballon d'Erlenmeyer. On ajoute 25 cm^3 de la solution du sulfate de cérium dont la composition a été indiquée plus haut, on rend la solution acide à l'aide des 5 cm^3 d'acide sulfurique à 5 0/0 pour éviter l'hydrolyse du sulfate de cérium) et on ajoute de l'eau jusqu'à un volume total de 50 cm^3 environ. On chauffe le ballon pendant 30 min. au bain-marie bouillant et on le refroidit ensuite par l'eau, on ajoute de l'iodeure de potassium et on titre l'iode chassé par l'excès du cérium à l'aide d'une solution 0,1 normale de thiosulfate de sodium en présence de l'amidon.

Des travaux nombreux et notamment ceux de Lieben (15) ont prouvé que le glycocolle constitue un catalyseur caractéristique du processus d'oxydation des sucres.

Nous avons donc exécuté une série d'expériences pour vérifier si l'addition de glycocolle raccourcit le temps de chauffage. Il en ressort que l'addition de glycocolle en quantité équivalente au sucre (1 mol. pour 1 mol.) n'a pas d'influence dans le cas du glucose et du fructose. L'oxydation du saccharose se fait un peu plus vite en présence du glycocolle: on a donc ajouté 5 mg de glycocolle environ pour chaque essai. En présence de glycocolle l'oxydation du saccharose est pratiquement finie au bout de 30 minutes, tandis que sans ce catalyseur la réaction n'est terminée qu'au bout de 90 minutes seulement.

Le tableau suivant fournit quelques exemples:

Quantité de sucre utilisé en mg.	Quantité du cérium consommé en cm^3 de la solution normale	Quantité de l'oxygène en atomes-grammes pour 1 mol de sucre
Glucose		
20,3	1,470	6,52
20,3	1,475	6,54
		en moyenne..... 6,53
Fructose		
21,8	1,605	6,03
21,8	1,593	6,58
		en moyenne..... 6,71
Saccharose		
24,7	1,886	13,07
24,7	1,870	13,96
		en moyenne.... 13,015

Si les produits de l'oxydation avaient été de l'anhydride carbonique et de l'eau seulement, le glucose et le fructose consommeraient 12 atomes-grammes chacune et le saccharose 24 atomes-grammes de l'oxygène par molécule.

Comme la consommation réelle est environ 2 fois moindre, il faut rechercher quels sont les produits de la réaction et leur quantité.

On a vérifié d'abord la quantité d'anhydride carbonique dégagé. A cet effet, on a effectué la réaction avec une quantité plus grande d'hydrate de carbone dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On a chassé l'anhydride carbonique en faisant passer un courant d'air purifié à travers le liquide. L'air qui s'échappait du ballon était desséché dans un tube contenant du chlorure de calcium et capté ensuite dans un tube rempli d'un mélange de chaux et de soude caustique et déterminé par pesée. On a obtenu les résultats suivants :

Quantité du sucre consommé en mg.	Quantité du CO ₂ développé en mg.	Quantité du CO ₂ en mol. pour 1 mol. de sucre
	Glucose	
63,35	7,3	0,471
63,35	7,8	0,504
		en moyenne..... 0,487
	Fructose	
63,40	22,8	1,47
42,21	16,2	1,56
		en moyenne..... 1,51
	Saccharose	
133,7	30,7	1,96
133,7	34,5	2,08
		en moyenne..... 2,02

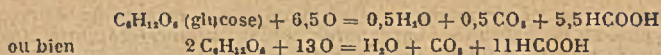
La réaction finie, on a fait un extrait étheré de la solution. Après évaporation du solvant, le résidu présentait l'odeur propre de l'acide formique et répondait à plusieurs réactions, caractérisant cet acide (16). Pour la détermination quantitative de l'acide formique on a effectué l'oxydation d'une quantité plus grande de sucre dans un ballon à distillation communiquant avec un récepteur rempli de lait de chaux. Après la fin de la réaction on faisait passer par distillation le 9/10 du contenu du ballon et on faisait la détermination de l'acide formique dans le récepteur d'après Scala (17), par la réduction du chlorure mercurique et pesée du calomel obtenu.

Quantité du sucre consommé en mg.	Quantité du calomel formé en mg.	Quantité de HCOOH en mol. pour 1 mol. de sucre
	Glucose	
208,08	203,6	5,57
208,08	300,8	5,52
		en moyenne..... 5,54
	Fructose	
150,36	140,0	3,50
150,36	142,0	3,65
		en moyenne..... 3,57
	Saccharose	
150,00	188,0	9,10
150,00	181,2	8,76
150,00	191,2	9,24
		en moyenne..... 9,03

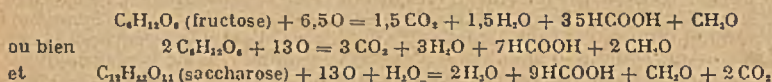
Le tableau suivant résume les résultats obtenus :

Sucre	pour un mol. de sucre		
	Oxygène consommé en atomes-grammes	CO ₂ formé en mol.	HCOOH formé en mol.
Glucose.....	6,5	0,5	5,5
Fructose.....	6,5	1,5	3,5
Saccharose...	13,0	2,0	9,0

Dans le cas du glucose la quantité de produits d'oxydation correspond à la quantité de sucre oxydé, ainsi qu'à la quantité d'oxygène consommé selon l'équation stoechiométrique suivante :



Dans le cas du fructose et du saccharose il faut, pour établir le bilan de la réaction, admettre qu'il se forme de l'aldéhyde formique :



Pour la détermination qualitative de l'aldéhyde formique on a conduit la réaction comme dans le cas de l'acide formique, toutefois sans réfrigérant.

Les vapeurs formées passaient par un laveur contenant un peu de suspension aqueuse du carbonate de calcium, afin d'arrêter l'acide formique, et ensuite par deux laveurs avec une solution d'ammoniaque à 5 0/0 destinée à absorber l'aldéhyde formique s'il s'était produit. On a recherché la présence de l'aldéhyde formique dans la solution ammoniacale préalablement concentrée à l'aide des réactions avec la solution de fuchsine décolorée par le bioxyde de soufre, avec l'eau de brome et avec la solution ammoniacale du nitrate d'argent (18).

Dans le cas du glucose, les trois réactions donnaient toutes un résultat négatif; dans les cas du fructose et du saccharose la solution de fuchsine se colorait en violet l'eau de brome donnait un précipité jaune et il se formait un miroir d'argent avec la solution ammoniacale du nitrate d'argent. L'aldéhyde formique ne se formait donc pas pendant l'oxydation du glucose, il se produisait cependant dans le cas du fructose et du saccharose, ce qui confirme les équations stoechiométriques, indiquées ci-dessus.

Il fallait vérifier si l'acide et l'aldéhyde formiques, provenant de l'oxydation des sucres, ne subissent pas dans les conditions d'expérience une oxydation ultérieure par le sulfate de cérium.

A cet effet, on a chauffé pendant 1/2 heure au bain-marie, une solution contenant la quantité normalement usitée de sulfate de cérium et d'acide sulfurique ainsi que 30 mg de l'acide formique libre. Le titre du cérium n'a pas changé, l'acide formique ne s'oxyde donc pas dans les conditions de l'expérience.

L'aldéhyde formique chauffé avec du sulfate de cérium dans les mêmes conditions ne changeait pas de titre tant que la teneur de l'aldéhyde ne dépassait pas 5 mg. Des quantités plus grandes d'aldéhyde consommaient une quantité très petite de cérium et notamment 10 mg ont consommé une quantité du sulfate de cérium correspondant à 0,05 cm³ de la solution du thiosulfate à 0,1 n. Comme dans les conditions de l'expérience (25 mg de sucre) le fructose donne 4 mg environ et le saccharose 2 mg environ d'aldéhyde formique, on arrive à la conclusion que l'oxydation de l'aldéhyde ne peut pas non plus être la cause des erreurs.

