Oc 5e série, t. 12, n° 10-11-12

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

MÉMOIRES

Secrétaire général de la Société :
R. DELABY,
Faculté de Pharmacie,
4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e)

Rédacteur en chef du Bulletin
G. CHAMPETIER,
Institut de Chimie,
11, rue Pierre-Curie, Paris (5e)

Rédacteur en chef adjoint : M. G. KRAVTZOFF

COMMISSION D'IMPRESSION :
G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS.

Ce numéro contient :

Procès-verbaux des séances de la Société..... p. 751 à 772
Mémoires (sommaire au verso)..... p. 773 à 1080

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

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, boulevard Saint-Germain, Paris (6e)

SOMMAIRE DU N° 10-11-12

Notice sur la vie et les travaux d'Alphonse SEYEWETZ 693
Application des spectres d'absorption infrarouge à l'analyse des hydrocarbures et à la détermination de leur structure moléculaire. Conférence faite devant la Société Chimique de France, le 23 février 1945 par J. LECOMTE 706
Extraits des Procès-verbaux des séances 751

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

BECO (Pierre de). L'électrolyse par étincelle (1er mémoire) 779
BECO (Pierre de). L'électrolyse par étincelle. Réactions au pôle positif (2e mémoire) 789
BECO (Pierre de). L'électrolyse par étincelle. Réactions au pôle négatif et conclusions générales (3e mémoire) 795
BERTRAND (Didier). Fluorescence visible et structure chimique. — I. Anilines non substituées 1010
BERTRAND (Didier). Fluorescence visible et structure chimique. — II. Amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires 1016
BERTRAND (Didier). Fluorescence visible et structure chimique. — III. Double liaison à l'azote et chlorhydrates d'amines 1019
BERTRAND (Didier). Fluorescence visible et constitution chimique. — IV. Influence d'un groupement carboxyle sur le spectre de fluorescence visible des amines 1023
BERTRAND (Didier). Fluorescence visible et constitution chimique. — V. Influence du groupement hydroxyle sur la fluorescence des amines et amino-acides 1026
BERTRAND (Dodier). Fluorescence visible et constitution chimique. — VI. Étude de quelques dérivés de l'indol et de la carboline 1029
BERTRAND (Didier). Fluorescence et constitution chimique. — VIL Spectres en solution 1033
BERTRAND (Didier). Fluorescence visible et constitution chimique. — VIII. Premières conclusions 1037
BERTRAND (Didier). Sur la configuration spatiale de la benzidine 1041
BOUILLOUX (G.). Recherches sur la décomposition pyrogénée des humates alcalins et alcalino-terreux jusqu'à 600° 889
BUU-HOI, HIONG-KI-WEI et ROYER (René). Contribution à l'étude de la migration allylique chez les phénols 866
BUU-HOI, HIONG-KI-WEI et ROYER (René). Contribution à la chimie du méthyl-6-naphtol-2 904
BUU-HOI, CAGNIANT (Paul) et PALFRAY (Léon). Nouveaux exemples d'agrandissement de cycles sous l'action du chlorure d'aluminium 975
BUU-HOI et CAGNIANT (Paul). Synthèse des acides (d + l)-aléprolique et iso-aléprolique à partir du cyclopentadiène 978
CANALS (E.), CHARRA (A.) et RIETY (Mlle G.). Sur les dosages néphélométriques. 1055
CARRIÈRE (Émile) et LAFITTE (Maurice). Hydrolyse du chlorure mercurique. 833
CARRIÈRE (Émile) et RAYNAUD (Albert). Constitution et stabilité de l'hydroxyde cuivreux et des sels cuivreux 920
CARRIÈRE (Émile) et DAUTHEVILLE (Albert). Dosage par réduction des mélanges de molybdates et de vanadates alcalins 923
CARRIÈRE (Maurice) et BONNEMAISON (J. M.). L'insaponifiable de l'huile de Centrina centrina 936
CHÊNE (M.) et DEISSENBERG (C.). Sur le dosage du chlore actif dans les solutions de chlorite de sodium, l'eau de Javel et les mélanges de ces deux agents de blanchiment 909
CHRÉTIEN (André) et LONGI (Yves). Note de laboratoire. Sur la récupération de l'argent à partir de divers précipités 989
DAUDEL (R.) et HAISSINSKY (M.). Oxydo-réduction, transfert d'électrons et valence 970
DELABY (R.), HARISPE (J. V.) et PARIS (J.). Sur les sulfamido-amidines. — V. Métasulfamido-benzamidine et ses dérivés de substitution 954
DÉMARCQ (M.) et DERVICHIAN (D.). Détermination des températures de clarification des solutions de Li, Na, K, Rb, Cs 939
DESNUELLE (P.) et NAUDET (M.). Microdosage colorimétrique spécifique du formol; son application au dosage du glycérol, de l'éthylène- et du propylène-glycol 871
DESNUELLE (P.) et NAUDET (M.). Sur l'isomérisation de l'acide oléique au cours de la synthèse de la trioléine 998
DESSEIGNE (G.). Nouvelle méthode de dosage volumétrique du camphre 966
DJOUNKOVSKY (G. E.) et KAVOS (S.). Nouvelle méthode de détermination des diamètres atomiques 929

ALPHONSE SEYEWETZ

1869-1940

Après une douloureuse maladie, au cours de laquelle il fit preuve du plus grand courage, Alphonse SEYEWETZ s'est éteint à Lyon, le 21 août 1940.

Ancien élève de l'École professionnelle « La Martinière », SEYEWETZ fut admis à l'École de Chimie industrielle de Lyon en 1884. A sa sortie, il obtint une bourse d'études en Allemagne, où il travailla en particulier dans le laboratoire de Lieberman.

Après avoir effectué son service militaire, il prit contact avec les deux organismes auxquels il devait consacrer toute son activité : l'École de Chimie, d'une part, les Usines Lumière, d'autre part.

Ce fut autour de ces deux maisons que se concrétisa entièrement sa vie, vie simple, austère, mais d'une activité que nous avons tous admirée.

La simplicité de sa vie lui permettait ainsi de consacrer entièrement aux siens le peu de liberté qu'il consentait à s'accorder.

A l'École de Chimie, où il débuta comme préparateur, avec Jules Raulin, le maître qu'il vénérait tout particulièrement, il devint successivement chef de travaux, sous-directeur et, enfin, directeur-adjoint, imprimant son enthousiasme à de nombreuses générations d'élèves et cela, sans défaillance, avec une admirable régularité.

A l'usine Lumière, en collaboration avec les dirigeants de cette célèbre maison, dont il fut toujours l'admirateur et l'ami fidèle, ce fut une longue série de travaux de recherches donnant lieu à la publication de plus de 200 mémoires, se rapportant à l'industrie photographique, qui lui créèrent une réputation mondiale dans cette spécialité et lui valurent la Médaille d'or de la Société française de photographie et de cinématographie.

L'activité scientifique de SEYEWETZ ne s'est pas limitée à la chimie photographique, mais la chimie organique et, notamment, les matières colorantes, lui doivent d'importantes contributions. En 1900, il soutint très brillamment sa thèse de Doctorat de l'Université de Lyon, avec un mémoire relatif à la combinaison des colorants acides et basiques; il publia également, avec son ami, Paul Sisley, un important ouvrage sur la chimie des matières colorantes artificielles, qui leur valut une Médaille d'or à la Société industrielle de Mulhouse, et qui constituait un développement de l'enseignement à l'Institut de Chimie.

Aprés de courtes années de bonheur, SEYEWETZ avait eu la grande douleur de perdre une compagne dont l'intelligence, la distinction et la bonté lui avaient constitué un foyer auquel ses amis étaient heureux d'être admis. A partir de ce jour, il concentra son existence à l'École de Chimie et à l'usine Lumière.

Sa résistance physique et son activité nous paraissaient choses immuables; il en était de même de sa physionomie, sur laquelle le temps ne semblait avoir aucune action.

Son allure pressée, qui s'alliait si bien avec sa qualité d'ancien capitaine de chasseurs alpins, nous était familière, et montrait combien il était soucieux de ne pas distraire une minute de son temps au détriment de ses devoirs.

Aussi, c'est avec une peine infinie que nous avons vu brusquement son solide équilibre s'écrouler, malgré l'admirable énergie avec laquelle il résistait. Ses dernières visites à la vieille école dont il ne pouvait se séparer furent un véritable calvaire, et nous avions peine à lui cacher l'impression douloureuse que nous éprouvions en assistant à cette lutte dans laquelle il ne voulait pas s'avouer vaincu.

Le caractère de SEYEWETZ peut se résumer en peu de mots, qui expriment cependant de grandes et solides vertus : simplicité, confiance en son prochain, fidélité dans ses amitiés en toutes circonstances, et volonté très optimiste dans l'accomplissement de ses devoirs.

Ses amis, ses collègues de l'Université et de l'École de Chimie, ses anciens élèves ne sauraient l'oublier et lui conserveront un très profond et affectueux souvenir.

Vers 1890, peu de temps après l'apparition des plaques Lumière, les jeunes fils d'Antoine Lumière, Auguste et Louis, publiaient le résultat de leurs recherches sur les relations des propriétés développatrices des substances organiques avec leur constitution chimique : *Pour qu'une substance de la série aromatique soit un développateur, il faut qu'il y ait, dans un même noyau, deux groupes hydroxylés, ou deux groupes aminés, ou un hydroxylé et un animé, en position ortho ou para.*

C'est vers cette époque, que MM. Lumière s'assurèrent la collaboration de

A. SEYEWETZ, alors préparateur à l'École de Chimie, collaboration qui se prolongea, sans interruption, pendant cinquante ans, et qui explique la longue liste de travaux de chimie photographique signés par A. SEYEWETZ et A. et L. Lumière.

Nous ne passerons en revue que les plus importants.

Ces travaux se rapportent, en premier lieu, à des études très approfondies sur les développateurs des images latentes et, en particulier, des polyphénols, en présence d'alcalis ou de sulfite de soude, d'aldéhydes, d'acétones, d'amines. A cette occasion ils étudièrent l'altération à l'air du sulfite de soude, et montrèrent comment cette altération pouvait être paralysée par l'emploi des *antioxydants*, en particulier, par de très petites quantités de paramidophénol ou d'hydroquinone. C'était un premier pas dans le vaste domaine des *antioxygènes*, si bien exploité ultérieurement par Moureu et ses collaborateurs.

L'étude des développateurs phénoliques conduisit MM. Lumière et SEYEWETZ à examiner les conséquences qui pouvaient en être tirées au point de vue de l'obtention d'images à « grains fins » se prêtant tout particulièrement aux agrandissements et favorisant, de ce fait, l'utilisation de plaques de dimensions réduites de 4,5 × 6 et des appareils de petit format.

Une autre découverte très importante pour les praticiens était relative à l'action remarquable du persulfate d'ammonium comme « affaiblisseur », par suite de la formation de sulfate d'argent soluble dans l'eau, aux dépens de l'argent du cliché, surtout dans les régions très denses de l'image plutôt que dans les parties de faible densité.

Signalons, également, toute une série d'études sur les « renforçateurs » des images argentiques, en particulier par les quinones et les chlorochromates.

Vers 1906, apparurent, après de longues et minutieuses recherches, les *plaques autochromes* des frères Lumière qui apportaient une solution d'une grande simplicité pratique de la photographie des couleurs.

Le développement de ces plaques devait se faire dans l'obscurité absolue, ce qui empêchait tout contrôle visuel. SEYEWETZ prépara des écrans inactiniques verts (*écrans Virida*), à l'aide desquels il fut possible de suivre le développement des plaques autochromes sans risque de les voiler.

Il attira ensuite l'attention des praticiens sur l'aurantia, qui permettait de pratiquer très commodément le développement des plaques autochromes en lumière jaune-orangé. Ce n'était là, d'ailleurs, qu'un cas particulier de l'ensemble des recherches faites par MM. Lumière et SEYEWETZ sur l'utilisation des matières colorantes dans l'industrie photographique.

Praticien habile, SEYEWETZ avait constitué une collection de clichés autochromes remarquable, et comparable aux plus célèbres connues dans le monde.

La question de l'insolubilisation de la couche gélatinée des plaques ou des papiers photographiques détermina SEYEWETZ à étudier, d'une manière tout à fait générale, le problème de l'insolubilisation de la gélatine par les sels de chrome et par les produits d'oxydation des phénols, notamment des quinones. Ce fut là, d'ailleurs, l'origine de toute une série de brevets pris en 1907, en collaboration avec Meunier, sur l'emploi des quinones pour le tannage des peaux, procédé passé dans la pratique courante, et qui est particulièrement précieux à l'heure actuelle.

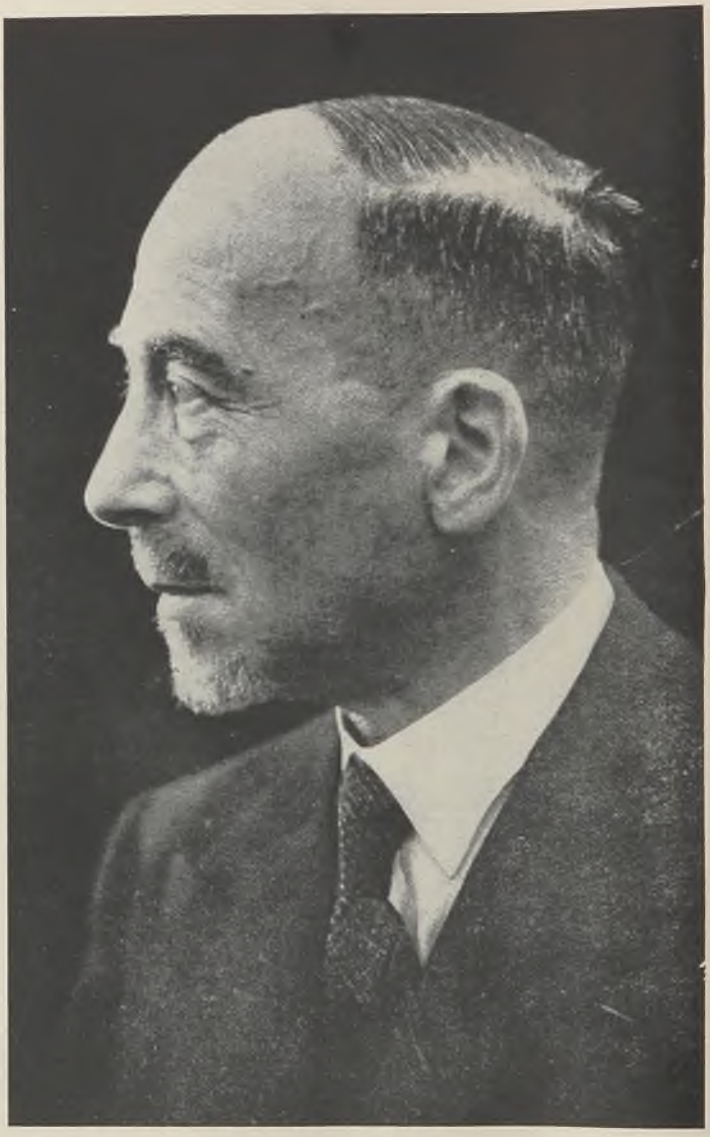
En dehors de ses travaux relatifs à la Chimie photographique, SEYEWETZ publia, en collaboration avec ses élèves, tout un ensemble d'autres recherches relatives, les unes à la Chimie minérale, d'autres à la Chimie organique.

En chimie minérale, ce furent la préparation et les propriétés du chlorure plombico-ammoniacal, l'étude des causes d'instabilité des solutions d'hydrosulfite de soude, la préparation et les propriétés de l'oxybromure d'argent, etc...

En chimie organique, ses recherches portent principalement sur les combinaisons des colorants basiques et des colorants acides, sur la chloruration des carbures aromatiques par le chlorure plombico-ammoniacal, sur la polymérisation du trioxyméthylène, sur des réductions par l'hydrosulfite de soude des dérivés nitrés, sur les quinones sulfoniques, etc...

Pendant la période de 1916 à 1918, SEYEWETZ fut rappelé des armées où il servait comme capitaine de chasseurs alpins et dirigea successivement plusieurs poudreries et fut à ce titre, nommé chevalier de la Légion d'honneur.