Afin de vérifier si l'oxydation par le sulfate de cérium convient à la détermination analytique des sucres, nous avons exécuté plusieurs déterminations du saccharose avec des parties de 5 cm³ des solutions obtenues par dilution des solutions à concentration connue par pesée ou déterminée par polarimétrie.

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant, dans lequel Δ représente l'erreur en pour cent par rapport à la concentration initiale.

Concentration de la solution initiale g. 100 cm ³ .		Dilution	Le cérium consommé en cm ³ de solution 1 n	Concentration de la solution		Δ 0/0
pe-ée	polarim.			diluée	initiale	
10,1774	—	25 fois.	1,554	0,4072	10,18	+ 0,08
—	10,03	20 —	1,898	0,499	9,98	— 0,23
—	10,02	20 —	1,888	0,497	9,94	— 0,02
—	4,95	10 —	1,883	0,496	4,96	+ 0,40
en moyenne.....						\pm 0,32

L'équation stoechiométrique de l'oxydation du saccharose représente la somme des équations qui correspondent au fructose et au glucose, ce qui est en concordance avec la composition chimique du saccharose. Les deux groupes s'oxydent donc indépendamment dans le saccharose.

Afin d'étudier comment se comportent d'autres disaccharides, nous avons exécuté également l'oxydation du maltose. On a utilisé le produit de Merck dont la teneur en maltose était de 95,4 0/0 (évaluée par polarimétrie). La consommation d'oxygène après chauffage du mélange de réaction pendant une demi-heure sans glycolle était de 11,03 atomes-grammes pour 1 molécule de maltose; après 2 heures de chauffage 12,75 et après 2 heures de chauffage en présence du glycolle 12,86 atomes-grammes.

Comme une molécule de maltose donne par hydrolyse deux molécules de glucose il fallait s'attendre à une consommation de 13 atomes-grammes d'oxygène. Le résultat obtenu s'approche beaucoup de ce chiffre, mais l'oxydation se fait d'une façon considérablement plus lente que dans le cas des autres sucres. On peut supposer que l'oxydation des disaccharides n'est pas directe, mais qu'elle se fait après hydrolyse préalable. Or, il est connu (19) que l'hydrolyse du maltose est beaucoup plus lente que celle du saccharose, ce qui explique la plus faible vitesse de la réaction.

Discussion des résultats.

Dans ce qui précède, on a déduit les équations stoechiométriques suivant lesquelles se fait l'oxydation du glucose, du fructose et du saccharose libres par le sulfate de cérium dans des solutions ne renfermant pas d'autres corps réducteurs et on a indiqué les conditions exactes des réactions.

Les difficultés d'établissement des conditions convenables proviennent des réactions secondaires qui peuvent avoir lieu. C'est pour cette raison qu'il importe de se conformer aux concentrations, températures et durées qu'on a indiquées, parce que dans ces conditions seulement la vitesse des processus secondaires est assez petite pour que l'équation stoechiométrique de la réaction soit satisfaite.

Il faut remarquer de plus que la nouvelle méthode de détermination des hydrates de carbone que nous avons étudiée, ne peut s'appliquer qu'en absence d'impuretés réductrices.

En dehors de l'application analytique les résultats de notre étude amènent certaines remarques d'ordre général.

D'abord se pose la question du mécanisme du processus. L'équation stoechiométrique, qui est un résultat global, n'indique rien sur le mécanisme selon lequel se fait la rupture des liaisons particulières de la chaîne du carbone.

Les études de cinétique de l'oxydation seraient le moyen le plus sûr pour élucider ce mécanisme. Une difficulté principale se présente ici cependant; elle résulte de ce qu'on ne peut pas considérer la diminution de la concentration du sulfate de cérium mesurée directement à un moment donné, comme identique avec une diminution simultanée de la concentration des hydrates de carbone, puisqu'il y a une possibilité de formation des produits intermédiaires. Il est donc difficile de choisir une équation différentielle correspondante. Nous poursuivons cependant les recherches en question et publierons bientôt leurs résultats séparément.

Tout de même, si on tient compte des produits des réactions tant au point de vue qualitatif que quantitatif, on peut élucider dans une certaine mesure le mécanisme du processus.

Si l'on admet une structure furanique du fructose et pyranique du glucose, on peut considérer les produits de l'oxydation des hydrates de carbone étudiés comme des produits d'une oxydation indépendante des groupes particuliers de leurs molécules.

A ce point de vue chaque groupe particulier de la chaîne des hydrates de carbone s'oxyde suivant sa structure et le caractère des groupes voisins d'une manière définie aussi bien en ce qui concerne les produits formés que le nombre d'atomes d'oxygène consommé. Le résultat de l'oxydation de la molécule de l'hydrate de carbone dépend des propriétés des groupes particuliers. Le schéma suivant, par exemple, est probable :

Consommation d'oxygène par les groupes particuliers.

Nombre d'atomes d'oxygène	Glucose	Nombre d'atomes d'oxygène	Fructose
1,5 0	CHOH → HCOOH + 1/2 H ₂ O	0,5 0	CH ₂ OH → CH ₂ O + 1/2 H ₂ O
1,0 0	CH — O → 1/2 CO ₂ + 1/2 HCOOH	1,5 0	COH → CO ₂ + 1/2 H ₂ O
1,0 0	CHOH — →	1,0 0	HOCH — → HCOOH
1,0 0	HOCH — →	1,0 0	HCOH — → HCOOH
1,0 0	CHOH — →	1,0 0	CH — O → 1/2 CO ₂ + 1/2 HCOOH
1,0 0	CHOH — →	1,5 0	CH ₂ OH → HCOOH + 1/2 H ₂ O
6,5 0	total : 5,5 HCOOH + 1/2 CO ₂ + 1/2 H ₂ O	6,5 0	total : 3,5 HCOOH + 1/2 CO ₂ + CH ₂ O + 1/2 H ₂ O

Les groupes particuliers s'oxyderaient alors de la façon suivante :

Produits de l'oxydation des groupes particuliers.

Groupe	s'oxyde jusqu'à	Remarques	
CHOH →	HCOOH.	Groupe alcoolique	secondaire libre
CH ₂ OH →	HCOOH + 1/2H ₂ O	— —	primaire, non compris par l'anneau.
$\begin{array}{c} \\ \text{CH}=\text{O} \\ \end{array}$			
CH ₂ OH →	CH ₂ O + 1/2H ₂ O	— —	primaire à côté du groupe carbonyle.
$\begin{array}{c} \\ \text{COH} \\ \\ \text{CH}=\text{O} \end{array}$			
CH →	1/2CO ₂ + 1/2HCOOH	— —	secondaire fermant l'anneau (masqué),
$\begin{array}{c} \vee \\ \text{COH} \end{array}$			
COH →	CO ₂ + 1/2H ₂ O	—	carbonyle tertiaire (ou bien alcoolique).

Un tel mécanisme est probablement caractéristique de l'oxydation des hydrates de carbone en solution acide, par opposition aux solutions alcalines, dans lesquelles l'oxydation a plutôt un caractère sélectif, expliqué par l'action secondaire des ions hydroxyles sur les molécules des hydrates de carbone.

En admettant que les produits de la réaction globale et leur rapport quantitatif dépendent entre autres de la vitesse de l'oxydation des groupes particuliers de la chaîne carbonique, ce résultat peut être interprété par l'hypothèse que cette vitesse présente, pour le cas de l'oxydation en solution acide, en grande partie une fonction caractéristique du groupe même et dépend peu de la chaîne moléculaire.

Ce cas n'est pas unique puisqu'on connaît d'autres variables physico-chimiques, qui présentent un caractère additif lié aux groupes, comme par exemple l'énergie libre, les moments dipolaires des corps organiques, etc.

Il faut souligner la présence de l'aldéhyde formique parmi les produits de l'oxydation du fructose et son absence dans le cas du glucose.

Or, il est connu que l'aldéhyde formique se forme habituellement pendant l'oxydation du groupe CH₂OH se trouvant au voisinage d'un groupe hydroxyle libre (20). Cette circonstance se présente dans le cas du fructose, qui possède une structure furanique. L'absence de l'aldéhyde formique dans les produits de l'oxydation du glucose au contraire correspond probablement à la structure pyranique de ce composé.

(1) F. MICHEEL, *Chemie der Zucker-u. Polysaccharide*, Leipzig, 1938, p. 27. — (2) H. MEYER *Analyse u. Konstitutionsbestimmung org. Verb.*, Berlin, 1931, p. 237. — (3) R. WILLSTÄTTER et G. SCHUDEL, *B.*, 1918, 51, 730. — (4) GORUP-BEZANES, *A.*, 1863, 125, 211. — (5) A. SMOLKA, *M.*, 1887, 8, 126. — (6) BEILSTEIN, *Organische Chemie*, 1938, 21; *Kohlenhydrate*, p. 91, 321, 424. — (7) L. PERDRIX, *C. R.*, 1896, 123, 948. — (8) MALAPRADE, *C. R.*, 1928, 186, 382; *Bull.* (5), 1937, 4, 906. — (9) P. FLEURY et J. LANGE, *C. R.*, 1932, 195, 1395. — (10) R. CRIEGEE, *B.*, 1931, 64, 260; 1932, 211, 2495. — (11) KARRER, *Helv. Chim. Acta*, 1934, 17, 363; R. CRIEGER, *B.*, 1935, 98, 665. — (12) LANDOLT-BORNSTEIN, *Z. Phys. Chem.*, I, IV Aufl., 1912, p. 1209; *Annual Tables 9 Electromotive Forces*, 1937, p. 60-31. — (13) CHORYGUINE, *Chimie des hydrates de carbone*, Moscou, 1938, p. 12. — (14) CHORYGUINE, *loc. cit.* — (15) LIEBEN, *Biochem. Z.*, 1929, 207, 91; 1932, 252, 420; 1935, 278, 321; 1937, 292, 97, 371. — (16) BEILSTEIN, IV Aufl., I, 1928, p. 9; MEYER, *loc. cit.*, p. 567. — (17) SCALA, *Gazz. Chim. Italiana*, 1894, 20, 394. — (18) BEILSTEIN, 4^e éd., I, 1928, p. 289; MEYER, *loc. cit.*, p. 583. — (19) CHORYGUINE, *loc. cit.* — (20) CRIEGEE, *loc. cit.*

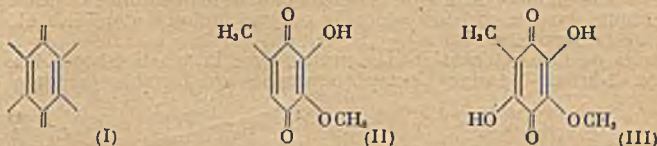
Laboratoire des recherches des suceries
« Mata Wies » et « Chetmica ».

N° 99. — Contribution à la connaissance des aminoquinones halogénées; par BUU-HOI (5.2.44).

L'auteur décrit dans le présent mémoire la synthèse d'une série nouvelle de dérivés aminés et halogénés de la toluquinone et de la 1.4-naphtoquinone; certaines de ces combinaisons sont intéressantes du point de vue physiologique en raison de leurs propriétés antimicrobiennes intenses, qui les rapprochent de la famille des quinones naturelles bactéricides. La couleur et les propriétés tinctoriales de ces composés sont également évoquées.

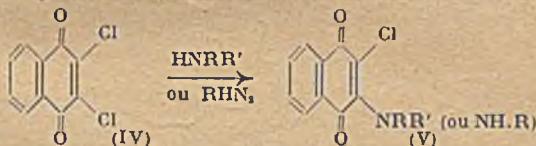
Il y a déjà quelque temps (1), j'ai pu montrer sur l'exemple des colorants polyméthaniques dérivés de la para-aminophénylsulfamide et de ses analogues, qu'il

est encore souvent profitable, en matière de chimiothérapie, de se laisser guider, comme le faisaient Ehrlich, Laveran, Nicolle, etc..., par l'idée que la couleur et les propriétés tinctoriales des corps décèlent parfois des qualités thérapeutiques intéressantes. Un des chromophores les plus remarquables est sans conteste le groupement paraquinone (I), puisqu'il est à la base d'un nombre considérable



de colorants scientifiques ou industriels. Ce fait bien connu en Chimie tinctoriale trouve actuellement un écho surprenant dans le domaine de la physiologie, dans le fait qu'un très grand nombre de substances secrétées par des champignons ou des microorganismes et qui ont été reconnues comme étant de puissants bactéricides, sont également des composés quinoniques. C'est le cas, par exemple, de la fumigatine (II) ou de la spinulosine (III); d'autres substances de la même famille telles que le citrinine, ne sont pas à proprement parler des quinones, mais dérivent du groupe des quinométhanes. Dans ces composés naturels, il est intéressant de noter qu'il existe non seulement un chromophore, mais un ou plusieurs auxochromes qui sont ici des fonctions phénol. Ces auxochromes jouent probablement un rôle important, de même que les hydroxyyles de l'alizarine en jouent un dans le domaine de la teinture. Ces considérations nous ont amené naturellement à l'étude des molécules renfermant à la fois le groupement quinone et divers auxochromes, en particulier des fonctions amine ou arylamine; étant bien connu également le fait que l'introduction d'halogènes dans les combinaisons organiques augmentait leur pouvoir antiseptique, il a été décidé que l'on commencerait par étudier les quinones aminohalogénées de ce point de vue.

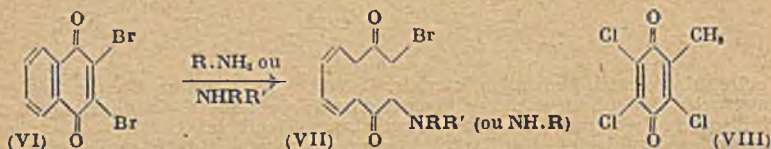
Il a été reconnu depuis longtemps que la 2,3-dichloro-1,4-naphtoquinone (IV) réagit facilement avec les amines primaires et secondaires pour donner naissance à des 2-amino-3-chloro-1,4-naphtoquinones de formule générale (V). Plagemann (2)