Ce fut pour lui l'occasion de publier plusieurs notes sur la fabrication d'un mélange de dénitrophénol et d'acide picrique, sur la fabrication du dinitrophénol, ainsi que sur les propriétés toxiques de celui-ci.



ALPHONSE SEYEWETZ
(1869–1940)

NOMENCLATURE DES TRAVAUX SCIENTIFIQUES ET PUBLICATIONS DIVERSES DE M. A. SEYEWETZ

I. — TRAVAUX DE CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE

A. — Questions théoriques relatives aux développateurs et travaux sur les révélateurs.

1. Sur l'emploi du sulfite de soude anhydre en photographie et le dosage de l'alcali dans les sulfites commerciaux (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 mars 1893, p. 161, en collaboration avec A. et L. Lumière).

2. Sur les préparations et les propriétés de l'oxalate de diamidophénol et son emploi comme développateur photographique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 2 juin 1893. p. 293, en collaboration avec A. et L. Lumière).

3. Sur les sels acides organiques du diamidophénol (1, 2, 4) et du triamidophénol (1, 2, 4, 6) (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1893, en collaboration avec A. et L. Lumière).

4. Sur une combinaison d'hydroquinone et de paraphénylène diamine (*Bull. Soc. Agr.*, 1893).

5. Sur une nouvelle classe de développateurs de la série aromatique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 août 1894, p. 392, en collaboration avec A. et L. Lumière).

6. Sur le développement de l'image latente et les développateurs de la série aromatique et photographique (*Bull. anc. élèves École de Chimie conférence*, 1894).

7. Les hydroxylamines aromatiques et le développement de l'image latente (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 juillet 1894, p. 487, en collaboration avec A. et L. Lumière).

8. Les succédanés des alcalis dans les développateurs alcalins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 décembre 1894, volume 1895, p. 32, en collaboration avec A. et L. Lumière).

9. Sur l'emploi des alcalis et des corps à réaction alcaline dans le développement au diamidophénol (*Bull. Soc. Franç. Phot.* 1895, en collaboration avec A. et L. Lumière).

10. Sur l'emploi des aldéhydes et des acétones en présence du sulfite de soude dans le développement de l'image latente photographique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 novembre 1896, p. 558, en collaboration avec A. et L. Lumière).

11. Sur l'emploi de la formaldéhyde dans les développateurs alcalins pour le tannage des couches sensibles (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 novembre 1896, p. 641, en collaboration avec A. et L. Lumière).

12. Emploi de la diamidorésorcine comme révélateur photographique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 mai 1897, p. 301, en collaboration avec A. et L. Lumière).

13. Sur les propriétés réductrices du triamidophénol (1, 2, 4, 6) et de la diaminorésorcine (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 4 juin 1897, p. 373, en collaboration avec A. et L. Lumière).

14. Influence du groupe cétonique sur le pouvoir développateur des polyphénols (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 août 1897, p. 415, en collaboration avec A. et L. Lumière).

15. Sur l'utilisation pratique de l'acétone comme succédané des alcalis dans les développateurs alcalins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 5 novembre 1897, p. 550, et du 21 février 1897, p. 578, en collaboration avec A. et L. Lumière).

16. Sur la valeur pratique des diverses aldéhydes et acétones comme succédanés des alcalis dans les développateurs alcalins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* de 1897).

17. Sur les substitutions alkylées dans les groupes de la fonction développatrice (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 4 mars 1898, p. 158, en collaboration avec A. et L. Lumière).

18. Le développement alcalin sans l'emploi d'alcali (*Annuaire de la Photographie*, 1898, p. 340, en collaboration avec A. et L. Lumière).

19. Le développement de l'image latente en photographie (1 vol. 100 p., Gauthier-Villars, éditeur, Paris, 1898).

20. Sur l'emploi des amines comme succédanés des alcalis dans les développateurs alcalins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 4 novembre 1898, p. 558, en collaboration avec A. et L. Lumière).

21. Sur la salification des groupes de la fonction développatrice par les amines et les phénols (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 2 décembre 1898, vol. 1899, p. 31, en collaboration avec A. et L. Lumière).

22. Sur les propriétés révélatrices d'une nouvelle combinaison d'hydroquinone et de paraphénylène diamine (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 février 1899, p. 135, en collaboration avec A. et L. Lumière).

23. Sur les emplois du trioxyméthylène en photographie (*Bull. Soc. Franç. Phot.* de 1903, p. 129, et *Bull. Soc. Chimique de France* de 1903, vol. 29, p. 99, en collaboration avec A. et L. Lumière).

24. Sur la solubilité du trioxyméthylène dans les solutions de sulfite de soude (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 novembre 1902, vol. 1903, p. 89, en collaboration avec A. et L. Lumière).

25. Sur l'emploi de l'acétone comme succédané des alcalis dans les révélateurs (Réponse de M. L. Lobel, *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 août 1903, p. 412, et *Moniteur Scient. de Quesneville*, IV, p. 257 de 1903, en collaboration avec A. et L. Lumière).

26. Sur la préparation et les propriétés révélatrices de la métoquinone (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 avril 1903, p. 231, et *Moniteur Scient. de Quesneville*, en collaboration avec A. et L. Lumière).

27. Sur les diverses causes de production et sur la composition du voile photographique dit « voile dichroïque » (Communication faite au Congrès de Chimie appliquée de Berlin) (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 11 juillet 1903, pp. 501 et 529, et vol. 1904, p. 25, en collaboration avec A. et L. Lumière).

28. Sur la destruction du voile photographique dit « voile dichroïque » (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 1er mai 1903, p. 324, et *Moniteur Scient. de Quesneville*, en collaboration avec A. et L. Lumière).

29. Sur l'emploi de l'acétone comme succédané des alcalis dans les révélateurs (*Bull. Soc. Franç. Phot.* et *Moniteur Scient. de Quesneville* de 1903).

30. Sur la substitution des cétones et des aldéhydes aux alcalis dans les révélateurs photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1903, en collaboration avec A. et L. Lumière).

31. Sur la constitution des substances réductrices susceptibles de développer l'image latente sans être additionné d'alcali (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 8 janvier 1904, en collaboration avec A. et L. Lumière).

32. Sur le développement en pleine lumière (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 novembre 1903, p. 103, en collaboration avec A. et L. Lumière).

33. Sur l'altération à l'air du sulfite de soude anhydre (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 5 février 1904, p. 226, en collaboration avec A. et L. Lumière).

34. Sur l'altération à l'air du sulfite de soude cristallisé (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 4 mars 1904, p. 275, en collaboration avec A. et L. Lumière).

35. Sur l'altération à l'air du métabisulfite de potasse et du bisulfite de soude (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 mai 1904, p. 346, en collaboration avec A. et L. Lumière).

36. Influence de la nature du révélateur sur la grosseur du grain de l'argent réduit (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 5 février 1904, p. 297, en collaboration avec A. et L. Lumière).

37. Sur une nouvelle méthode de développement pour l'obtention d'images à grains fins (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1904, p. 422, en collaboration avec A. et L. Lumière).

38. Sur les hydrosulfites de bases aromatiques (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1905, 3e série, tome 33, p. 67, en collaboration avec A. et L. Lumière).

39. Sur les propriétés révélatrices de l'hydrosulfite de soude pur et de quelques hydrosulfites organiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 2 décembre 1904, p. 565, en collaboration avec A. et L. Lumière).

40. Sur l'altération des révélateurs au diamidophénol (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 février 1905, p. 126, en collaboration avec A. et L. Lumière).

41. Sur l'antioxydation des solutions de sulfite de sodium et sur les antioxydants (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 mars 1905, p. 232, et *Bull. Soc. Chimique de France*, 1905, 3e série, tome 33, p. 391, en collaboration avec A. et L. Lumière).

42. Sur l'altération et la conservation de l'hydrosulfite de soude anhydre en poudre ou en solution aqueuse (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1905, 2e série, tome 33, p. 931, en collaboration avec A. et L. Lumière).

43. Contribution à l'étude du rôle des alcalis dans les révélateurs organiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 1er décembre 1905, vol. 1906, p. 72, en collaboration avec A. et L. Limuère).

44. Sur le développement au diamidophénol en liqueur acide et en liqueur alcaline en présence d'alcalis ou de leurs succédanés (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 5 janvier 1906, p. 76, en collaboration avec A. et L. Lumière).

45. Les récents progrès de la photochimie (*Revue générale des Sciences*, 1906, tome 17, p. 229).

46. Sur l'emploi comme révélateurs des combinaisons des bases développatrices avec l'acide sulfureux (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1906, p. 433, et *Bull. Soc. Chimique de France*, tome 35, p. 1204. année 1906, en collaboration avec A. et L. Lumière).

47. Sur la différence d'intensité des voiles produits par l'action des révélateurs

sur les plaques au gélatino-bromure exposées et non exposées (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1907, p. 101, en collaboration avec A. et L. Lumière).

48. Action de l'eau et des solutions développatrices sur la sensibilité à la lumière des plaques au gélatino-bromure d'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 17 mai 1907, p. 264, en collaboration avec A. et L. Lumière).

49. Sur le développement des plaques autochromes (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1907, p. 515, en collaboration avec A. et L. Lumière).

50. Sur l'altération et la conservation des solutions d'acide pyrogallique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 15 novembre 1907, p. 531, en collaboration avec A. et L. Lumière.

51. Sur la possibilité d'évaluer le degré d'exposition des plaques autochromes et de modifier la composition du révélateur au cours du développement pour améliorer les images sous-exposées et sur-exposées (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 15 mai 1908, p. 251 et *Bull. Soc. Chimique de France*, en collaboration avec A. et L. Lumière).

53. Sur le traitement simplifié des plaques autochromes et la correction des erreurs de pose au cours du développement (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 16 avril 1909, p. 210, et du 19 mars 1909, p. 449, et Congrès de Chimie appliquée de Londres, 1909, en collaboration avec A. et L. Lumière).

52. Sur un mode de développement à l'acide pyrogallique permettant de corriger la sur-exposition et la sous-exposition (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 20 novembre 1908, p. 488, en collaboration avec A. et L. Lumière).

54. Sur la correction des erreurs de temps de pose avec le débeloppement au diaminophénol (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1909, p. 181, en collaboration avec A. et L. Lumière).

55. Étude comparative du pouvoir réducteur des principaux révélateurs organiques et des moyens permettant d'augmenter ou de diminuer avec chacun d'eux les contrastes de l'image développée (*Bull. Soc. Franç. Phot.* de juin 1909, p. 269, en collaboration avec A. et L. Lumière).

55 *bis*. — Contribution à l'étude de l'action du bromure de potassium dans les révélateurs pour augmenter le contraste des images développées (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 18 février 1910, p. 148).

56. Différenciation par voie de développement chimique des images latentes obtenues au moyen des émulsions au chlorure et au bromure d'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 11 avril 1911, p. 168, et *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1911, tome 152, p. 766, en collaboration avec A. et L. Lumière).

57. Sur le développement des images photographiques après fixage (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1911, tome 153, p. 102, en collaboration avec A. et L. Lumière).

58. Sur la composition des développateurs photographiques pour pays chauds (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 20 janvier 1911, p. 70, en collaboration avec A. et L. Lumière).

59. Obtention de contre-types par développement après fixage (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 20 octobre 1911, p. 373, en collaboration avec A. et L. Lumière).

60. Sur la composition des images photographiques obtenues par développement et fixage des impressions latentes sur gélatino-bromoiodure et gélatino-bromure d'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 15 décembre 1911, vol. 1912, p. 36, en collaboration avec A. et L. Lumière).

61. Sur l'emploi des sels de mercure pour le développement physique et notamment pour le développement après fixage (*Bull. Soc. Franç. Phot.* de 1912, en collaboration avec A. et L. Lumière).

62. Sur la préparation et les propriétés révélatrices du chloranol (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1913, p. 233, en collaboration avec A. et L. Lumière).

63. Modification du pouvoir développateur de l'hydroquinone résultant des substitutions effectuées dans le noyau aromatique (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 17 avril 1914, p. 181, en collaboration avec A. et L. Lumière).

63 *bis*. Sur le remplacement de l'oxygène par le soufre dans la fonction développatrice (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 10 juin 1914, p. 226).

64. État actuel de nos connaissances sur les développateurs photographiques (*Revue Chimie et Industrie*, 1920, 28, t. 28, vol. 3).

65. Perfectionnement dans les méthodes de développement et de fixage combines des images photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 28 mai 1920, p. 129, en collaboration avec A. et L. Lumière).

66. Sur les substances désensibilisatrices applicables au développement des plaques et papiers photographiques sans l'emploi de chambre noire (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 22 avril 1921, p. 144, et *Bull. Soc. Chim. de France*, en collaboration avec A. et L. Lumière).

67. Sur le développement et le fixage simultanés (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 juin 1921, p. 220, en collaboration avec A. et L. Lumière).

68. Sur les propriétés développatrices des leucobases des colorants dérivés de

la rosaniline (*Bull. Soc. Chimique de France*, pp. 366 et 565, 1921, et *Bull. Soc. Franç. Phot.* d'octobre 1921, p. 287, en collaboration avec A. et L. Lumière).

69. Sur la désensibilisation des plaques autochromes avant le développement (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 juin 1921, p. 216, en collaboration avec A. et L. Lumière).

70. Sur le développement de l'image latente après fixage (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, tome 178, p. 1765, 1924).

71. Nouvelle contribution à l'étude des propriétés de l'image latente photographique et de son développement en plein jour après fixage (*Comptes rendus du 3e Congrès de Chimie industrielle*, juin 1924).

72. Sur les causes de destruction de l'image latente photographique dans le développement après fixage (*Bull. Soc. belge de Phot.*, 1924, p. 74, en collaboration avec A. et L. Lumière).

73. Contribution à l'étude de l'image latente photographique (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, tome 179, p. 14, 1924, en collaboration avec A. et L. Lumière).

74. Le développement après fixage (*Revue franç. de Phot.*, novembre 1924, p. 29, réponse à Luppo-Cramer).

75. Nouvelle contribution au développement et au fixage simultanés des images photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 février 1924, vol. 1925, p. 9, en collaboration avec A. et L. Lumière).

76. État actuel de nos connaissances sur la nature de l'image latente et la sensibilité des émulsions photographiques (*Revue Chimie et Industrie*, 1925).

77. Sur la différence de pouvoir réducteur des révélateurs à la métoquinone et au génol-hydroquinone (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 avril 1925, p. 110, en collaboration avec A. et L. Lumière).

78. Étude d'un révélateur standard applicable à la sensitométrie (*Comptes rendus du Congrès International de Photographie* du 30 juin 1925, en collaboration avec A. et L. Lumière).

79. Sur l'insolubilisation de la gélatine des plaques photographiques par les développateurs (*Comptes rendus du VIe Congrès de Chimie industrielle*, Bruxelles, 1926, en collaboration avec A. et L. Lumière).

80. Sur les révélateurs pour pays chauds (*Comptes rendus du 6e Congrès de Chimie industrielle*, octobre 1926, en collaboration avec A. et L. Lumière).

81. A propos des différences entre les propriétés de la métoquinone et du mélange de sulfate de méthylparamidophénol et d'hydroquinone (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1926, p. 312, en collaboration avec A. et L. Lumière).

82. Propriétés développatrices des produits de substituton de la diphénylamine et de ses dérivés soufrés et oxygénés (*Comptes rendu du VIIe Congrès de Chimie industrielle*, 1927, en collaboration avec A. et L. Lumière).

83. Contribution au débeloppement pour l'obtention d'images à grains fins (*Comptes rendus du VIIe Congrès de Chimie industrielle* : « Sciences et Industries photographiques », 1927, en collaboration avec A. Lumière).

84. Sur les accidents produits dans le développement à la glycine (*Bul. Soc. Franç. Phot.* du 28 octobre 1927, p. 306, en collaboration avec A. Lumière).

85. Sur la couleur des images obtenues par développement (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 février 1928, p. 92, en collaboration avec A. et L. Lumière.

86. Sur les propriétés développatrices des métadérivés (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 24 février 1928, p. 90, en collaboration avec A. Lumière).

87. Influence des groupements carboxyles et carbonyles sur la fonction développatrice (*Comptes rendus du VIIIe Congrès de Chimie industrielle de Strasbourg*, 1928, en collaboration avec A. Lumière).

88. Sur la pratique du développement à grains fins (avec 10 planches) (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1928, p. 258, en collaboration avec A. Lumière).