a montré que, dans tous les cas, un seul des 2 atomes de chlore réagit; l'autre reste inerte. Cet auteur a obtenu ainsi une série d' amino-chloro-1,4-naphtoquinones dans la formule desquelles R et R' peuvent être acycliques ou aromatiques; plus tard, d'autres chimistes se sont également intéressés à cette réaction: Brass (3) a montré, par exemple, que (V) se combine à la benzidine en quantités équimoléculaires: seule, l'une des deux fonctions amine entre en réaction. Fries et Ochwat (4) ont remarqué que certaines amines sont incapables d'entrer en réaction: c'est le cas de l'ortho-nitraniline, de la β -amino-anthraquinone, et de la 2-chloro-3-amino-1,4-naphtoquinone, qui ne se combinent pas à la dichloronaphtoquinone, même par fusion des composants ou en présence de catalyseurs (Naturkupfer C, Cl, Zn, pyridine, etc...). Nous verrons plus loin qu'il en est de même pour d'autres amines stériquement empêchées, comme la 1-nitro-2-naphtylamine. Les substances de formule (V) ainsi obtenues sont en général fortement colorées, tout au moins en solution; certaines d'entre elles sont de bons colorants de cuve, ce qui explique l'intérêt qu'on portait autrefois à ces combinaisons. Dans le présent mémoire, nous décrirons la condensation de (V) avec les amines suivantes: pipéridine, ortho-anisidine, para-anisidine, 2-aminobenzothiazol, α -naphtylamine, 1,2-naphtylène-diamine, 1,5-naphtylène-diamine, para-phénylènediamine, 4-amino-benzophénone, acide anthranilique, acide méta- et para-aminobenzoïques, acide 5-amino-salicylique, N-éthyl-aniline, 3,8-diaminopyrène, para-aminophényl-sulfamide. Nous avons constaté que: 1° En accord avec les observations faites jusqu'ici, un seul atome de chlore de (V) entre en réaction; 2° dans le cas des diamines, sauf pour les dérivés ortho, une seule des fonctions amines entre en réaction; 3° les substances obtenues fondent très haut, sauf dans le cas des combinaisons avec les amines secondaires (pipéridine, éthylaniline); 4° les ortho-diamines telles que la 1,2-naphtylène-diamine donnent uniquement naissance à des chloro-oxy-phénazines, fait qui avait déjà été observé sur l'orthophénylène-diamine par Zincke et Schmidt (5). L'étude bactériologique de tous ces composés nouveaux, ainsi que celle des corps

du même genre déjà décrits par Plagemann, Brass ou Fries et Ochwat, sera décrite en détail dans une étude d'ensemble sur des essais de chimiothérapie antituberculeuse (6). Signalons toutefois déjà que certains de ces corps, tels que les dérivés de condensation de (V) avec les naphtylamines ou les diamines, sont doués d'une activité importante contre le bacille de Koch (expériences *in vitro*). Cette activité dépend d'une manière étroite de la nature chimique de l'amine dont on est partie, — tout comme dans le cas des colorants polyméthéniques dont il a été question au début de ce mémoire.

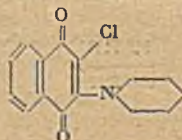
L'étude de la condensation des amines avec la 2.3-dibromo-1.4-naphtoquinone (VI) en 2-bromo-3-amino-1.4-naphtoquinone de formule générale (VII) a été



également faite depuis longtemps, en particulier par Miller (7), puis par Liebermann et Schlossberg (8), et enfin par Lindenbaum (9). Nous avons à notre tour condensé (VI) avec les amines suivantes : 2-amino-benzothiazol, para-aminophénylsulfamide, acide para-aminobenzoïque, 1.5-diaminonaphtalène et 3.8-diaminopyrène. Les composés nouveaux ainsi obtenus ressemblent beaucoup à ceux dérivés de la dichloronaphtoquinone, la couleur étant un peu plus foncée. Enfin, pour terminer, signalons que nous avons également condensé la β -naphtylamine avec la trichloro-toluquinone (VIII) : nous avons obtenu ainsi la 5-chloro-3.6. β -dinaphtylamino-toluquinone, qui possède également vis-à-vis du bacille de Koch des qualités antimicrobiennes (la condensation de (VIII) avec certaines amines aromatiques avait déjà fait l'objet d'études de la part de quelques auteurs, en particulier Knapp et Schultz).

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

2-Chloro-3-(N-pipéridyl)-1.4-naphtoquinone $C_{18}H_{14}O_2NCl$:



La pipéridine réagit avec vigueur sur (IV) en solution alcoolique, avec dégagement de chaleur; par concentration de la liqueur rouge obtenue, on obtient des croûtes cristallines rouge clair, très solubles dans l'alcool à chaud, dans l'acétone, et fondant à 62°-63° (recristallisation de l'alcool). Les solutions sont rouge vif et teignent fortement les fibres en rouge.

Trouvé N 5,3 Calculé N 5,09

2-Chloro-3-(α -naphtylamino)-1.4-naphtoquinone : (V) avec R = H, R' = $C_{10}H_7$ (α). On chauffe quelques minutes au reflux un mélange de (IV) et d' α -naphtylamine au sein de l'alcool : tout se dissout. Par refroidissement, on obtient de belles aiguilles violacées, fondant après recristallisation de l'alcool vers 169°-170°; le produit se dissout dans l'acide sulfurique concentré en violet foncé; les solutions alcooliques sont rouge brun.

Trouvé N 4,3 Calculé pour $C_{20}H_{14}O_2NCl$: N 4,33

2-Chloro-3-(β -naphtylamino)-1.4-naphtoquinone : (V) avec R = H, R' = β - $C_{10}H_7$. — Ce corps se prépare comme son isomère α ; il a déjà été décrit par Fries et Ochwat. Ce sont de belles aiguilles rouge violacé très peu solubles dans l'alcool à froid, fondant à 199° (les auteurs précédents indiquent F = 194°). L'acide sulfurique fournit des solutions violet foncé, et l'acétone, des solutions rouges à propriétés tinctoriales marquées.

2-Chloro-3-(2-méthoxyanilino)-1.4-naphtoquinone : (V) avec R = H, R' = $(\text{OCH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4$. — Poudre cristalline fine, de couleur rouge violacé, F = 129° (de l'alcool). Les solutions alcooliques (assez soluble) ou acétoniques sont d'un brun rouge foncé intense; les liqueurs sulfuriques sont violet foncé.

Trouvé N 4,4 Calculé pour $C_{17}H_{12}O_2NCl$: N 4,4

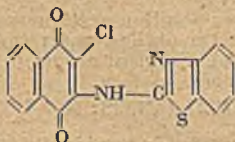
2-Chloro-3-(4-méthoxyanilino)-1.4-naphtoquinone : (V) avec $R = H$, $R' =$ $(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4$. — Ce sont de grosses paillettes brillantes, à reflets mordorés, violettes, peu solubles dans l'alcool. Les solutions alcooliques sont rouge violacé, les solutions sulfuriques violet foncé, $F = 223^\circ$ (de l'alcool).

Trouvé N 4,6 Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NCl}$: N 4,4

2-Chloro-3-(N-éthylanilino)-1.4-naphtoquinone : (V) avec $R = \text{C}_2\text{H}_5$, $R' = \text{C}_2\text{H}_5$. — Touffes de cristaux mamelonnés de couleur rouge, solubles dans l'alcool en rouge violacé intense, $F = 93^\circ$ (cristallise du méthanol, difficilement); les solutions dans l'acide sulfurique sont bleu verdâtre.

Trouvé N 4,6 Calculé pour $\text{C}_{19}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NCl}$: N 4,5

2-Chloro-3-(2-benzothiazylamino)-1.4-naphtyloquinone $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{SCl}$:



Le 2-amino-benzothiazol réagit très facilement avec (IV) en milieu alcoolique tout comme une naphtylamine; le produit de condensation cristallise de l'alcool (peu soluble) sous forme de fins cristaux brun violacé, donnant avec l'acide acétique de belles solutions rouge pourpre; l'acide sulfurique le dissout en brun sépia, $F = 204^\circ$ (avec décomposition).