89. Sur l'inversion des films d'amateur (*Comptes rendus* du *IXe Congrès de Chimie industrielle*, Barcelone, 1929).

90. Développement et désensibilisation simultanés des préparations photographiques par l'hydrosulfite de soude (Congrès de Chimie industrielle de Paris, octobre 1931).

91. Nouvelle contribution au développement d'images à grains fins (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, tome 193, p. 906, et *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 27 novembre 1931, vol. 1932, p. 36, et du 28 avril 1933, p. 177, en collaboration avec A. Lumière).

92. Développateur rapide pour l'obtention d'images à grains fins à partir d'émulsions à gros grains (*Comptes rendus du XIIe Congrès de Chimie industrielle*, Prague, 1932, en collaboration avec A. Lumière).

93. Sur les azimides aromatiques, nouveaux anti-voile photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 28 octobre 1932, vol. 1933, p. 47, et *Sciences et Industries photographiques*).

94. Révélateur désensibilisateur à l'hydrosulfite de soude (*Sciences et Industries photographiques*, octobre 1932, p. 399, réponse à Luppo-Cramer).

95. Nouvelle contribution au développement rapide d'images à grains fins à partir d'images à gros grains (*Bull. Soc. Franç. Phot.* de juin 1932, et *Photographische Korrespondenz*, 1933).

96. Les développateurs photographiques (article à l'impression pour le *Traité de Chimie organique* de Grignard).

96 *bis*. Oxydation des diphénols en présence des sulfites alcalins et des alcalis dans le développement de l'image latente photographique (*Bull. Soc. Chim. de France*, vol. 53, p. 858, 1933, en collaboration avec S. Szymson).

97. Sur les produits d'oxydation des révélateurs phénoliques dans le développement de l'image latente photographique (*Comptes rendus du XIe Congrès de Chimie industrielle* de Lille, septembre 1933, et *Bull. Soc. Chim. de France*, vol. 53, p. 1260, 1933, en collaboration avec S. Szymson).

98. Sur l'emploi de l'acétone dans les révélateurs pour l'obtention d'images photographiques à faible granulation (*Comptes rendus du XIe Congrès de Chimie industrielle* de Lille, septembre 1933).

99. Sur les divers révélateurs organiques permettant l'obtention d'images à faible granulation sans augmentation du temps de pose (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1934).

100. Développement d'images à très faible granulation sans l'emploi de paraphénylène diamine (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 29 juin 1934, p. 145).

101. Influence de la nature et de la proportion de l'alcali sur le pouvoir réducteur des révélateurs photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1934, pp. 234 et 250, en collaboration avec S. Szymson).

102. Sur la constitution des substances permettant de développer en tons bleutés les images au chlorure d'argent (*Comptes rendus du IXe Congrès International de Photographie*, 1935).

103. Nouvelles formules de révélateurs pour images à faible granulation (*Comptes rendus du XVe Congrès de Chimie industrielle* de Bruxelles, 1935).

104. A propos du développement à grains fins (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1935, pp. 236 et 269).

105. Contribution nouvelle pour l'obtention par développement d'images à faible granulation (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1936).

106. Sur les produits d'oxydation des révélateurs organiques qui prennent naissance dans le développement du gélatino-bromure d'argent (*Comptes rendus du Congrès de Chimie industrielle* de Madrid).

107. Sur l'emploi de l'orthophénylène diamine pour le développement d'images à grains fins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 27 mars 1936, p. 79).

108. Sur les combinaisons de révélateurs à fonctions phénoliques avec les révélateurs à fonction aminée (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 23 octobre 1936, p. 253).

109. Sur la formation d'un voile chimique par la présence de petites quantités de sels métalliques dans les révélateurs photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 23 octobre 1936, p. 256).

110. Sur l'emploi de la triéthanolamine comme succédané des alcalis (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1937).

111. Équivalence pratique des alcalis et de leurs succédanés dans un même révélateur photographique (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1937).

112. Sur l'obtention de négatifs photographiques à grains fins à partir d'émulsions ou d'images à gros grains (*Comptes rendus du Congrès de Chimie international* de Rome, 1938).

B. — Travaux sur les virages et les fixages.

1. Sur les réactions engendrées par la décomposition de l'hyposulfite de soude dans le fixage des images photographiques (*Bull. Soc. Chim. de France*, tome 13, p. 11, 1935).

2. Sur les réactions qui se produisent dans les solutions utilisées pour le virage et le fixage combinés des épreuves sur papier au chlorocitrate d'argent et sur la théorie de cette opération (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1902, tome 27, p. 137, en collaboration avec A. et L. Lumière).

3. Sur l'élimination par lavage à l'eau de l'hyposulfite retenu par les plaques et papiers photographiques (*Moniteur Scient. de Quesneville*, 1902, VI, p. 412, en collaboration avec A. et L. Lumière).

4. Sur l'emploi des divers oxydants pour la destruction de l'hyposulfite de soude (*Moniteur Scient. Quesneville*, 1902, VI, p. 616, et *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 2 mai 1902, p. 270, en collaboration avec A. et L. Lumière).

5. Sur les virages au thionate de plomb (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1902, tome 27, p. 791, en collaboration avec A. et L. Lumière).

6. Sur l'altération des images positives imprimées sur papier au chlorocitrate d'argent virées et fixées en une seule opération (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 4 juillet

1902, p. 409, et *Bull. Soc. Chim. de France*, 1902, en collaboration avec A. et L. Lumière).

7. Sur la composition des images argentiques virées avec divers sels métalliques (*Moniteur Scient. Quesneville*, et *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 février 1905, p. 79, en collaboration avec A. et L. Lumière).

8. Sur un nouveau tirage au plomb et au cobalt (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 3 mars 1905, p. 232, en collaboration avec A. et L. Lumière).

9. Sur la limite d'emploi des bains de fixage (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 17 mai 1907, p. 249, en collaboration avec A. et L. Lumière).

10. Sur la composition et les propriétés des sels qui prennent naissance dans le fixage des plaques au gélatino-bromure et au gélatino-chlorure d'argent (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1907, tome I, p. 946, en collaboration avec A. et L. Lumière).

11. Sur l'emploi de l'hyposulfite d'ammoniaque ou d'un mélange d'hyposulfite de soude et d'un sel ammoniacal pour le fixage des plaques et des papiers photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 17 avril 1908, p. 227, en collaboration avec A. et L. Lumière).

12. Sur l'emploi des composés organiques sulfurés comme succédanés de l'hyposulfite de soude dans les virages-fixages combinés (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 16 octobre 1908, p. 475, en collaboration avec A. et L. Lumière).

13. Sur le meilleur mode d'utilisation des bains de virage et fixage combinés (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 19 novembre 1909, p. 440, en collaboration avec A. et L. Lumière).

14. Action comparative des divers acides minéraux et organiques dans les virages au platine (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 20 décembre 1912. vol. 1915, p. 60, en collaboration avec A. et L. Lumière).

15. Virage par sulfuration des épreuves photographiques aux sels d'argent au moyen de soufre colloïdal (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 15 novembre 1912, p. 378, en collaboration avec A. et L. Lumière).

16. Contribution à l'étude du rôle de l'acidité dans le virage au platine et à la détermination et à la composition des images virées (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 21 février 1913, p. 88, en collaboration avec A. et L. Lumière).

17. 1° Virage par sulfuration au moyen du soufre colloïdal sans adjonction de colloïde; 2° à propos du virage des épreuves argentiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 18 juillet 1913, p. 255, en collaboration avec A. et L. Lumière).

18. Sur le fixage des papiers photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 21 novembre 1913, vol. 1914, p. 36, en collaboration avec A. et L. Lumière).

19. Sur l'emploi des oxydants et, notamment, des quinones dans la chloruration et la bromuration de l'argent des images argentiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 novembre 1920, p. 267, en collaboration avec A. et L. Lumière).

20. Les méthodes actuelles de virage en diverses couleurs des papiers photographiques aux sels d'argent (*Revue Chimie et Industrie*, 1921, vol. 5, 3, t. 3).

21. Sur les virages en tons rouges du sulfure d'argent et la composition de l'image virée (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 25 mai 1923, p. 159, en collaboration avec A. et L. Lumière).

22. Sur la cause de la coloration des blancs dans la sulfuration des images argentiques sur papier (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1923, p. 321, en collaboration avec A. et L. Lumière).

23. Sulfuration directe des images argentiques sur papier au moyen du foie de soufre (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1923, p. 326, en collaboration avec A. et L. Lumière).

24. Sur la durée du fixage des papiers photographiques par développement (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 25 janvier 1924, p. 31, en collaboration avec A. et L. Lumière).

25. A propos du fixage des plaques photographiques. Limite d'emploi des bains fixateurs (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 22 février 1924, p. 66, en collaboration avec A. et L. Lumière).

26. Sur l'emploi du sélénium comme succédané de l'or pour le virage des papiers au citrate d'argent et des papiers albuminés (en collaboration avec A. et L. Lumière).

27. Sur le chimisme des virages au sélénium (*Comptes rendus du IIIe Congrès de Chimie industrielle*, juin 1924, en collaboration avec A. et L. Lumière).

28. Fixage des plaques photographiques dans l'hyposulfite de soude additionné de chlorure d'ammonium (*Revue franç. de Phot.*, 1924, p. 294, en collaboration avec A. et L. Lumière).

29. Sur les virages polychromes par teinture des images argentiques sur papier (*Comptes rendus du IVe Congrès de Chimie industrielle* de Paris, octobre 1925, en collaboration avec A. et L. Lumière).

30. Sur le chimisme du mordançage de l'argent avec le sulfocyanure cuivrique (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1926, tome 39, p. 1246, et tome 40, p. 1372; *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 26 octobre 1926, p. 305, en collaboration avec A. et L. Lumière).

31. Sur les réactions engendrées par le sulfocyanure cuivrique dans le mordançage

des images argentiques et sur la fixation des couleurs sur l'image mordancée (*Bull. du Congrès pour l'Avancement des Sciences*, 1926, en collaboration avec A. Lumière).

32. Sur quelques propriétés du sélénosulfate de soude et son utilisation pour le virage-fixage combinés des épreuves sur papier au chlorobromure d'argent (*Comptes rendus du IXe Congrès de Chimie industrielle*, Barcelone, 1929, en collaboration avec A. Lumière).

33. Sur le chimisme des virages au sélénium (*Comptes rendus du Xe Congrès de Chimie industrielle* de Liège, septembre, 1930, en collaboration avec A. Lumière).

34. Sur les sélénosulfates alcalins et leur emploi pour le virage des images argentiques (*Comptes rendus du Xe Congrès de Chimie industrielle* de Liége, septembre 1930 en collaboration avec A. Lumière).

35. Sur le blanchiment des images argentiques en vue de leur sulfuration (*Sciences et Industries photographiques*, 1931, en collaboration avec A. Lumière).

36. Virage par sulfuration sans émanation de gaz odorant (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1934).

37. Sur les applications de la fixation des matières colorantes sur l'argent des images photographiques à réseau trichrome (*Comptes rendus du XIIe Congrès de Chimie industrielle* de Paris, 1937).

38. Sur la substitution des matières colorantes à l'argent des images photographiques pour l'obtention d'images négatives ou positives (*Comptes rendus du Congrès de Chimie industrielle* de Nancy, 1938).

39. Sur la substitution des matières colorantes à l'argent des phototypes et la fixation des colorants sur la gélatine, pour l'obtention d'images négatives ou positives (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1939, I, n° 1 du 1-5 janvier).

40. Sur la substitution des matières colorantes à l'argent des images photographiques pour l'obtention d'images négatives ou positives (*XVIIIe Congrès de Chimie industrielle* de Nancy, *Chimie et Industrie*, 40 p., 1240, décembre 1938).

41. Transformation chimique de l'argent d'une image photographique (*Chimie et Industrie*, t. 43, 632, 20 avril 1940).

C. — Travaux sur les affaiblisseurs et les renforçateurs.

1. Action curieuse du persulfate d'ammoniaque sur l'argent des phototypes et utilisation de cette action (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences* et *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 5 août 1898, p. 395, en collaboration avec A. et L. Lumière).

2. Sur l'emploi de l'iodure mercurique comme renforçateur (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1899, p. 472, en collaboration avec A. et L. Lumière).

3. Sur l'emploi des sels au maximum comme affaiblisseurs des images aux sels d'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 2 février 1900, p. 103, en collaboration avec A. et L. Lumière).

4. Les affaiblisseurs des images argentiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 décembre 1900, vol. 1901, p. 31, en collaboration avec A. et L. Lumière).

5. Action comparée des affaiblisseurs et influence de la composition du développateur sur les résultats obtenus dans l'affaiblissement des phototypes (*Moniteur Scient. Quesneville*, 1901, tome 11, p. 752, et *Moniteur de la Phot.*, 1901, p. 307, en collaboration avec A. et L. Lumière).

6. Sur l'emploi des quinones et de leurs dérivés sulfoniques pour l'affaiblissement des images photographiques aux sels d'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 21 octobre 1910, p. 392, en collaboration avec A. et L. Lumière.

7. Sur l'emploi des quinones et de leurs dérivés sulfoniques pour renforcer les images argentiques et pour les virer en différentes couleurs (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 21 octobre 1910, p. 360, en collaboration avec A. et L. Lumière).

8. Sur l'action des quinones et de leurs dérivés sulfoniques sur les images argentiques (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1910, tome 151, p. 616).

9. Action de la quinone et de la quinone sulfonique sur l'argent divisé, en presence des sels haloïdes alcalins (*Bull. Soc. Chim. de France*).

10. Sur un nouveau mode de renforcement au chrome des images argentiques par l'emploi des chlorochromates (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 27 juin 1918, p. 22, en collaboration avec A. et L. Lumière).

11. A propos de l'action du persulfate d'ammoniaque sur l'argent des phototypes et des anomalies observées dans l'emploi de ses solutions (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 28 janvier 1921, vol. 1922, p. 45, en collaboration avec A. et L. Lumière).

12. Sur les réactions produites dans les divers procédés de dissolution de l'image argentique (*Comptes rendus* du *IXe Congrès de Chimie industrielle*, Barcelone, 1929).

13. Comparaison des procédés d'harmonisation des négatifs très contrastés (*Comptes rendus du IXe Congrès international de Photographie*, 1935).

14. Sur l'obtention d'images à grains fins par développement suivi de renforcement (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 22 janvier 1937, p. 45).

15. Sur un procédé de renforcement des images argentiques à réseau trichrome par mordançage et teinture (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 25 juin 1937, p. 132).

16. Sur un procédé de renforcement des phototypes par fixation des matières colorantes sur l'argent (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, en collaboration avec A. et L. Lumière).

17. Fixation des matières colorantes sur les images argentiques positives sur verre et sur film (*Comptes rendus du IIIe Congrès de Chimie indistruelle*, oct. 1923).

D. — Travaux sur l'insolubilisation de la gélatine.

1. Sur la réaction acide des aluns et l'influence de cette acidité sur l'insolubilisation de la gélatine dans le cas d'alun de chrome (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 novembre 1902, p. 502, et *Bull. Soc. Chim. de France*, 1902, vol. 27, p. 1073, en collaboration avec A. et L. Lumière).

2. Sur la composition de la gélatine insolubilisée par les sels de sesquioxyde de chrome et la théorie de l'action de la lumière sur la gélatine additionnées de chromates métalliques. (Ire communication, *Bull. Soc. Chim. de France*, 1903, vol. 29, p. 1077, en collaboration avec A. et L. Lumière).

3. Sur la composition de la gélatine imprégnée de bichromate de potassium, insolubilisée par la lumière et sur la théorie de cette insolubilisation (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1905, tome 33, p. 1032, en collaboration avec A. et L. Lumière).

4. Sur la composition de la gélatine insolubilisée par la lumière en présence de l'acide chromique et des principaux chromates métalliques (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1905, tome 33, p. 1040, en collaboration avec A. et L. Lumière).

5. Sur la composition de la gélatine bichromatée insolubilisée spontanément dans l'obscurité (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1906, p. 14, en collaboration avec A. et L. Lumière).

6. Sur l'insolubilisation de la gélatine par les produits d'oxydation à l'air des corps à fonction phénolique (*Bull. de la Soc. Chim. de France*, 1906, p. 600).