Trouvé N 7,8 Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{SCl}$: N 8,1

2-Chloro-1.4-naphtoquinonyl-3-amino-4'-benzophénone : (V) avec $R = H$, $R' = \text{C}_6\text{H}_4\text{-CO-C}_6\text{H}_4$ (1). — La 4-amino-benzophénone réagit très lentement avec (IV) : il faut chauffer le mélange des 2 corps pendant 24 heures dans l'alcool. On obtient alors des cristaux prismatiques rouges à reflets brillants, très peu solubles dans l'alcool, $F = 233^\circ$. Les solutions sulfuriques sont de couleur violet fraise écrasée.

Trouvé N 3,8 Calculé pour $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{NCl}$: N 3,6

Acide 3-[2-chloro-1.4-naphtoquinonyl]-N-anthranilique : (V) avec $R = H$, $R' = \text{C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ (2). — On chauffe au reflux (IV) avec un excès d'acide anthranilique et quelques gouttes de diéthylaniline pendant 24 heures dans l'alcool. Par refroidissement, on obtient des cristaux rouge brique, fondant instantanément à 235° (avec décomposition), solubles dans l'ammoniaque diluée en donnant une solution rouge rose, et dans l'acide sulfurique en donnant une solution rouge violacé.

Trouvé N 4,5 Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$: N 4,3

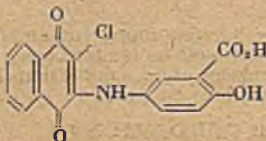
Acide 3-[(N)-2-chloro-1.4-naphtoquinonyl]-métaaminobenzoïque : (V) avec $R = H$, $R' = \text{C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ (3). — Se prépare comme son isomère ci-dessus; beaux cristaux rouge vif, vermillon, brillants, peu soluble dans l'alcool, fondant avec décomposition au-dessus de $278^\circ\text{-}280^\circ$. Les solutions dans l'ammoniaque diluée sont violettes, celles dans l'acide sulfurique concentré sont rouge violacé foncé.

Trouvé N 4,7 Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$: N 4,3

Acide 3-[(N)-2-chloro-1.4-naphtoquinonyl]-paraaminobenzoïque : (V) avec $R = H$, $R' = \text{C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$ (4). — Beaux cristaux brun orangé, brillants, très peu solubles dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, $F = 310^\circ$ (décomposition). Les solutions dans l'ammoniaque diluée sont violettes, celles dans l'acide sulfurique sont rouge pourpre.

Trouvé N 4,7 Calculé pour $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NCl}$: N 4,3

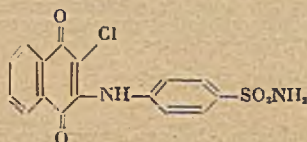
Acide 3-[(N)-2-chloro-1.4-naphtoquinonyl]-5'-aminosalicylique :



C'est une poudre cristalline brun rouge, presque insoluble dans l'alcool même bouillant, peu soluble dans l'acide acétique, fondant avec décomposition vers 278°-280°. Les solutions dans l'ammoniaque diluée sont violettes, celles dans l'acide sulfurique sont rouge violacé foncé.

Trouvé N 4,2 Calculé pour $C_{17}H_{10}O_2NCl$: N 4,08

3-[(N)-2-chloro-1.4-naphthoquinonyl]-paraminophénylsulfamide :



On chauffe les composants en solution acétique pendant 24 heures en présence d'une trace de diéthylaniline. On obtient par refroidissement des cristaux brun rouge, se décomposant avec noircissement au-dessus de 300°. Les solutions sulfuriques sont rouge violacé pourpre.

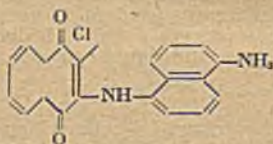
Trouvé N 7,7 Calculé pour $C_{18}H_{11}O_2N_2ClS$: N 7,6

3-[(N)-2-chloro-1.4-naphthoquinonyl]-paraphénylènediamine : (V) avec R = H, R' = $C_6H_4-NH_2$ (4). — Ce sont des cristaux bleu foncé (de l'alcool), ne fondant pas encore à 300°, peu solubles dans l'alcool et le benzène, plus solubles dans l'acide acétique. Quel que soit la durée et les conditions de réaction, il a été impossible de faire entrer le second groupement aminé en réaction.

Trouvé N 9,2 Calculé pour $C_{18}H_{11}O_2ClN_2$: N 9,4

Teint les fibres en cuve.

3[(N)-2-chloro-1.4-naphthoquinonyl]-naphtylène-1'.5'-diamine :

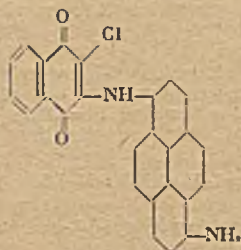


Par chauffage des 2 composants en milieu alcoolique, on obtient une poudre bleu foncé presque insoluble dans l'alcool, très peu soluble dans le benzène. Les solutions acétoniques sont bleu violacé, les solutions sulfuriques sont brun violet; le produit ne fond pas encore à 350°.

Trouvé N 8,2 Calculé pour $C_{24}H_{15}O_2N_2Cl$: N 8,0

Teint les fibres en cuve.

3-[(N)-2-chloro-1.4-naphthoquinonyl]-pyrylène-3'.8'-diamine :



On fait réagir (IV) avec le 3.8-diaminopyrène en solution acétique. On obtient de cette façon une poudre brun noir ne fondant pas encore à 320°, insoluble dans l'alcool, l'acide acétique, le benzène, etc..., soluble dans l'acide sulfurique en donnant une solution brune. Teint les fibres en cuve.

Trouvé N 6,2 Calculé pour $C_{28}H_{17}O_2N_2Cl$: N 6,6

7-Oxy-8-chloro-1.2.5.6-dibenzophénazine ou 1-chloro-2-oxy-3.4.5.6-dibenzophénazine (ou mélange des 2) :

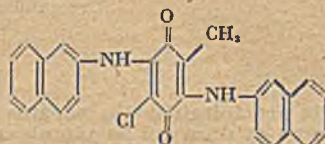


On chauffe ensemble des quantités équimoléculaires de (IV) et de 1.2-naphtylène-diamine; on obtient une poudre brun rouge presque insoluble dans l'alcool, soluble dans la pyridine, fondant au-dessus de 300°, et renfermant du chlore. Le produit est soluble dans les alcalis caustiques, et s'oxyde par l'acide chromique en une orthoquinone orangée.

Trouvé N 8,7 Calculé pour $C_{10}H_{11}ON_2Cl$: N 8,5

Nous n'avons pu faire réagir dans les mêmes conditions (IV) avec la 2.3-diaminophénazine.

5-Chloro-3.6-di- β -naphtylamino-toluquinone $C_{21}H_{19}O_2N_2Cl$:



La trichlorotoluquinone réagit instantanément avec la β -naphtylamine au sein de l'alcool chaud. On obtient de cette façon de belles paillettes violet foncé très peu solubles dans l'alcool, l'acide acétique (solutions violettes), ne fondant pas encore à 320°, et se dissolvant dans l'acide sulfurique en donnant une liqueur verdâtre.

Trouvé N 6,6 Calculé pour $C_{21}H_{19}O_2N_2Cl$: N 6,4

2-Bromo-3-(2'-benzothiazylamino)-1.4-naphtloquinone $C_{17}H_9O_2N_2SBr$. — Ce sont de belles paillettes brillantes brun rouge à reflets mordorés peu solubles dans l'alcool, se décomposant au-dessus de 300°. Les solutions acétiques sont rouge violacé, les solutions sulfuriques sont brun violacé (la couleur vire au rouge par addition d'eau).