7. Sur l'insolubilisation de la gélatine dans l'eau bouillante par les révélateurs à fonction phénolique et, en particulier, par l'acide pyrogallique (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1906, p. 676, en collaboration avec A. et L. Lumière).

8. Action des aluns et des sels d'alumine sur la gélatine (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1906, vol. 35, p. 872, en collaboration avec A. et L. Lumière.

9. Sur l'insolubilisation de la couche gélatinée des plaques ou des papiers photographiques dans le bain de fixage; 2° sur l'emploi des aluns de chrome et d'alumine dans les bains de fixage (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 juillet 1906, p. 306, et *Bull. Soc. Franç. Phot.* du 6 juillet 1906, p. 323, en collaboration avec A. et L. Lumière).

10. Sur l'insolubilisation de la gélatine par la formaldéhyde (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1906, vol. 35, pp. 294 et 467, en collaboration avec A. et L. Lumière).

11. Brevet pour l'emploi des produits d'oxydation des phénols et, notamment, des quinones pour le tannage des peaux (*Brevets français, anglais, italien, allemand, autrichien, belge, américain, espagnol*, 1907, en collaboration avec L. Meunier).

12. Sur les phénomènes de précipitation et d'insolubilisation de la gélatine (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1908, vol. 3, p. 743, en collaboration avec A. et L. Lumière).

13. Sur le degré d'imperméabilisation des couches de gélatine additionnées de diverses substances insolubilisantes (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1910, p. 288, en collaboration avec A. et L. Lumière).

14. Sur l'insolubilisation de la gélatine par la quinone (*Bull. Soc. Chim. de France*).

E. — Travaux divers.

1. Sur la préparation et les propriétés photographiques de quelques diazo et tétrazo-sulfites alcalins (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 7 février 1896, p. 195, en collaboration avec A. et L. Lumière).

2. Emploi des matières colorantes dans la reproduction photographique des couleurs (*Revue génér. des matières colorantes*, 1897).

3. Sur l'emploi des poudres Éclair comme source de lumière dans la photographie sur plaques autochromes (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1910, p. 285, et *Penrose's pictural annual* 1910, en collaboration avec A. et L. Lumière).

4. Sur la résistance de la gélatine à l'action désorganisante des alcalis (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, du 19 avril 1912 p. 159, en collaboration avec A. et L. Lumière).

5. Déshydratation rapide de la gélatine en vue de la dessication immédiate d'un phototype (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 28 mars 1912, p. 133, en collaboration avec A. et L. Lumière).

6. Emploi des matières colorantes en photographie (*Revue Chimie et Industrie*, 1918, vol. 1, pp. 492, 128 T).

7. Sur la fonction désensibilisatrice des colorants aziniques (*Comptes rendus du Congrès International de Photographie*, juin 1925, en collaboration avec A. et L. Lumière).

8. A propos des sensibilisateurs photographiques de la gélatine (*Revue Franç. Phot.* du 15 octobre 1925, p. 291, et septembre 1925, en collaboration avec A. et L. Lumière).

9. Sur l'absorption de l'humidité de l'air par les sels de sodium anhydres employés en photographie (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 20 octobre 1926, p. 309, en collaboration avec A. Lumière).

10. La chimie et les produits photographiques (Edition de la *Soc. Chimie Indust.*, 1928, publication faite pour le centenaire de Berthelot).

11. Sur l'utilisation des composés organiques comme substances sensibles photographiques (*Revue Chimie et Industrie*, 1928, vol. 2, p. 216, 48 T).

12. Sur un procédé de dosage rapide de l'argent des émulsions des images dans les plaques et papiers photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot.* du 23 octobre 1931, p. 232).

13. Sur les substances utilisables pour le glaçage des épreuves photographiques sur papier gélatiné (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1934).

14. Sur l'emploi des produits « mouillants » pour le glaçage des épreuves photographiques sur papier gélatine (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1936).

15. Le rôle de la chimie dans l'évolution du progrès en photographie et en cinématographie (*Comptes rendus du Congrès de Chimie internationale* de Rome, 1938).

II. — TRAVAUX DE CHIMIE GÉNÉRALE ET DE CHIMIE APPLIQUÉE

A. — Chimie minérale.

1. Action du permanganate de potassium sur les acides organiques. Obtention de nouveaux sels manganiques (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1892, vol. 7, p. 738 en collaboration avec A. et L. Lumière).

2. Sur la préparation du chlorure plombico-ammoniacal (*Bull. Soc. Chim. de France*, 1903, tome 29, p. 455, et *Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, en collaboration avec Trawitz).

3. Action du persulfate d'ammoniaque sur les oxydes métalliques (*Bull. Soc. Franç. Phot.*, 1903, en collaboration avec A. et L. Lumière).

4. Sur la préparation et les propriétés d'un oxybromure d'argent (*Comptes rendus de l'Acad. des sciences*, 1912, tome 154, p. 355).

5. Sur la préparation et les propriétés du chlorure plombico-ammoniacal (*Bull. de la Soc. Chim. de France*, 1926, vol. 39, p. 552 et 647; vol. 40, p. 414, en collaboration avec Tatu).

5 *bis*. Contribution à l'étude des causes d'instabilité des solutions d'hydrosulfite de soude et des procédés de stabilisation de ces solutions (*Comptes rendus du Xe Congrès de Chimie industrielle* de Paris, octobre 1931, en collaboration avec Kalmar).

B. — Chimie organique

1. Synthèse de la métaphénylène-diamine par la résorcine et l'ammoniaque (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1889, tome 119, p. 814).

2. Synthèse de la dioxydiphénylamine et d'une matière colorante brun rouge (*Comptes rendus de l'Aacadémie des sciences*, 1889, tome 119, p. 946).

3. Sur la pureté du benzène (*Berichte d. deutsch. chemisch. Gesellschaft*, 1891, tome 1, p. 788, en collaboration avec Liebermann).

4. Sur la réduction des dérivés nitrés aromatiques en liqueur neutre et la formation des hydroxylamines aromatiques (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1894, vol. II, p. 1038, en collaboration avec A. et L. Lumière.

5. Sur une réaction des aldéhydes et des acétones (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1897, vol. 19, p. 134, en collaboration avec A. et L. Lumière).

6. Sur les combinaisons des matières colorantes basiques avec les matières colorantes acides (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1900, tome 23, p. 529).

7. Sur la combinaison non colorante du tétrazotolylsulfite de sodium avec le B-naphtylamine-éther et sa transformation en matière colorante (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1901, tome 133, p. 38; *Moniteur Scient. Quesneville*, 1902, vol. 11, p. 522, en collaboration avec Blanc).

8. Sur les combinaisons du tétrazoditolylsulfite de sodium avec les amines aroma-

tiques et les phénols et leur transformation en colorants azoïques (*Bull. Soc. Chimique de France*, tome 27, p. 747; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1902, tome 134, p. 1068, en collaboration avec Biot).

9. Sur une nouvelle méthode de chloruration des carbures aromatiques (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1903, vol. 29, pp. 183 et 221; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, en collaboration avec Biot).

10. Sur la chloruration des carbures aromatiques substitués par le chlorure plombico-ammoniacal (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1903, vol. 29, pp. 224, 260 et 261; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1903, tome 136, p. 240, en collaboration avec Trawitz).

11. Synthèse de sucres à partir du trioxyméthylène et du sulfite de soude (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1904, tome 31, p. 434; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1904, tome 138, p. 1225, en collaboration avec Gibello).

12. Sur de nouveaux polymères de la formaldéhyde (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1904, tome 138, p. 1052, en collaboration avec Gibello).

13. Action du sulfite d esoude sur l'éthanal (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1905, tome 33, pp. 675 et 1312, en collaboration avec Bardin).

14. Obtention des sulfamates aromatiques par réduction des dérivés nitrés avec l'hydrosulfite de soude (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1906, tome 142, p. 1052, en collaboration avec Bloch).

15. Obtention des sulfamates aromatiques et des amines sulfoniques par l'action de l'hydrosulfite de soude sur les dérivés nitrés (1re communication : *Bull. Soc. Chimique de France*, 1907, tome 1, p. 320, en collaboration avec Bloch).

16. Action de l'hydrosulfite de soude sur les dérivés nitrés; carbures dinitrés (2e communication : *Bull. Soc. Chimique de France*, 1908, tome 3, p. 497, en collaboration avec Noël).

17. Sur la formation d'acide cyanhydrique dans l'action de l'acide nitrique sur les phénols et les quinones (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1909, vol. 15, p. 489; *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1909, tome 148, p. 286, en collaboration avec Poizat).

18. Sur l'oxydation des dérivés nitrés et nitrosés aromatiques par le persulfate d'ammoniaque (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1909, tome 148, p. 1116; *Congrès de Chimie appliquée* de Londres, en collaboration avec Poizat).

18 *bis*. — Sur la préparation directe des combinaisons des dérivés sulfoniques avec les bases minérales et organiques à partir du produit brut de la sulfonisation (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1911, tome 9, p. 247, en collaboration avec Poizat).

19. Action de l'acide chlorhydrique sur la quinone sulfonique (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1913, tome 156, p. 901).

20. Préparation de la benzoquinone sulfonique (sel de sodium) (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1913, tome 13, p. 49, en collaboration avec Poizat).

21. Sur les hydroquinones monochlorosulfoquinones (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1913, tome 13, p. 486, en collaboration avec Paris).

22. Sur les hydroquinones monobromosulfoniques et leur transformation en monobromosulfoquinones (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1914, tome 15, p. 121, en collaboration avec Paris).

23. Action du sulfite de soude sur le nitrobenzène (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1922, tome 174, p. 296, en collaboration avec Vignat).

24. Antioxygènes et antioxydants (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1922, tome 31, p. 672 et 752, en collaboration avec Sisley).

25. Sur l'oxydation à froid des matières colorantes en milieu acide en vue de leur décoloration par l'hypochlorite de soude. A. — Oxydation des nitrophénols et des amines nitrées (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1926, tome 39, p. 870, en collaboration avec Chaix).

26. Sur l'oxydation à froid en milieu acide des colorants azoïques par l'eau de Javel (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1926, tome 39, p. 1204, en collaboration avec Chaix).

27. Sur les réactions engendrées par les hypochlorites, dans la décoloration à froid en milieu acide des matières colorantes (*Bull. du Congrès pour l'avancement des sciences*, 1926).

28. Action de la lumière sur les matières colorantes nitrées (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 5 décembre 1927, p. 1279, tome 185, en collaboration avec Mounier).

29. Action de la lumière sur les dérivés diazoïques (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1928, tome 186, p. 953, en collaboration avec Mounier).

30. Sur la réduction des matières colorantes nitrées par l'hyposulfite de soude (*Bull. Soc. Chimique de France*, avril 1930, tome 47, p. 513, en collaboration avec Blanc).

31. Sur la réduction par l'hydrosulfite de soude des matières colorantes à chromophore azoté (*Bull. Soc. Chimique de France*. septembre 1930 tome 47, p. 513, en collaboration avec Blanc).

32. Conférence sur : Destruction et formation photochimique des matières colorantes artificielles (*Bull. du Congrès de Chimie de l'Industrie textile* à Lyon, octobre 1930).

33. Contribution à l'étude des produits de réduction des colorants à chromophore azote, par l'hydrosulfite de soude (Conférence faite au *Congrès international des Chimistes de l'Industrie textile et de la couleur*, mai 1931).

34. Sur la fabrication du dinitrophénol et des explosifs DD (*Revue Chimie et Industrie*, article de L. Desvergnes, vol. 26, n° 3, p. 507 (1931), vol. 26, n° 6, p. 1271 (1931, vol. 27, n° 2, p. 278 (1932), vol. 27, n° 3, p. 527 (1932).

35. Destruction et formation de matières colorantes par l'action de la lumière et nature des réactions photochimiques produites par les radiations ultra-violettes (*Revue générale des Matières colorantes* (1940), 44, n° 516-517, 1-4, 45-46 de janvier-février).

C. — Chimie analytique.

1. Sur le dosage de la formaldéhyde et de ses polymères (*Bull. de la Soc. Chimique de France*, tome 31, p. 691, en collaboration avec Gibello).

2. Sur le dosage de l'éthanal (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1905, tome 33, p. 1000, en collaboration avec Bardin).

3. Sur un nouveau procédé de dosage de l'acide hydrosulfureux dans les hydrosulfites et dans leurs combinaisons avec la formaldéhyde (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1906, tome 35, pp. 293 et 467, en collaboration avec Bloch).

4. Appareil continu pour la préparation de l'oxygène pur, utilisable dans l'analyse organique (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1907, tome 144, p. 80; *Bull. Soc. Chimique de France*, 1907, en collaboration avec Poizat).

5. Sur le dosage de l'azote nitrique par réduction de l'acide nitrique avec la poudre d'aluminium (*Bull. Soc. Chimique de France*, 4e série, tome 45, p. 463, 1929).

D. — Chimie physique, fluorescence et électrochimie.

1. Sur l'oxydation électrolytique du benzène en vue de sa transformation en quinone et sur la réduction électrolytique de la quinone (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1923, 4e série, E, 33, p. 449, en collaboration avec Miodon).

2. Sur la fluorescence des principales substances révélatrices photographiques (*Bull. Soc. Franç. Phot. du 24 avril* 1925, p. 112; *Bull. Soc. Chimique de France*, 1925, tome 37, p. 690 et 700, en collaboration avec A. et L. Lumière).

3. Sur la fluorescence des colorants artificiels à la lumière de Wood et son utilisation dans l'analyse des matières colorantes (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1929, tome 188, p. 714; *Bull. Soc. Chimique de France*, 1929, tome 45, p. 621 et tome 46, p. 1159, en collaboration avec Blanc).

4. Sur l'eau de cristallisation dans les composés minéraux et organiques (*Comptes rendus de l'Académie des sciences*, avril 1930, tome 190, p. 1131; *Bull. Soc. Chimique de France*, 1930, vol. 47, p. 690, en collaboration avec Brissaud).

E. — Tannerie.

1. Sur un nouveau procédé de tannage (*Comptes rendus de l'Académie des sciences* 1908, tome 146, p. 986, en collaboration avec L. Meunier).

2. Sur la théorie du tannage (Mémoire présenté à la Société Chimique de France ayant obtenu le prix du Syndicat des Cuirs et Peaux, 1908, en collaboration avec L. Meunier).

3. Étude du mécanisme qui préside à l'insolubilisation de la fibre dans le tannage au tannin, à l'huile, à l'alun, au chrome, etc... (*Moniteur scientifique Quesneville*, en collaboration avec L. Meunier).

4. Formation du cuir par déshydratation (Journal *Le Cuir* et *Collégium*, 1912, en collaboration avec L. Meunier).

5. Le tannage par les halogènes (*Bull. Soc. Chimique de France*, 1912, en collaboration avec L. Meunier).

APPLICATION DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGES A L'ANALYSE DES HYDROCARBURES ET A LA DÉTERMINATION DE LEUR STRUCTURE MOLÉCULAIRE

Conférence faite devant la Société Chimique de France, le 23 Février 1945

par Jean LECOMTE
Directeur de Recherches

On connaît les spectres d'absorption infrarouges de nombreux hydrocarbures aliphatiques, éthyléniques, acétyléniques, aromatiques, cyclaniques, polycycliques, etc. Malgré tout leur intérêt, nous ferons abstraction, dans cet exposé, des travaux exécutés à l'étranger, à cause de l'impossibilité de traiter un aussi vaste sujet dans le cadre de ce qui nous est réservé, et nous nous bornerons ici aux déterminations qui se sont poursuivies depuis une vingtaine d'années au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne. Ces études ont été effectuées non seulement par nous-mêmes, mais encore par un ensemble de chercheurs, dont on trouvera les noms dans les pages qui suivent, les uns ou les autres ayant travaillé seuls ou en collaboration. Plusieurs centaines d'hydrocarbures ont été ainsi examinés dans un vaste domaine spectral infrarouge. Si ce chiffre peut paraître faible, en comparaison des très nombreux hydrocarbures que l'on sait préparer actuellement, nous possédons néanmoins, grâce aux travaux exécutés au Laboratoire des Recherches physiques par « l'équipe de l'infrarouge », une somme de résultats plus que suffisante pour montrer l'intérêt que peuvent présenter les spectres d'absorption infrarouges en vue de l'analyse des hydrocarbures et de la détermination de leur structure moléculaire. Étant donné la place dont nous disposons, on ne doit pas non plus s'attendre à trouver ici un catalogue des spectres étudiés, mais une sélection appliquée à l'étude de problèmes déterminés.