Trouvé N 7,0 Calculé N 6,9

3[(N)-2-bromo-1.4-naphtloquinonyl]-paraaminophénylsulfamide. — Ce sont de beaux cristaux prismatiques rouges (de l'acide acétique où ils sont peu solubles), presque insolubles dans l'alcool. Se décomposent au-dessus de 280° environ. Les solutions dans l'acide sulfurique sont d'un rouge violacé intense.

Trouvé N 7,1 Calculé pour $C_{17}H_{11}O_2N_2SBr$: N 6,8

Acide 3[(N)-2-bromo-1.4-naphtloquinonyl]-paraaminobenzoïque : (VII) avec R = H, R' = C₆H₄CO₂H (s). — Ce sont des cristaux brun orangé, très peu solubles dans l'acide acétique, ne fondant pas encore vers 300° et se dissolvant dans l'ammoniaque aqueuse diluée en rouge violacé; les solutions sulfuriques sont rouge pourpre.

Trouvé N 4,0 Calculé pour $C_{17}H_{13}O_2N_2Br$: N 3,7

3-[(N)-2-bromo-1.4-naphtloquinonyl]-naphtylène-1'.5'-diamine. — Se prépare et se présente de la même façon que son analogue chloré décrit plus haut : c'est une poudre bleu noir ne fondant pas encore à 350°, extrêmement peu soluble, et teignant les fibres en cuve.

Trouvé N 7,2 Calculé pour $C_{20}H_{13}O_2N_2Br$: N 7,1

3-[(N)-2-bromo-1.4-naphtloquinonyl]-pyrénylène-3'.3'-diamine. — Poudre brun noir, ne fondant pas encore à 325°, insoluble dans les solvants usuels, mais teignant les fibres en cuve.

Trouvé N 6,3 Calculé pour $C_{20}H_{11}O_2N_2Br$: N 6,0

Préparation des matières premières. — La 2.3-dichloro-1.4-naphtoquinone (IV) se prépare au mieux par oxydation de l'acide α -naphtol-sulfonique au moyen du chlorate de potasse et de l'acide chlorhydrique selon la méthode de Weichhardt modifiée par Ullmann et Ettisch (10). On cristallise le produit obtenu dans l'acide acétique. La 2.3-dibromo-1.4-naphtoquinone (VI) ne se forme qu'en quantités infimes dans l'oxydation directe de l' α -naphtol par le brome selon les indications de Diehl et Merz (11). Elle se prépare au mieux en traitant la 2-bromo-1.4-naphtoquinone par le brome en présence d'iode et en milieu acétique. La trichlorotoluquinone s'obtient par oxydation de l'ortho-toluidine au moyen du bichromate de sodium selon Elbs et Brunnschweiler (12) (avec de mauvais rendements, d'ailleurs).

(1) BUU-HOI, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, 215, 580. — (2) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1882, 15, 484; von KNAPP et SCHULTZ, *Liebig's Ann.*, 1881, 210, 189. — (3) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1912, 45, 2531. — (4) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1923, 56, 1291, 1311, 1317. — (5) *Liebig's Ann.*, t. 288, p. 32. — (6) Travail inédit, à paraître. — (7) *Journal de la Société chimique russe*, t. 16, p. 420. — (8) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1899, 32, 2101. — (9) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1901, 34, 1052. — (10) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1921, 54, 261. — (11) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1878, 11, 1065. — (12) *J. für prakt. Chem.* [2], t. 52, p. 559.

Note. — J'ai pu prendre connaissance, depuis ce travail, d'une publication de M. Willstaed (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1942 54 p. 223) dans laquelle cet auteur signale également que, par l'introduction de radicaux naphthaléniques dans certaines molécules de colorants basiques, on peut obtenir des substances teignant le bacille de Koch et empêchant la croissance de ce dernier.

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

N° 100. — Conditions de précipitation des borates de plomb préparés à partir de l'acide borique et d'un sel de plomb en milieu ammoniacal; par Georges BOUCHET et Celia MARTINEZ (3.1.44).

La précipitation de borate de plomb à partir d'un sel soluble de plomb et d'un borate alcalin donne des produits retenant par adsorption des sels alcalins qui sont difficilement éliminés par lavage. La présente étude a pour objet de rechercher la composition des précipités obtenus à partir d'acétate de plomb et d'acide borique dissout dans de l'ammoniaque en fonction des concentrations respectives de ces corps.

Historique.

Rose (*Pogg. Ann.*, 1833, 29, 445) a signalé la préparation d'un métaborate de plomb $PbO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ par mélange de solutions de borax et de nitrate neutre de plomb.

Thompson (*Trans. Ceram. Society*, 1918, 18, 510-511) conseille de préparer le métaborate de plomb $PbO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O$ par mélange de solutions saturées froides de nitrate de plomb et de borax en proportions équimoléculaires en milieu ammoniacal. Le précipité se dépose lentement. Il est lavé par décantation plusieurs fois, puis filtré sur Büchner et séché à 100°-105°.

Thompson obtenait des corps dans lesquels le 0/0 de plomb variait de 65,31 à 68,18.

Dans une autre méthode de préparation Thompson ajoute un excès d'une solution de nitrate de plomb à une solution saturée de borax et obtient ainsi un précipité se déposant plus rapidement.

Brown et Partington (*I. Soc. Chem. Ind. Trans.*, 1925, 44, 325) ont repris les mêmes préparations que Thompson en faisant varier les quantités d'ammoniaque. Ils confirment la formule du métaborate de plomb.

Plus tard Rollet et Peng-Chung-Ming (*Comptes rendus*, 1933, 196, 1669-1970) signalent un mode de formation du métaborate de plomb. Ces auteurs ont préparé un chloroborate de plomb $B_2O_3 \cdot PbO \cdot Cl \cdot Pb \cdot H_2O$ à partir d'une solution de borax et de chlorure de plomb. Avec un excès de borax il y a transformation du précipité de chloroborate en métaborate de plomb.

Toutes ces préparations ont l'inconvénient de donner des précipités de borate de plomb retenant des sels alcalins par adsorption.

Nous avons donc cherché à obtenir des borates de plomb exempts de sels alcalins en partant d'acide borique dissout dans l'ammoniaque et d'acétate de plomb. Les précipités obtenus séchés et fondus donnent des verres ne contenant que B_2O_3 et PbO , tous les autres composés ayant été volatilisés à la température de fusion.

Technique analytique.

L'absence de sels alcalins dans le précipité qui, une fois fondu, est uniquement constitué par B_2O_3 et PbO permet une technique analytique particulière : la pesée du précipité fondu donne le total $B_2O_3 + PbO$; on précipite le plomb restant en solution à l'état de sulfate qui est pesé; comme on est parti d'une quantité connue d'acétate de plomb, on en déduit par différence la quantité de PbO dans le précipité fondu; une deuxième différence donne la quantité de B_2O_3 dans le précipité.

L'on calcule ensuite le rendement en B_2O_3 qui est le rapport entre le B_2O_3 présent dans le précipité et le B_2O_3 initial, le rendement en ammoniacque qui est le rapport entre la quantité d'ammoniacque correspondant à la quantité de PbO précipité à l'état de borate et la quantité totale d'ammoniacque ajoutée, le rendement en plomb qui est le rapport entre la quantité de PbO précipité à l'état de borate et la quantité de PbO correspondant à l'acétate.

Précipitation des borates de plomb.