Sans compter une brève conclusion, nous diviserons cet exposé en quatre parties, dont là troisième sera la plus importante :

I. Conditions à observer pour obtenir des spectres d'absorption infrarouges utilisables pour l'étude des hydrocarbures.

II. Raisons pour lesquelles le recours au domaine spectral des grandes longueurs d'onde donne de bons résultats, principalement avec les hydrocarbures.

III. Étude des résultats expérimentaux obtenus pour diverses catégories d'hydrocarbures, purs ou en mélange.

IV. Interprétation sommaire des spectres du point de vue de la théorie des vibrations moléculaires et application à la détermination de la structure des hydrocarbures.

I

Lorsqu'on se propose de mesurer les spectres d'absorption infrarouges de composés organiques et minéraux, et en particulier d'hydrocarbures, il ne suffit pas de choisir une épaisseur convenable du produit à examiner, de l'étudier avec un spectrographe de construction appropriée dans une partie quelconque du domaine infrarouge. En procédant de cette manière, on risque d'aboutir à des spectres d'absorption qui se présentent comme complètement inutilisables en vue de l'analyse des substances et de la détermination de leur structure.

a) *Dispersion du spectromètre.* — Un des résultats les plus importants, qui ont été obtenus au cours de vingt-cinq années de recherches, consiste à préciser les conditions de dispersion dans lesquelles doivent s'effectuer obligatoirement les mesures, si l'on ne veut pas s'exposer à des échecs. *Il faut que la dispersion du spectromètre utilisé se présente comme d'autant plus grande à mesure que la zone infrarouge étudiée se place plus près du spectre visible.*

La précision des déterminations, exprimée non plus en longueurs d'onde mais en fréquences, ou en nombres d'ondes, doit être la même dans tout le spectre infrarouge (*). Cette condition impérative conduit à diviser notre domaine invisible en tranches, dont chacune correspond à l'emploi convenable d'un spectromètre. Pour cette raison, il existe à la Sorbonne une dizaine d'instruments qui permettent de parcourir toute la gamme des radiations comprises entre le visible et 90 μ

environ. Jusqu'ici, les déterminations d'ensemble, poursuivies sur les hydrocarbures du point de vue analytique, ne dépassent pas les longueurs d'onde de 25 μ environ, mais des mesures isolées, effectuées par M. Parodi, indiquent que la région de 25 à 90 μ ne semble pas dépourvue d'intérêt. On s'explique ainsi pourquoi il n'est pas hors de propos, comme on pourrait le penser *a priori* par suite des différences entre les pouvoirs dispersifs, de rapprocher les spectres, obtenus vers 1 μ avec un réseau de Rowland, de ceux que donne vers 10 μ un seul prisme de sel gemme par exemple : pratiquement on arrive dans les deux cas à une précision de quelques cm^{-1} dans la position des maxima, c'est-à-dire à des résultats parfaitement comparables.

Pour la résolution d'un problème déterminé, il s'avère d'ailleurs parfaitement inutile de s'adresser successivement aux différents spectromètres. Nous voulons seulement indiquer, avec toute l'insistance possible, qu'il vaut infiniment mieux se limiter à une zone infrarouge très restreinte, correctement étudiée, que de vouloir étendre les mesures à une gamme plus étendue de radiations, examinées avec une dispersion quelconque. Pour montrer la justesse de ces conclusions, il suffit de se rappeler les très intéressants résultats qui ont été obtenus dans des domaines fort limités respectivement par P. Barchewitz entre le visible et 0,9 μ environ, par Mme Freymann et R. Freymann entre 0,9 et 1,2 μ, par Yeou Ta entre 1,2 et 2,5 μ etc.

b) *Choix d'une région spectrale.* — Une fois admis ce point capital concernant la dispersion du spectromètre, nous devons nous demander quelle région il convient de choisir de préférence à une autre pour l'examen d'une question déterminée. Ici la règle à suivre ne se présente plus comme impérative, et nous nous bornerons à indiquer les directives générales. S'il s'agit de mettre en évidence de faibles différences entre les composés voisins (isomères, homologues), on s'adresse de préférence à une région située au delà de 8 μ. Pour déterminer la présence ou l'absence d'une fonction chimique, on pourra se limiter à une partie du domaine compris entre le visible et 8 μ. Dans tous les cas, de bons résultats s'obtiennent, quelle que soit la partie du spectre infrarouge choisie, à condition de l'utiliser convenablement.

On doit seulement tenir compte de ce que l'intensité des sources d'infrarouge diminue assez vite lorsque l'on dépasse des longueurs d'onde de quelques microns. Ainsi la lampe Nernst, qui représente une des meilleures sources, au moins entre 3 et 20 μ, tant par l'intensité et par la constance de son émission que par la facilité de son emploi, peut se comparer sensiblement à un corps noir à 2.200 K, avec un maximum d'émission vers $\lambda_m = 1{,}31$ μ. A 6,55 μ (5 λ_m), 13,1 μ (10 λ_m), 19,6 μ (15 λ_m) l'émission représente 2,68 0,223 et 0,0478 0/0 de l'émission maximum, toutes les autres conditions étant égales par ailleurs. Ces nombres indiquent que l'on ne pourra songer à s'avancer vers des longueurs d'onde relativement grandes, que si l'on possède un récepteur de sensibilité suffisante.

Un autre facteur entre aussi en jeu pour choisir une portion du spectre infrarouge plutôt qu'une autre. La quantité de substance requise diminue en effet très vite, dès que l'on atteint des longueurs d'onde de quelques microns. Pour des liquides, alors que de bons spectres exigent vers 0,9 à 1 μ des couches de l'ordre d'une ou plusieurs dizaines de centimètres, il suffit vers 2 μ, d'épaisseur de l'ordre du millimètre et, au delà de 3 μ, généralement on s'adresse à des cuves de quelques centièmes de millimètres de profondeur. Si l'on ne dispose que d'une très faible quantité de substance, quelques mm^3 ou quelques milligrammes, on sera automatiquement orienté vers la partie du spectre infrarouge relativement éloignée du visible.

Pour résumer ces deux paragraphes : le problème à résoudre, la sensibilité du récepteur dont on dispose, et l'abondance des produits permettront de choisir la ou les zones spectrales les mieux appropriées. A ce moment, la dispersion du spectromètre à utiliser se trouve fixée par des règles strictes.

c) Les spectromètres infrarouges sont d'un type un peu spécial et demandent une description rapide. Comme on le sait, dès que l'on dépasse des longueurs d'onde de 1 ou 2 μ, les lentilles, à cause de leur manque d'achromatisme et de l'absorption des substances utilisées à leur confection, se trouvent remplacées par des miroirs métallisés. Ceux-ci, d'une part, se présentent comme achromatiques et, d'autre part, réfléchissent presque sans perte les radiations infrarouges, car, dans cette région, le pouvoir réflecteur des métaux se rapproche de 100 0/0.

Dans un premier modèle, les radiations issues d'une source A (fig. 1) sont concentrées sur la fente F_1, par le miroir concave M, rendues parallèles par le miroir concave M_1 et se trouvent concentrées, par le miroir concave M_2, sur le récepteur R. Toutes les parties restent fixes, sauf la plate-forme — mobile autour de l'axe O —

(*) Rappelons que les fréquences de vibrations se traduisent par de grands nombres, aussi a-t-il semblé plus commode de recourir au nombre des ondes refermées dans une longueur déterminée, un centimètre, par exemple. Dès lors, au lieu de parler d'une fréquence de 3.10^{14} vibrations par seconde, correspondant à une longueur d'onde de 1 μ, on note un nombre d'ondes de 10.000 cm^{-1}. On passe du nombre d'ondes à la fréquence en multipliant le premier par 3.10^{10} (vitesse de la lumière en cm).

qui porte le prisme P à 60° et le miroir plan *m*. Suivant la remarque de Wadsworth, si le système a été réglé de manière à ce qu'une radiation, visible par exemple, traverse le prisme au minimum des déviations, seules atteindront le récepteur R les radiations visibles ou invisibles qui auront satisfait à la même condition.

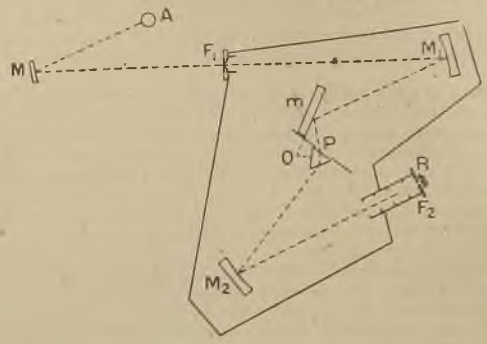


Fig. 1. — Spectromètre à prisme du type de Wadsworth.

Un autre montage se présente dans la partie gauche de la figure 2. Les radiations venant de la source entrent dans le spectromètre dans la fente S, sont rendues parallèles dans le miroir M_1, traversent deux prismes à 30° et se trouvent concentrées sur le récepteur P par le miroir concave M_2. On règle l'instrument de manière à ce que le premier prisme A soit abordé normalement, et à ce que seules les radiations, sortant normalement du deuxième prisme B, atteignent le récepteur (on fait le réglage pour une radiation visible). La plate-forme C D E F G étant mobile autour de l'axe O et solidaire du levier L, lorsque celui-ci tourne, le spectre défile sur le récepteur. Avec les deux spectromètres, la cuve contenant la substance à étudier se place de préférence devant la fente d'entrée.

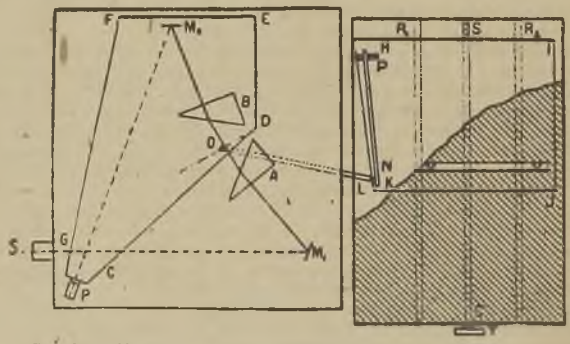


Fig. 2. — Spectromètre enregistreur pour l'infrarouge (Lambert et Lecomte).

Dans le choix des prismes, on doit tenir compte, non seulement de la zone dans laquelle ils n'absorbent pas, mais encore de leurs propriétés dispersives. Toutes les substances possèdent un minimum de dispersion; il correspond à une zone dans laquelle on doit éviter leur emploi. Ainsi le sel gemme, qui absorbe assez peu entre le visible et 16 μ environ pour que l'on puisse l'utiliser à confectionner des prismes, disperse très mal dans la région de 2,5 μ et ne devient intéressant qu'au delà de 8 μ environ. Dans le tableau (fig. 3), on a reporté, au moyen d'un trait fin, les régions d'utilisation possible et, au moyen d'un trait fort, les zones de meilleure application. Dans ces dernières, ainsi que l'ont montré Czerny et Röder (fig. 4), on arrive, pour un prisme à 60° de 5 cm de côté, au même pouvoir séparateur, précision théorique, quelle que soit la substance dans laquelle il a été taillé; c'est-à-dire à 1 cm⁻¹ environ. Mais la région spectrale correspondante varie de 4 μ pour le quartz à environ 30 μ pour KI.

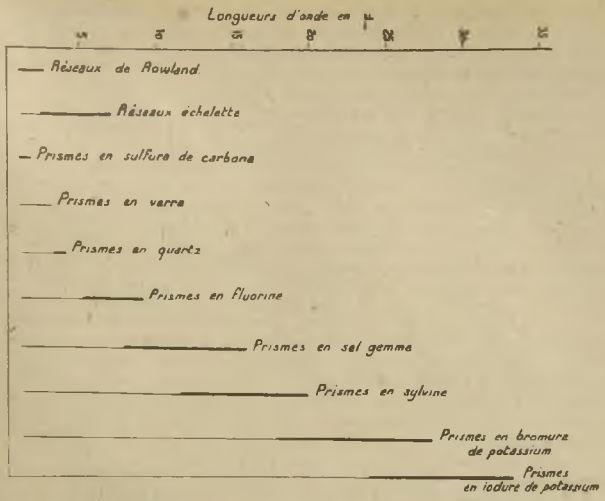


FIG. 3. — Zones d'utilisation des prismes et des réseaux (en trait fin). Zones de meilleure utilisation (en trait large).

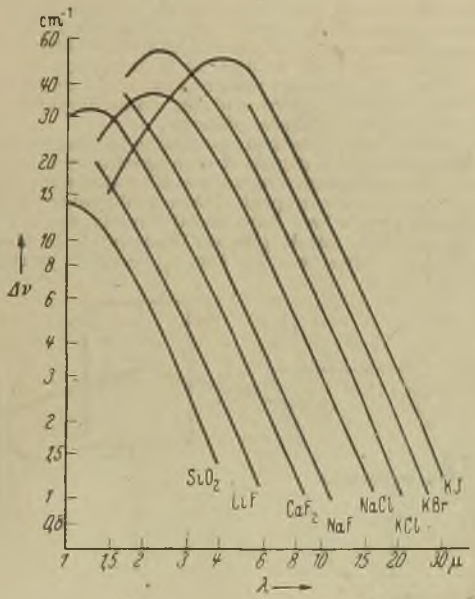


FIG. 4. — Valeur minimum de $\Delta\nu$ en cm^{-1} que l'on peut atteindre avec un prisme de 5 cm de base (d'après Czerny et Röder) (λ, longueur d'onde, ν, nombre d'ondes).

Le plan d'un spectromètre à réseau par réflexion (le seul utilisable en raison de l'absorption qu'exercerait le support sur lequel serait tracé un réseau par transmission) s'obtient immédiatement en remplaçant dans la disposition employée habituellement pour le visible, les lentilles par des miroirs. Indiquons seulement que le réseau de Rowland, à grand nombre de traits, devient inutilisable au delà de 2 ou 2,5 μ, en raison de la perte d'énergie qu'il occasionne. Au delà de ce point,

on recourt à des réseaux de construction spéciale du type « echelette » où l'on peut, par un artifice de tracage, concentrer dans un ou deux spectres, presque toute l'énergie disponible pour une région infrarouge déterminée. Ce résultat se présente comme particulièrement précieux, car, en raison de leur nombre assez faible de traits au millimètre, les réseaux utilisés dans l'infrarouge proche et moyen donnent de multiples spectres, ce qui provoquerait une dissipation d'énergie s'il s'agissait d'un réseau ordinaire au lieu d'un réseau « echelette ». Pour l'infrarouge éloigné (au delà de 25 μ) Parodi et Barchewitz ont recouru, au Laboratoire des Recherches physiques, à un réseau à fils métalliques (tendus parallèlement entre eux à des distances équidistantes) et un réseau lamellaire est en construction. Il faut noter, en passant, qu'un spectromètre portant un réseau se présente toujours comme infiniment moins lumineux que s'il était muni d'un prisme. Par suite, dès que l'on s'éloigne au delà de 2 ou 3 μ, le recours à un réseau correspond à une telle dissipation d'énergie, qu'on rencontre des problèmes de détection extrêmement ardus.

En partant du principe que « si l'on atteint le plus on peut le moins », il se pose la question de savoir pourquoi, dans tous les cas, on ne choisirait pas de préférence une dispersion aussi grande que possible, c'est-à-dire un spectromètre avec un réseau portant de nombreux traits au millimètre. D'une part, ainsi que nous l'avons déjà signalé, la faiblesse de l'énergie disponible risque de rendre les mesures « acrobatiques » sinon impossibles. De plus, d'autre part. pour des bandes larges sans structure fine, comme celles que donnent la plupart des liquides et des solides, l'emploi d'un réseau ne fournira pas une beaucoup meilleure définition. L'étalement du spectre pourra même conduire à passer à côté de résultats d'ensemble, comme on le dit : « les arbres empêchent parfois de voir la forêt ».