1° Dans une première étude nous avons fait varier la quantité d'acide borique. Pour cela, à une quantité constante d'acétate de Pb nous avons ajouté une quantité constante d'ammoniacque tenant en solution des quantités variables d'acide borique. Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

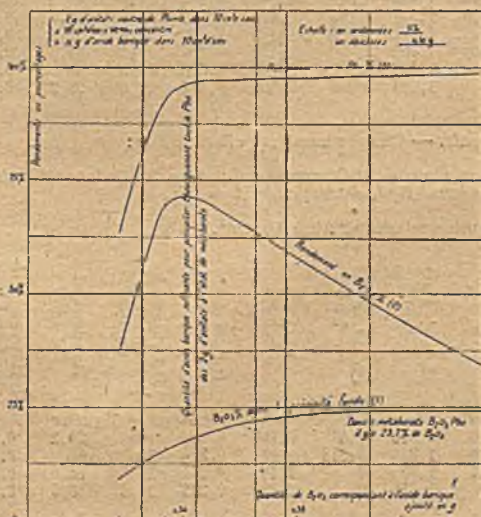
Chaque essai est effectué sur :

2 g d'acétate neutre de Pb dans 10 cm^3 d'eau (PbO corresp. = 1,18).

n g acide borique dans 10 cm^3 d'ammoniacque.

	BO_2H_3 ajouté	B_2O_3 corres- pondant au BO_2H_3 ajouté	$B_2O_3 +$ PbO fondu	Pb du filtrat en PbO	PbO du précipité	B_2O_3 dans le précipité fondu	B_2O_3 dans le précipité fondu en 0/0	Rendement B_2O_3 0/0	Rendement PbO 0/0
1	0,364	0,206	0,825	0,433	0,747	0,078	9,4	37,8	63,2
2	0,527	0,298	1,305	0,083	1,097	0,208	15,9	70	93
3	0,601	0,340	1,387	0,036	1,144	0,243	17,5	71,5	96,5
4	0,877	0,496	1,340	0,111	1,069	0,271	20,2	54,5	91
5	1,049	0,590	1,484	0,033	1,147	0,337	22,6	57	97,5
6	1,451	0,820	1,580	0,008	1,172	0,408	25,8	49,8	99
7	1,737	0,980	1,478	0,027	1,153	0,325	22	33,2	97,5

On porte sur un graphique (fig. 1) :



1° Le 0/0 de B_2O_3 dans le précipité fondu;

2° Le rendement en B_2O_3 en 0/0;

3° Le rendement en PbO en 0/0.

Les courbes montrent que :

Courbe 1. — Le 0/0 de B_2O_3 dans le précipité fondu tend à devenir constant quel que soit l'excès d'acide borique ajouté. Ce 0/0 semble correspondre au métaborate théorique de formule $B_2O_3 \cdot PbO$ à 3,7 0/0 de B_2O_3 .

Courbe 2. — Lorsque l'acide borique est en très petite quantité on ne le retrouve pas entièrement dans le précipité. Pour de grandes quantités d'acide borique, il en reste dans la solution un gros excès puisque la quantité fixée est celle qui correspond au métaborate. Le maximum de cette courbe a lieu pour la quantité théorique d'acide borique qui correspond à la précipitation à l'état de métaborate de la totalité du plomb de l'acétate de plomb mis dans l'essai.

Courbe 3. — Le plomb ne précipite entièrement que pour un excès d'acide borique, ceci est une conséquence de la loi d'action de masse;

2° Dans une deuxième étude nous avons choisi comme facteur variable la quantité d'ammoniaque ajoutée en laissant les quantités d'acétate de plomb et d'acide borique constantes. Nous avons fait deux séries d'essais :

a) Une première série en fixant la quantité d'acide borique à 1 g (gros excès d'acide borique, voir 1^{re} étude);

b) Une deuxième série en fixant la quantité d'acide borique à 0,655 g (quantité théorique d'acide borique nécessaire pour précipiter la totalité des 2 g d'acétate de Pb à l'état de métaborate).

Nous avons ainsi obtenu les résultats suivants :

Première série d'essais. — Chaque essai est effectué sur :

2 g d'acétate de plomb (PbO correspondant = 1,18) dans 10 cm³ d'eau.

1 g d'acide borique (B_2O_3 correspondant = 0,565).

40 cm³ d'eau.

n cm³ d'ammoniaque complétés à 10 cm³.

	NH ₃ ajouté en cm ³ (22° B)	NH ₃ ajouté en g	B ₂ O ₃ + PbO fondu	Pb du filtrat en PbO	PbO du précipité	B ₂ O ₃ dans le précipité fondu	B ₂ O ₃ dans le précipité fondu en 0/0	Rendement B ₂ O ₃ 0/0	NH ₃ ayant pré- cipité le Pb du précipité en g	Rendement NH ₃ 0/0	Rendement PbO 0/0
1	0,250	0,050	0,468	0,810	0,370	0,098	21	17,4	0,05	100	31,4
2	0,500	0,100	0,765	0,580	0,600	0,165	21,5	29,2	0,091	90	51
3	0,750	0,150	1,098	0,326	0,854	0,244	21,8	43,2	0,130	86	72
4	1	0,200	1,341	0,103	1,077	0,264	19,7	46,7	0,164	75	90,5
5	1,5	0,300	1,472	0,008	1,172	0,300	20,4	53,2	0,179	59	100
6	2,5	0,50	1,459	0,0015	1,180	0,279	19,1	49,5	0,180	35	100
7	5	1	1,528	0,0015	1,178	0,350	22,9	62	0,180	18	100
8	10	2	1,484	0,030	1,150	0,334	22,6	59,2	0,175	8,7	97,5

Deuxième série d'essais. — Chaque essai est effectué sur :

2 g d'acétate de plomb (PbO correspondant = 1,18) dans 10 cm³ d'eau.

0,655 g d'acide borique (B_2O_3 correspondant = 0,37 g).

40 cm³ d'eau.

n cm³ d'ammoniaque complétés à 10 cm³.

	NH ₃ ajouté en cm ³ (22° B)	NH ₃ ajouté en g	B ₂ O ₃ + PbO fondu	Pb du filtrat en PbO	PbO du précipité	B ₂ O ₃ dans le précipité fondu	B ₂ O ₃ dans le précipité fondu en 0/0	Rendement B ₂ O ₃ 0/0	NH ₃ ayant pré- cipité le Pb du précipité en g	Rendement NH ₃ 0/0	Rendement PbO 0/0
1	0,25	0,05	le précipité se redissout dans la liqueur								
2	0,5	0,10	0,816	0,44	0,74	0,056	9,3	20,2	0,110	100	62,6
3	1	0,20	1,344	0,048	1,17	0,214	16	58	0,172	86	95,8
4	2	0,40	1,42	0	1,18	0,241	17	65	0,180	45	100
5	5	1	1,415	0	1,18	0,235	16,6	63,5	0,180	18	100

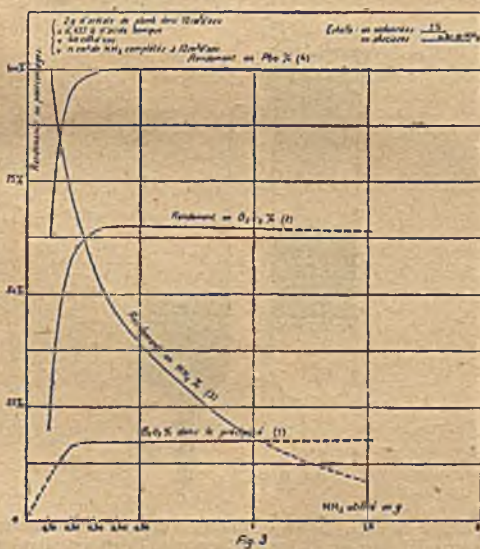
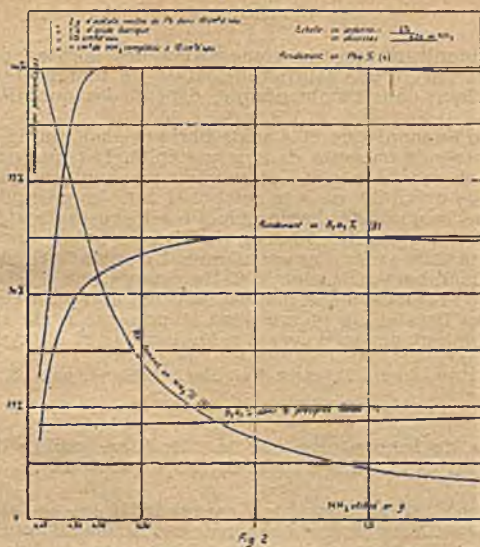
On porte sur des graphiques (fig. 2 et 3) :

1° Le 0/0 de B_2O_3 dans le précipité fondu;

2° Le rendement en B_2O_3 ;

3° Le rendement en NH_3 ;

4° Le rendement en PbO.