On ne saurait trop recommander de procéder par enregistrement du spectre, c'est-à-dire plus exactement d'enregistrer, sur une émulsion sensible, les élongations de l'appareil récepteur (dans notre cas celles du galvanomètre relié à la pile thermo-électrique) pour les positions successives de ce récepteur dans le spectre. Lorsque l'on déterminait visuellement les intensités des radiations correspondant aux diverses longueurs d'onde, il fallait environ un après-midi de mesures pénibles pour parcourir la région 8 à 15 μ. Le temps nécessaire se tient entre 1/4 d'heure et 1/2 heure avec l'enregistrement. En plus des avantages de facilité et de rapidité celui-ci conduit à une précision bien plus grande que les déterminations visuelles; il laisse de plus un document permettant de faire la discussion de la mesure, et ce n'est que de cette manière que l'on peut assurer l'existence de bandes faibles, qui auraient été prises pour des erreurs expérimentales, ou de déceler les perturbations accidentelles, survenues au cours d'une expérience.

Aussi presque tous les spectromètres du Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne sont-ils équipés avec un dispositif d'enregistrement automatique. Plusieurs combinaisons ont été appliquées avec succès. Elles diffèrent entre elles par la manière dont se fait la liaison entre le spectromètre et l'émulsion sensible.

Avec le spectromètre du type à bras fixes, décrit dans la figure 1, la plate-forme mobile, qui porte le prisme et le miroir plan de Wadsworth, se trouve surmontée d'un miroir vertical M, qui tourne avec elle (fig. 5). Ce miroir M reçoit l'image du

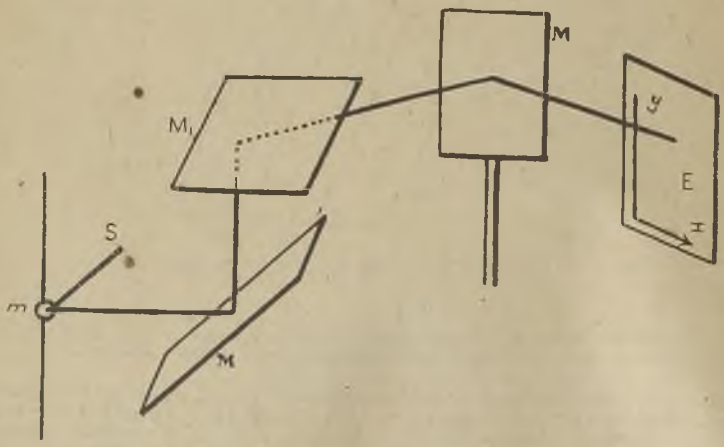


Fig. 5. — Dispositif enregistreur (d'après J. Lecomte)
(le miroir, noté M, qui se place entre les miroirs m et M_1, doit être appelé M_2)

spot du galvanomètre représenté par son miroir *m* et relié au récepteur (pile thermo-électrique) et la renvoie sur un papier photographique E, maintenu dans un position verticale et fixe à une distance convenable. Celle-ci se détermine de manière que, dans la rotation de la plate-forme, nécessaire pour l'exploration du domaine à étudier. le spot renvoyé sur le miroir M parcoure toute la largeur du papier sensible. Les abscisses de l'enregistrement correspondent ainsi aux longueurs d'onde. Pour que les ordonnées représentent les intensités des radiations dans le spectre, on transforme les mouvements horizontaux du spot, dus à la rotation du miroir *m* du galvanomètre en mouvements verticaux, en interposant, entre le miroir *m* du galvanomètre et le miroir M, un système de deux miroirs plans fixes M_1 et M_2, placés l'un par rapport à l'autre sur un axe vertical, inclinés tous deux à environ 45° sur l'horizontale, et disposés de telle manière que leurs traces soient perpendiculaires entre elles. Le réglage du dispositif est satisfaisant, lorsque la courbe en E correspond à un système d'axes rectangulaires. Au lieu de chacun des miroirs M_1 et M_2 on peut naturellement recourir à un prisme à réflexion totale convenablement placé. Comme ce dispositif réalise une liaison optique entre le spectromètre et l'enregistreur, aucun retard n'est à craindre.

Dans le deuxième montage (partie droite de la fig. 2) le galvanomètre relié à la pile P inscrit son spot dans la fente UV d'un couvercle, en partie enlevé sur le dessin. Le papier sensible est mobile et porté par la plaque H I J K; cette dernière se trouve mise en mouvement par la vis SS', qui porte à son extrémité la poulie T, reliée à un moteur électrique démultiplié. En avançant, la plaque H I J K, par l'intermédiaire de la règle N P, repousse le levier L, ce qui a pour conséquence de le faire tourner autour de l'axe O la plate-forme C D E F G du spectromètre, qui est solidaire de L. Dans cette rotation, comme nous l'avons dit, se modifient les longueurs d'onde tombant sur le récepteur P. Ce dispositif simple permet, on le voit, en inclinant d'angles variables, la règle NP, d'obtenir une rotation plus ou moins rapide de l'axe O, c'est-à-dire d'étudier sur un papier sensible, de format déterminé, une région plus ou moins étendue du spectre. La liaison entre le spectromètre et l'enregistreur se fait ainsi mécaniquement sans retard, et on évite le recours à des engrenages ou à des mouvements d'horlogerie, d'un prix élevé dont la marche serait difficile à contrôler avec exactitude.

II

Comment le spectre infrarouge se prête-t-il à l'analyse chimique, et pourquoi, dans l'étude particulière des hydrocarbures, conduit-il à de bons résultats?

a) Dès 1881, Abney et Festing ont montré que certains groupements chimiques correspondaient, dans le proche infrarouge, à des bandes d'absorption caractéristiques, de sorte, qu'inversement, la présence de certains maxima indiquait l'existence de fonctions chimiques déterminées. Cette conclusion, qui n'a jamais été démentie depuis lors, sert de base pour l'application des spectres d'absorption infrarouges à l'analyse chimique.

Voyons comment peut s'effectuer l'identification des bandes d'absorption infrarouges avec la présence de liaisons déterminées. Dans la figure 6, le tétrachlorure de carbone ne présente aucune absorption. On en déduit que des bandes caractéristiques de la liaison C-Cl ne sont pas à chercher dans cette région. Au contraire, la liaison C-H possède des maxima bien marqués vers 0,9 et 1,02 μ, que l'on observe avec le chlorure de butyle, l'alcool butylique normal, etc. (il est facile de s'assurer qu'il ne s'agit pas de bandes provenant de la liaison C-C). La comparaison des différents spectres permet d'identifier une bande caractéristique pour le groupement O–H vers 0,96 μ, une autre propre au groupement N–H vers 1,04 μ etc. Avec les composés non saturés, tels que l'alcool allylique, apparaissent des bandes près de 0,87, 1,09 et 1,11 μ, indiquant la présence du groupement C H = et peut-être de C = C. Certains de ces maxima apparaissant aussi dans le spectre du benzène, ce qui conduit à les interpréter comme provenant de groupements CH aromatiques. On remarquera en passant que, malgré l'intervalle spectral très réduit que l'on a considéré, des résultats intéressants résultent de cette étude, parce qu'elle a été effectuée avec des conditions correctes de dispersion. Des conclusions analogues se déduisent du reste du spectre.

D'une façon stricte, il n'est pas possible de séparer ainsi la molécule en groupements, mais pratiquement, on trouve que pour beaucoup de ceux-ci, la position des maxima d'absorption reste sans changement notable, quelle que soit la composition du reste de la molécule. *Il existe en outre de nombreuses bandes infrarouges qui reflètent l'ensemble de la structure moléculaire* et qui signalent, par leur variation en position ou en intensité, les moindres modifications qu'elle présente d'un composé à un autre, ou, pour un même composé, les changements apportés à cette structure moléculaire par des conditions physiques (température, dilution, agrégation, etc.).

b) Cette propriété de notre domaine invisible de représenter un spectre moléculaire constitue la première raison expliquant le bon résultat obtenu dans l'étude

des hydrocarbures; on peut indiquer, en outre, que ceux-ci possèdent parfois 20 ou 30 bandes d'absorption infrarouges. De cette manière, même en se bornant à un domaine relativement peu étendu, on possède encore d'excellents éléments pour procéder, avec toutes les garanties possibles, à des identifications. Ainsi,

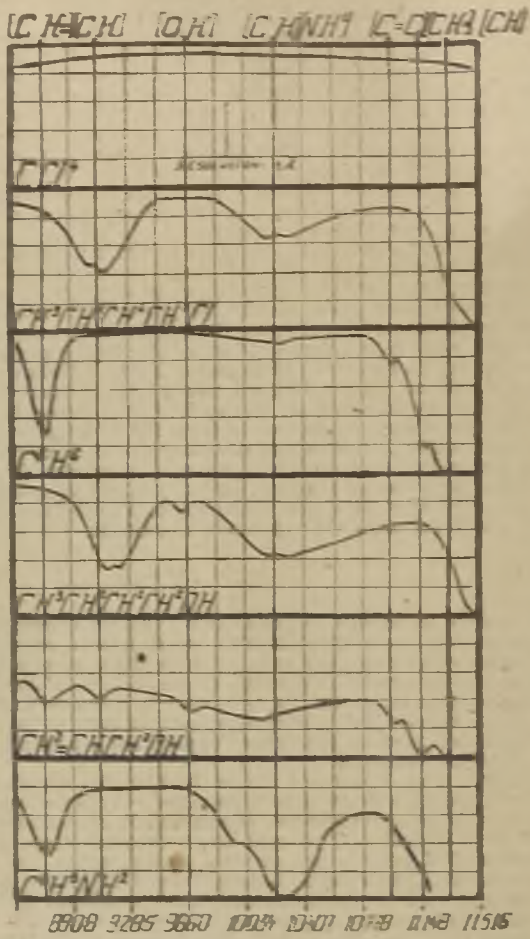


Fig. 6. — Transmission de divers composés organiques (exemples de groupements caractéristiques), sous 5 cm (d'après R. Freymann) (en abscisses, longueurs d'onde en Å).

nous avons eu à notre disposition, 16 des 18 octanes isomères que prévoit la théorie. Grâce aux nombreux maxima d'absorption qu'ils présentent, leur identification s'effectue avec une bien meilleure probabilité que si l'on avait adopté comme critérium, leurs densités, leurs températures d'ébullition ou leurs indices de réfraction par exemple, qui varient, les uns et les autres, seulement dans d'assez étroites limites. Malgré tout son intérêt, le spectre ultraviolet facilement accessible se montre moins bien adapté que l'infrarouge en vue d'identification d'hydrocarbures; beaucoup d'entre eux ne donnant pas de maxima, mais seulement une absorption continue dans l'ultraviolet, d'autres conduisant, dans cette région, à une ou deux bandes seulement. Ce ne sera qu'avec certaines classes de carbures (aromatiques par exemple) que le spectre ultraviolet comprendra de nombreux maxima.

c) Une quantité très faible de substance permet néanmoins, comme nous l'avons dit, d'obtenir un spectre infrarouge très complet, à condition de choisir convenablement la raison spectrale étudiée.

d) Avec l'infrarouge on n'a pas à craindre que des hydrocarbures fragiles ne s'isomérisent ni se polymérisent, ce qui peut arriver facilement, à l'insu même de l'expérimentateur, au cours d'un traitement chimique nécessaire à une analyse. Dans notre domaine spectral, les hydrocarbures s'étudient dans l'état où ils se trouvent. Pour ceux qui se présentent, dans les conditions de l'expérience, à l'état liquide, à l'état de vapeur, ou bien qui sont solubles sans décomposition dans des solvants appropriés (sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone, etc.), il suffit évidemment de choisir une couche d'épaisseur correcte, suivant la région à étudier.

Pour les hydrocarbures solides que l'on ne peut pas étudier en solution, leur spectre infrarouge se détermine avec une mince couche solide de quelques microns à quelques centièmes de millimètres, obtenue par fusion entre deux lamelles transparentes. Quant à ceux qui se décomposent quand on les fond, ou qui se liquéfient seulement à haute température, une très faible épaisseur de poudre conduit à d'excellents résultats, ce qui présente un intérêt tout particulier pour l'examen des hydrocarbures polycycliques par exemple. La longueur d'onde des radiations infrarouges, de beaucoup supérieure à celles des domaines visible ou ultraviolet, a pour corollaire une diffusion bien moins grande, de sorte que les maxima d'absorption se présentent comme aussi bien marqués, avec des couches solides ou des poudres, que s'il s'agissait d'hydrocarbures liquides, par exemple (fig. 7 et 8). Avec un peu d'habitude, on prépare des couches de poudre assez homogènes et de l'épaisseur voulue.

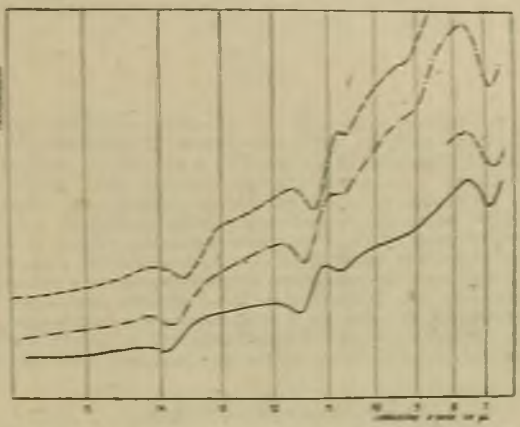


Fig. 7. — Transmission de l'anthracène (trait mixte) du 3-méthyl-anthracène (trait continu) et du naphtacène -2.3 benzanthracène- (trait discontinu), à l'état de poudre (enregistrements directs).

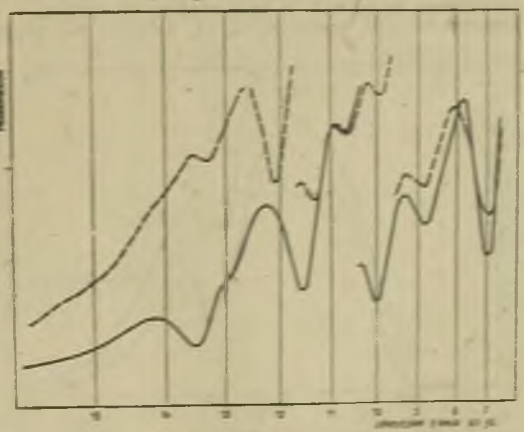


Fig. 8. — Transmission des diméthyl-naphtalènes 2.3 (trait plein) et 2.7 (trait discontinu sous forme d'une mince couche solide (enregistrements directs).

Et, il n'y a pas à craindre d'effet photochimique avec les radiations infrarouges : pendant le temps de la mesure au moins, nous n'avons jamais observé de décomposition ou de modification dans les substances, alors que l'on peut craindre ces effets, quand on recourt à des techniques comme le spectre ultraviolet ou les spectres de diffusion (effet Raman).

f) La couleur des hydrocarbures se présente comme absolument indifférente pour l'obtention du spectre infrarouge, car les coéfficients de transmission dans ce domaine ne dépendent pas de ceux du spectre visible.

g) La fluorescence des hydrocarbures ne constitue pas un obstacle pour l'étude de l'absorption infrarouge, ce qui apparaît comme important pour beaucoup d'hydrocarbures cycliques ou polycycliques, pour des huiles en particulier, dont il est impossible de mesurer le spectre Raman.

h) Sauf dans la partie voisine du spectre visible où l'on utilise la méthode photographie, les maxima d'absorption, par la manière même dont s'opèrent les mesures dans l'infrarouge, s'obtiennent immédiatement, non seulement en position, mais avec leurs intensités relatives qu'il est généralement possible de transformer en intensités absolues, si on le désire. C'est un avantage incontestable sur toutes les techniques qui s'adressent à la plaque photographique, et pour lesquelles se posent alors des problèmes de photométrie photographique.

i) Il est indispensable que les hydrocarbures à étudier soient exempts d'eau, car cette substance représente l'une des plus opaques que l'on connaisse dans notre région spectrale. Avec les hydrocarbures, on ne rencontre pas les difficultés provoquées par l'hygroscopicité de certains produits.

III

Nous allons maintenant présenter des résultats expérimentaux, obtenus par « l'équipe de l'infrarouge » sur différentes séries d'hydrocarbures. Comme nous l'avons déjà indiqué, il ne faut pas s'attendre à trouver ici une liste de toutes les substances examinées — ce qui relève des Recueils de Constantes — mais des exemples, aussi variés que possible, du champ expérimental offert par le spectre infrarouge. Suivant notre programme, nous nous bornerons aussi à indiquer la bibliographie des travaux exécutés par nous-même ou autour de nous.

Pour fixer les caractères analytiques des hydrocarbures, nous les examinerons d'abord à l'état pur, nous ne passerons qu'ultérieurement à l'étude des mélanges sous forme d'essences ou d'huiles. Les deux grands problèmes qui se posent concernent *la distinction des isomères et le classement des homologues :* nous les aborderons dans les différentes séries d'hydrocarbures. A défaut d'autre indication, les figures qui suivent sont extraites de travaux personnels publiés ou non publiés.

Carbures saturés aliphatiques.

On a mesuré à la Sorbonne les spectres de termes à chaîne droite allant du pentane (*n*) à l'hexatriacontane et ceux de nombreux isomères appartenant principalement à des chaînes de 5, 6, 7, 8 et 9 atomes de carbone.

a) *Carbures isomères.* — Les figures 9, 10, 11, donnent des exemples des diffé-

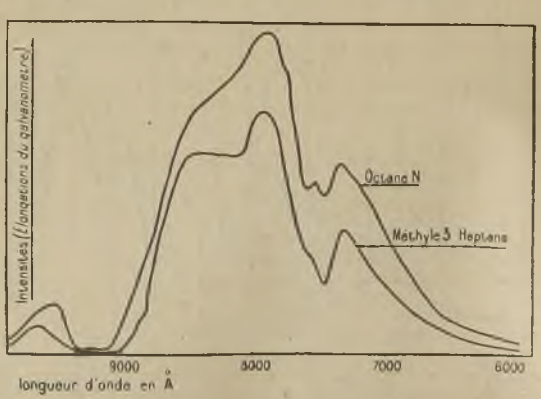


FIG. 9. — Transmission de l'octane (*n*) et du méthyl-3 heptane (sous 25 cm.) (enregistrements directs d'après Barchewitz).

rences qui apparaissent dans les spectres des isomères. La distinction peut se faire dans n'importe quelle région de l'infrarouge, mais les mesures semblent plus faciles entre 7 et 15 μ, région où elles réclament le moins de substance. On remarquera, dans la figure 9, la différence d'intensité entre les deux composantes de la

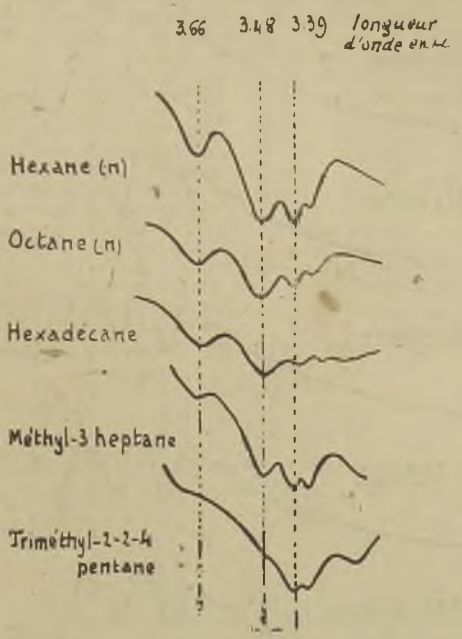


FIG. 10. — Transmission de carbures saturés aliphatiques sous 0,2 mm (enregistrements directs).

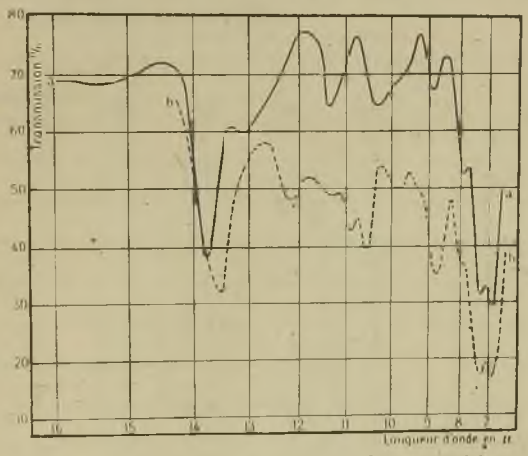


FIG. 11. — Transmission de l'hexane (*a*) et de l'isohexane (méthyl-2-pentane) (*b*) (sous 0,1 mm).

bande de 7.600 Å environ et, dans la figure 10, entre les bandes de 3,48 et 3,39 μ, quand on passe de l'octane au méthyl-3 heptane (ou au triméthyl-2.2.4 pentane). En première approximation, on peut attribuer la composante possédant la plus

grande longueur d'onde aux groupements CH_2, et l'autre composante aux groupements CH_3 : de sorte que l'aspect de la bande dépendra de la proportion respective de ces groupements dans la molécule. Avec le triméthyl-2.2.4 pentane, il n'existe

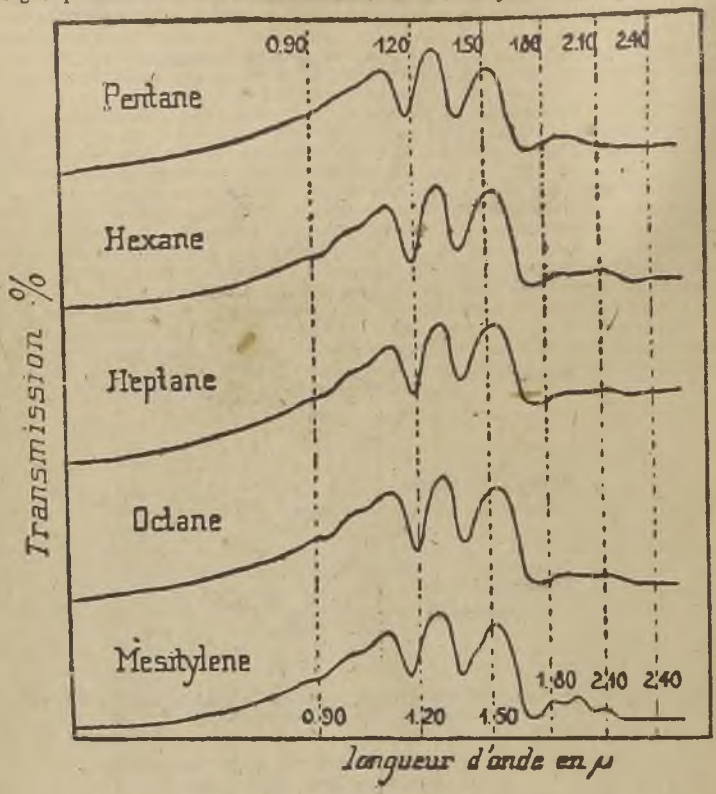


Fig. 12. — Transmission de carbures (d'après Ellis) (sous 11 mm)

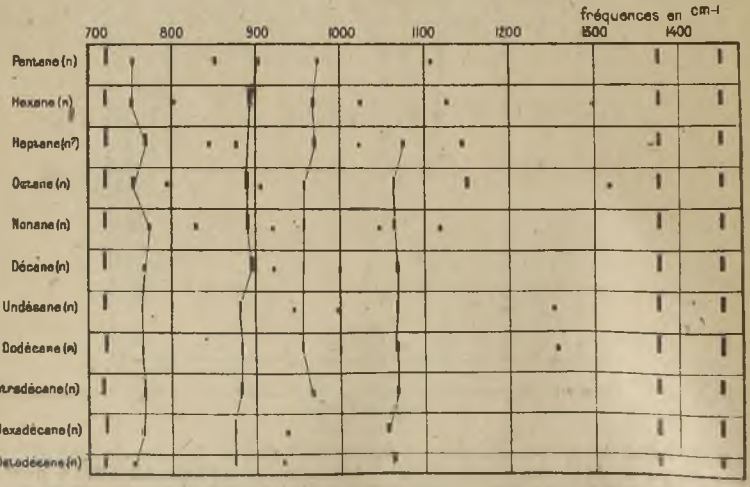


Fig. 13. — Positions et intensités des maxima d'absorption de carbures saturés aliphatiques.

plus qu'un seul groupement CH_2, ce qui explique la réduction de la bande de 3,48 μ à un point d'inflexion.

Parmi les exemples d'isomères étudiés, nous citerons les cinq hexanes et seize des dix-huit octanes. Les spectres présentent, heureusement, des caractères communs, mais aussi des distinctions assez nettes pour être utilisables en vue d'identifications. Les résultats des octanes se répartissent d'ailleurs en catégories suivant le classement des formules chimiques : méthyl-heptanes, diméthyl-hexanes et triméthyl-pentanes. La région de 13 à 14 μ se montre particulièrement intéressante pour obtenir des renseignements sur la longueur de la chaîne carbonée sans ramification. Si elle comporte moins de 5 atomes de carbone, on ne voit apparaître qu'un ou pluseurs maxima faibles, mais avec des chaînes plus longues, l'absorption augmente en intensité, en même temps que la position d'une bande tend asympotiquement vers 13,9 μ environ, à mesure que croît le nombre des atomes de carbone.

b) *Carbures homologues.* — La reconnaissance des homologues pose des problèmes plus délicats. Si l'on n'opère pas avec une dispersion suffisante, les renseignements de l'infrarouge, quelle que soit leur valeur, se présentent comme difficilement utilisables (fig. 12). Le tableau (fig. 13) réunit les spectres le pentane (*n*) jusqu'à l'octodécane (*n*). Les traits verticaux indiquent, suivant l'usage, les positions des bandes d'absorption, leur hauteur étant sensiblement proportionnelle à leur intensité. Pour tous ces carbures à chaîne normale, on remarque deux maxima très bien marqués aux extrémités du domaine étudié et, entre eux, des maxima

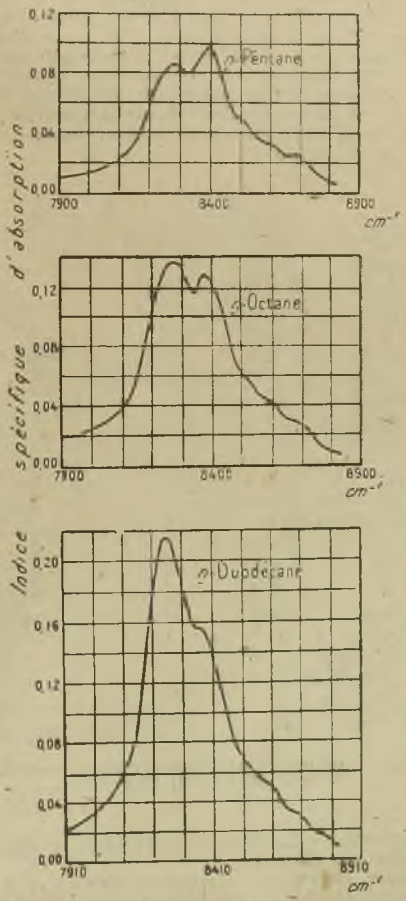


Fig. 14. — Absorption de carbures saturés aliphatiques homologues (d'après Liddel et Kasper).

plus faibles disposés moins régulièrement. L'heptane (*n*) semble échapper à cette classification, ce qui impliquerait que l'échantillon — le plus pur que nous ayons eu à notre disposition — contenait encore néanmoins des isomères à chaîne ramifiée.

La meilleure manière de classer un carbure saturé aliphatique dans sa série homologue consiste à mesurer, pour les maxima, les coefficients d'absorption : ceux-ci croissent avec le nombre des atomes de carbone. Les résultats du Laboratoire des Recherches physiques n'étant pas assez avancés, nous empruntons à Liddel et à Kasper la figure 14. On remarquera, ici encore, la différence d'intensité entre les deux composantes de la bande d'absorption, qui apparaît nettement parce que la dispersion du spectromètre était suffisante.

Sans procéder à des mesures quantitatives absolues, il est possible de déterminer la proportion relative des groupements CH_3 ou CH_2 en mettant en évidence la différence d'aspect des bandes du proche infrarouge. Dans la région de 3,5 μ, suivant ce que nous avons dit plus haut pour l'hexane (*n*), les bandes de 3,48 et 3,39 μ possèdent des intensités du même ordre; la première augmente en profondeur avec le nombre des groupements CH_2 en passant de l'octane (*n*) à l'hexadécane (*n*). De sorte que l'attribution des deux maxima précédents, respectivement aux groupements CH_3 et CH_2, semble encore valable ici en première approximation. Des conclusions analogues se déduisent de l'étude des harmoniques successifs des bandes de 3,4 μ.

C'est d'ailleurs cette interprétation qui justifie le recours à la méthode, en apparence empirique, donnée par Mme Freymann et R. Freymann pour classer un carbure dans sa série homologue (fig. 15). Ces auteurs mesurent la différence Δh de hauteur entre les deux composantes d'une bande située dans le proche infrarouge. En reportant ces valeurs de Δh en fonction du nombre d'atomes de carbone, on arrive à une courbe continue pour les carbures à chaîne normale. Les points, relatifs aux termes à chaîne ramifiée, se placent en dehors de la courbe. Indiquons en passant, en raison de l'intérêt de la question du point de vue des essences d'automobile ou d'aviation, que les Δh, en fonction des indices d'octanes, donnent une courbe assez continue.

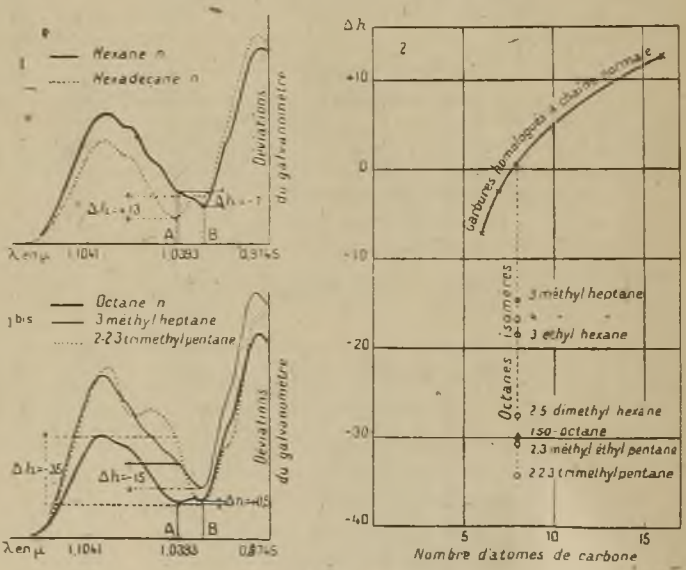


Fig. 15. — Classement d'un carbure dans sa série homologue (d'après Mme et R. Freymann).

c) *Détection des impuretés.* — La figure 16 représente les enregistrements directs :

1° De l'hexane le plus pur possible;

2° D'un hexane impur. On remarquera que les maxima *c*, *d*, *e*, *f*, *g*, *h*, qui appartiennent en commun aux courbes 1 et 2, caractérisent le carbure pur. La courbe 2, par contre, présente des maxima supplémentaires qui indiquent la présence des impuretés. Elles ont pu être identifiées avec l'iodure de propyle, qui avait serv

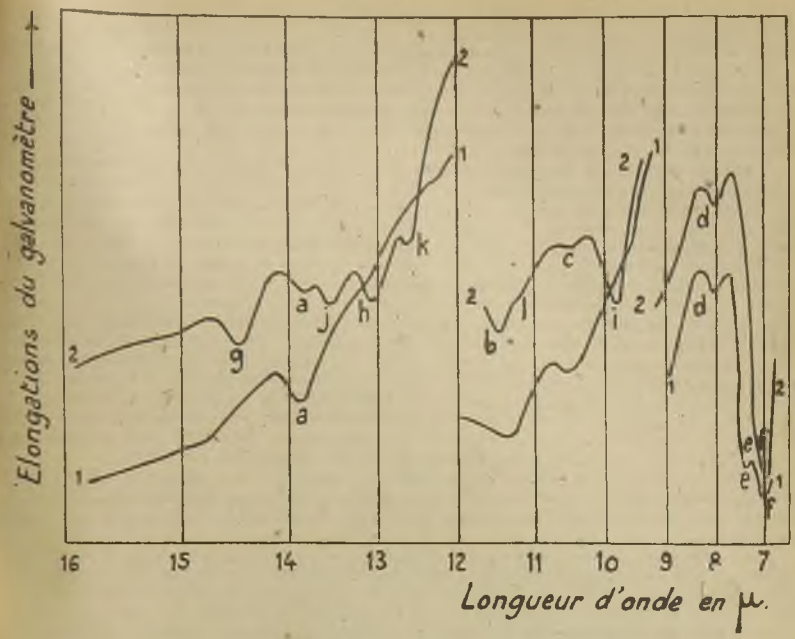


Fig. 16. — Enregistrements directs de deux hexanes. Courbe 1, hexane le plus pur possible; courbe 2, hexane impur (sous 0,1 mm).