Courbe 1. — Cette courbe est une droite; ceci montre que la quantité d'ammoniaque n'influe pas sur la composition du précipité. Cette composition est donnée par l'intersection de la droite d'abscisse $B_2O_3 = 0,565$ g pour la 1^{re} série d'essais et à $B_2O_3 = 0,37$ pour la 2^e série d'essais avec la courbe de 0,0 de B_2O_3 dans le précipité fondu (voir fig. 1).

Courbe 2. — Cette courbe présente un palier à partir d'une certaine quantité d'ammoniaque ajoutée. Ce rendement maximum est donné par l'intersection de la droite d'abscisse $B_2O_3 = 0,565$ g pour la 1^{re} série d'essais et $B_2O_3 = 0,37$ g pour la 2^e série d'essais avec la courbe des rendements en B_2O_3 (voir fig. 1).

Courbe 3. — D'après cette courbe le rendement en ammoniaque diminue à mesure que la quantité d'ammoniaque augmente. L'ammoniaque en excès reste en solution.

Courbe 4. — Le plomb ne précipite entièrement que pour un excès d'ammoniaque; ceci est une conséquence de la loi d'action de masse.

Conclusion.

Tous ces essais montrent que la composition des borates de plomb précipités à partir, d'une part, d'une solution d'acétate de plomb et de l'autre d'une solution d'acide borique dans l'ammoniaque, dépend des quantités relatives des réactifs présents.

Il faut des excès d'ammoniaque et d'acide borique pour que la presque totalité du plomb de l'acétate soit présente dans le précipité. Lorsque pour une certaine quantité d'acide borique la quantité d'ammoniaque augmente l'on obtient des quantités variables de précipité, mais la composition de ce précipité est constante. Au contraire, lorsque la quantité d'ammoniaque est constante et que la quantité d'acide borique varie, la quantité et la composition du précipité varient. La composition tend pour un gros excès d'ammoniaque et d'acide borique vers la composition théorique du métaborate de plomb. Cette composition n'est jamais dépassée dans le sens d'un accroissement de la quantité d'acide borique fixée; l'on n'obtient donc ainsi aucun des borates de plomb dont la présence a été signalée dans les verres obtenus en fondant des mélanges d'acide borique et d'oxyde de plomb (1).

(1) GELLER et BUNTING, *Journ. Research Nat. Bur. of Stand.*, vol. 18, mai 1937, p. 585.

N° 101. — Note de laboratoire sur la filtration rapide du mercure;
par M. Jean CUEILLERON (15.2.44).

Verser sur un tube d'Allihn à plaque de verre fritté un peu de mercure sale : le mercure ne passe pas. Adapter un bouchon de caoutchouc B muni d'une tubulure de verre (fig. 1). Avec l'index légèrement mouillé boucher la tubulure A et relier



le tube B à une trompe à eau. Sans déplacer l'index débrancher et rebrancher successivement la trompe à eau en B jusqu'à ce que l'espace situé sous la plaque de verre fritté soit complètement rempli de mercure : il ne doit pas, pour que l'opération réussisse, rester sous la plaque de verre fritté la moindre bulle d'air. Toujours sans déplacer l'index retirer le bouchon B et remplir le filtre de mercure sale (fig. 2). Oter enfin l'index : le mercure filtré s'écoule parfaitement propre sous forme d'un jet rapide. Continuer à introduire du mercure sale de façon à ce que son niveau supérieur soit toujours assez distant de la plaque de verre fritté.

Pour éviter, lors de la filtration, un désamorçage dû à une rentrée d'air par A, il faut, si ce tube est trop large, soit l'étirer légèrement en pointe, soit, lors de la filtration, le plonger dans le mercure filtré.

Ce phénomène est, semble-t-il, à rapprocher du fait bien connu qu'il suffit de toucher du doigt la toile mouillée d'un parapluie ou d'une tente pour qu'à l'endroit du contact la toile ne soit plus imperméable. Les forces capillaires mercure-air dans les canaux du verre fritté s'opposent au passage du mercure. Si, à la suite du processus ci-dessus, on a rempli ces canaux de mercure les forces capillaires n'existent plus et le mercure s'écoule librement.

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 I, page XIV *ter*) l'année, le tome et la page.

6° Il n'est fourni gratuitement aux auteurs qu'une épreuve en placards. La Rédaction n'est pas responsable des erreurs ou omissions que l'auteur n'aurait pas rectifiées. Seules sont acceptées les corrections imputables à l'Imprimeur ou celles qui n'entraînent pas un remaniement du texte imprimé.

7° Les épreuves supplémentaires sont à la charge des auteurs. Leur demande entraîne nécessairement un retard dans la publication du mémoire.

8° La mise en pages des Mémoires est laissée aux soins de la Rédaction. Il n'est en aucun cas fourni aux auteurs d'épreuves mises en pages. La Rédaction vérifie avec la plus grande attention si les corrections demandées par les auteurs ont été effectuées à l'imprimerie; elle se réserve cependant le droit de supprimer toute correction qu'elle juge inutile et de faire toute correction qu'elle juge indispensable.

9° La Rédaction demande aux auteurs de lui retourner les épreuves corrigées dans les 8 jours; les Mémoires ne présentant pas de difficultés particulières d'impression pourront ainsi être publiés dans un délai maximum de 3 mois.

10° Les notes correspondant à moins de quatre pages du Bulletin sont publiées, sous réserve de l'approbation de la Commission d'Impression, dans un délai maximum de six semaines, sauf pendant la période Août-Septembre. Les auteurs qui désirent bénéficier de cet avantage, doivent spécifier qu'il s'agit d'une Note. Le nombre de ces Notes est limité à une par auteur et par mois avec maximum de 6 notes par auteur et par année. Les clichés doivent être fournis par l'auteur en même temps que le texte de la note.

RECOMMANDATIONS AUX AUTEURS

Les auteurs sont priés de ne développer leurs formules qu'au minimum, de les rassembler et de les disposer de manière à occuper le moins de place possible.

La Commission d'Impression se réserve d'adopter au besoin toute disposition des formules qui lui semblera plus favorable.

Dans les titres, indiquer pour les corps étudiés leur formule brute, afin de permettre l'établissement d'un répertoire par formule.

Pour les analyses, donner uniquement les résultats en pour cent, sans le détail des pesées, sauf raisons particulières.

EXEMPLE :

$C_{11}H_{11}O_2N$,

Calc. C 73.95

H 5.63

N 8.09

P. Mo. 5 150

Tr. 73.92 73.58 5.76 5.45 8.33 8.24