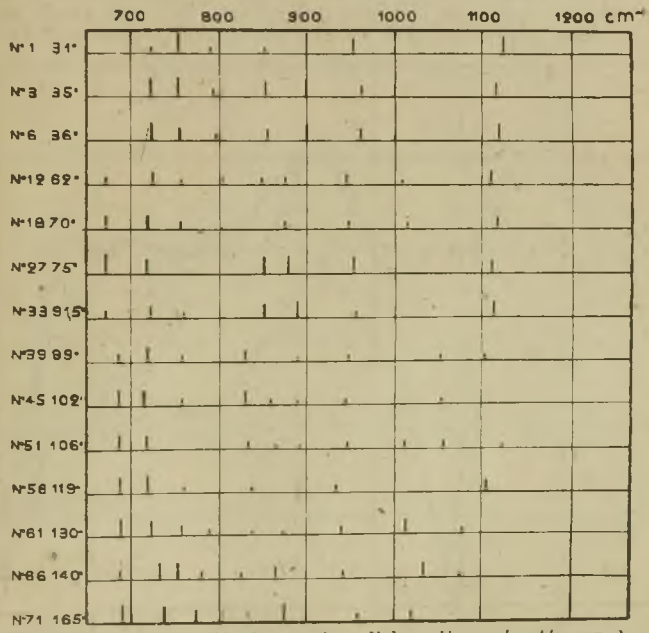


Fig. 17. — Positions et intensités des maxima d'absorption présentés par des fractions de distillation d'essences.

à préparer l'hexane (proportion de quelques 0/0), et avec du benzène de provenance inconnue (proportion très inférieure à 1 0/0).

d) *Mélange de carbures.* — Des mélanges de carbures très complexes se rencontrent à propos des *essences* et des *huiles*. Si l'on examine le produit brut, on ne peut tirer aucune conclusion du spectre infrarouge. Il faut procéder à des distillations soignées, de manière à ce que chaque fraction ne contienne pas plus de 2 ou 3 constituants. Dans ces conditions, on peut arriver à identifier une partie notable des carbures qui existent dans le mélange.

Voici ce que donne l'examen relatif au tableau récapitulant les résultats pour une essence (fig. 17). Les premières fractions 1 à 12 (32° à 62° C) contiennent du pentane, de l'isopentane et de l'hexane en proportions variables. Le benzène et le cyclohexane apparaissent à l'état de traces dès la fraction 12, par conséquent bien au-dessous de leur point d'ébullition. Leurs proportions augmentent dans les fractions suivantes, jusqu'à atteindre 10 0/0 pour le benzène et 30 0/0 pour le cyclohexane à partir des fractions 13 jusqu'à 27 (63° à 75° C). Dans la fraction 39 (99° C), le cyclohexane et le benzène ont pratiquement disparu. A côté de l'heptane (*n*) qui forme la plus grande partie de la fraction 39, un peu de méthyl-cyclohexane et de toluène se décèlent. La quantité de ce dernier augmente jusqu'à atteindre 10 0/0 et se retrouve jusqu'à la fraction 56 (118° à 120° C). D'autres carbures benzéniques apparaissent : méta-xylène jusqu'à 20 0/0 au plus pour les fractions 66 et 68 (140° C), très peu de para-xylène et des traces d'ortho-xylène. Dans la fraction 71 (165° C), on note environ 5 0/0 de propyl-benzène (l'ortho-diéthyl-benzène et pseudo-cumène restent douteux). Mais l'octane et ses isomères peu ramifiés prédominent largement dans les fractions 56 et 58 (118 à 121 et 122° C).

En résumé : essence contenant en grande majorité des carbures aliphatiques saturés, généralement peu ramifiés, avec peu de carbures benzéniques, mais seulement une petite quantité de benzène et des carbures cyclaniques en faible proportion.

Pour effectuer cette analyse, on aurait pu s'adresser aussi bien à une autre région de l'infrarouge, par exemple, la zone située près du visible, avec de bonnes conditions expérimentales, bien entendu. D'excellents résultats ressortent ainsi des travaux de Mme Freymann et de R. Freymann, de Barchewitz, etc. Ici encore, comme pour les carbures purs, le choix de la région spectrale dépendra de la quantité de matières dont on disposera dans chacune des fractions. Il est toujours possible de travailler avec des prélèvements si réduits qu'ils ne diminuent pratiquement pas le volume obtenu au cours de la distillation. Notons qu'aux États-Unis d'Amérique, l'analyse par l'infrarouge des mélanges de carbures, que nous avions préconisée il y a une quinzaine d'années, semble être arrivée au stade industriel. On ne saurait

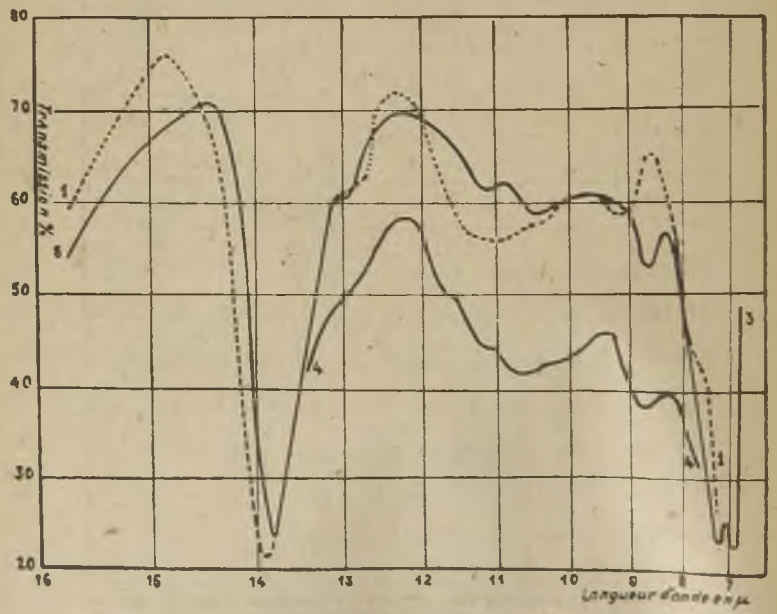


FIG. 18. — Transmission de diverses fractions de distillation d'une huile (sous 0,1 mm).

trop recommander d'ailleurs de déterminer, parallèlement à l'absorption infrarouge, également le spectre de diffusion des différentes fractions de distillation. Nous indiquerons plus loin les raisons théoriques suivant lesquelles les deux techniques se complètent d'une manière aussi heureuse.

Avec des huiles, par contre, la fluorescence empêche généralement le recours aux spectres de diffusion. D'autre part, l'ultraviolet ne donne pas souvent de résultats concluants, parce que la sensibilité de cette méthode se montre très variable selon les différentes classes de carbures. Dans l'infrarouge, les résultats restent encore incomplets, en raison des fractionnements insuffisants, chaque échantillon contenant encore un trop grand nombre de constituants pour qu'il soit possible de les identifier. De plus, pour les carbures lourds, on manque généralement de termes de comparaison pris à l'état pur. Néanmoins, la figure 18 indique des différences notables, lorsque l'on passe d'une fraction de distillation, obtenue dans un vide cathodique, à une autre. Les deux fortes bandes aux deux extrémités du spectre montrent que les composés étudiés contiennent de longues chaînes aliphatiques (à l'exclusion de dérivés aromatiques). On peut alors concevoir qu'il s'agit de carbures saturés aliphatiques, à nombre élevé d'atomes de carbone, ou tout au moins présentant de longues chaînes sans ramifications, ou bien que ces chaînes ainsi définies se trouvent substituées sur un noyau cyclanique. Il est intéressant de souligner que ces résultats s'obtiennent sans difficulté avec quelques gouttes seulement de substance, ce qui présente un intérêt particulier, étant donné le faible rendement de la distillation dans un vide cathodique.

Carbures éthyléniques aliphatiques.

Nous ne reprendrons pas l'étude des cas d'isomérie par la forme de la chaîne carbonée, ni celle de l'homologie, que nous venons de traiter pour les carbures saturés aliphatiques, et nous nous occuperons de l'isomérie provoquée par les différentes positions de la liaison éthylénique.

La figure 19 donne l'aspect du spectre dans le proche infrarouge pour quelques

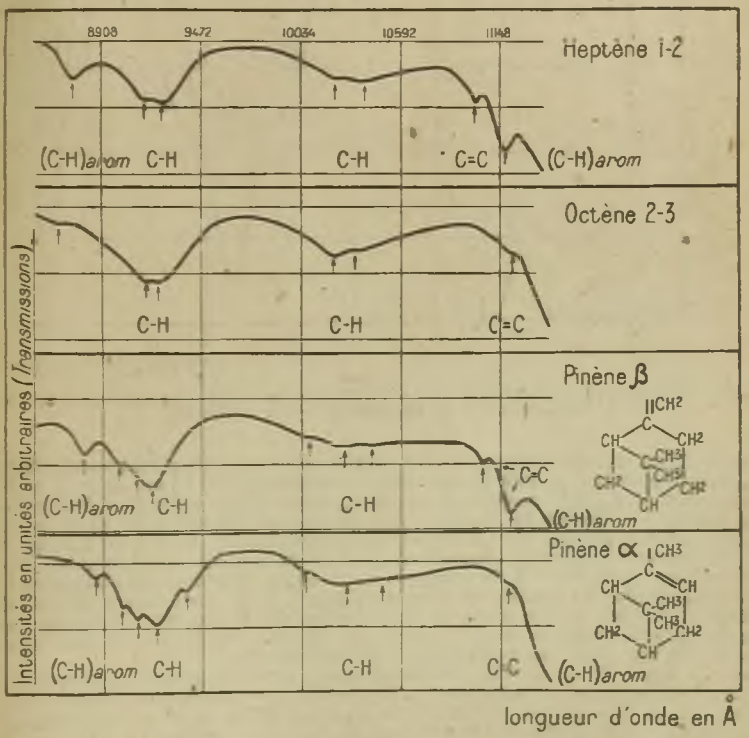


FIG. 19. — Transmission de carbures possédant des " doubles liaisons " sous 5 cm (d'après R. Freymann).

dérivés éthyléniques. On a identifié les bandes avec des liaisons : C = C, C-H aromatique (c'est-à-dire perturbé par la double liaison), en plus des bandes provenant des liaisons C-H dont nous avons parlé précédemment.

On sait que, dans le spectre de diffusion, une raie extrêmement forte, aux environs de 1.650 cm⁻¹, permet de déceler immédiatement l'existence d'une liaison éthylénique. Il s'agit, on le sait, d'une vibration des deux atomes de carbone doublement liés. Dans l'infrarouge, lorsque l'on trouve une bande d'absorption de même origine vers 6,25 μ, elle reste généralement faible ou moyenne. Si l'on compare, dans la région de 7 à 15 μ, le spectre d'un carbure éthylénique à celui du terme saturé correspondant, on remarque l'apparition de bandes fortes, comme celles qui se présentent entre 10 et 11 μ dans la figure 20. D'après ce qui précède, ce ne sont donc pas les atomes de carbone doublement liés qui se présentent comme responsables de cette absorption : cette dernière est provoquée par l'existence de la fonction éthylénique.

Du point de vue analytique, en passant de l'hexène-1.2 à l'hexène-2.3 (fig. 20) entre

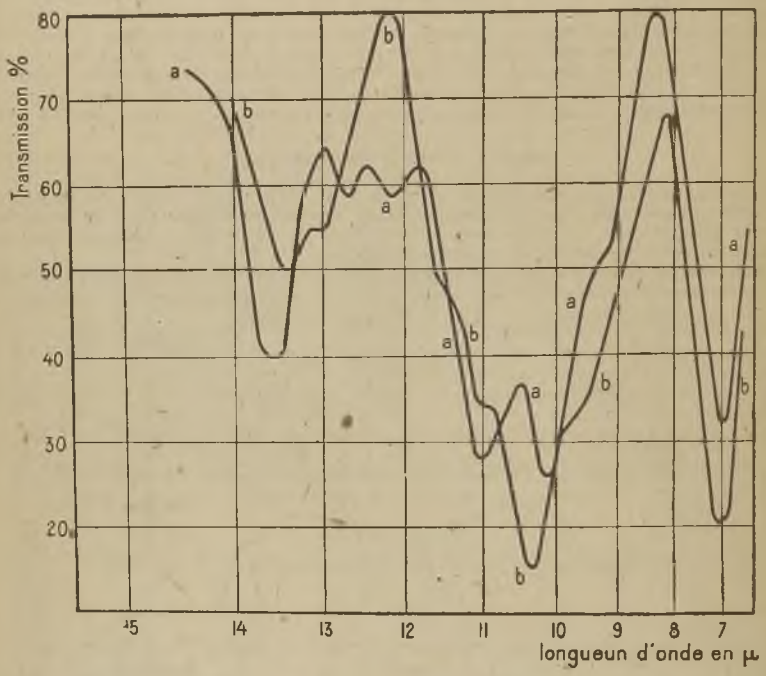


FIG. 20. — Transmission de l'hexène 1.2 (courbe *a*) et de l'hexène 2.3 (courbe *b*) (sous 0,1 mm) d'après Mlle Van Riesseghem et J. Lecomte).

10 et 11 μ le maximum le plus proche du visible conserve sensiblement la même intensité, mais il se déplace de 10 à 10,3 μ environ; au contraire, la bande de 11 μ devient notablement plus faible, mais ne se modifie pas beaucoup en position. Une conclusion analogue se déduit de l'examen des spectres de l'heptène-1.2 et d'un autre heptène, dont la position et la liaison éthylénique pouvait être 2.3 ou 3.4 (fig. 21). Pour choisir entre ces deux alternatives, il suffit de considérer la région de 13,8 μ environ. Avec l'heptène-1.2, la longueur de la chaîne carbonée sans ramifications ni doubles liaisons est capable de donner naissance à une forte bande d'absorption (courbe *a*). Le fait qu'elle disparaît dans l'autre spectre (courbe *b*) indique qu'il n'existe qu'une chaîne carbonée courte sans liaison éthylénique et sans ramifications. Il s'agit donc, nécessairement, de l'heptène-3.4.

Dans la figure 22, on a réuni quelques données sur les spectres d'absorption des carbures éthyléniques à chaîne droite. En partant de l'hexène-1.2 jusqu'à l'hexadécène 1.2, on observe peu de variations dans le spectre. Il en est de même pour les carbures à nombre plus faible d'atomes de carbone (pentène-1.2 par exemple).

Mais si la position de la double liaison, au lieu de se placer en bout de chaîne, vient en 2.3 par exemple, on observera, suivant la partie supérieure de la figure 22,

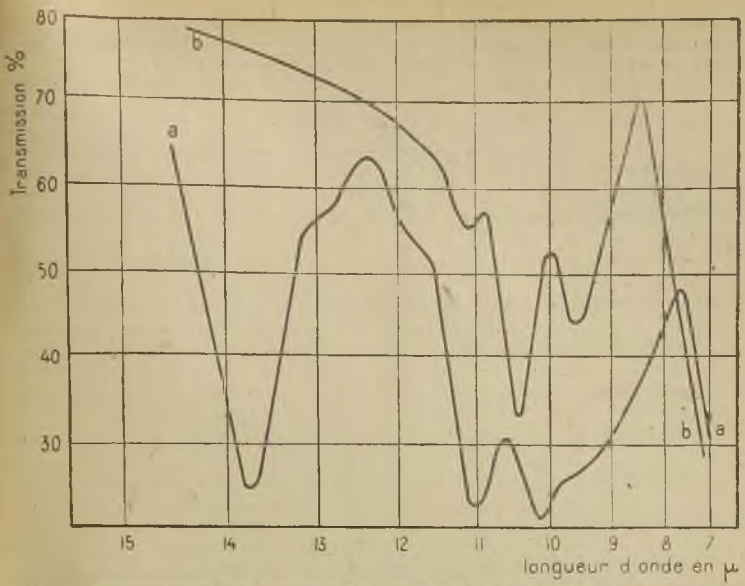


FIG. 21. — Transmission de l'heptène-1.2 (courbe *a*) et de l'heptène-3.4 (courbe *b*) (sous 0,1 mm).

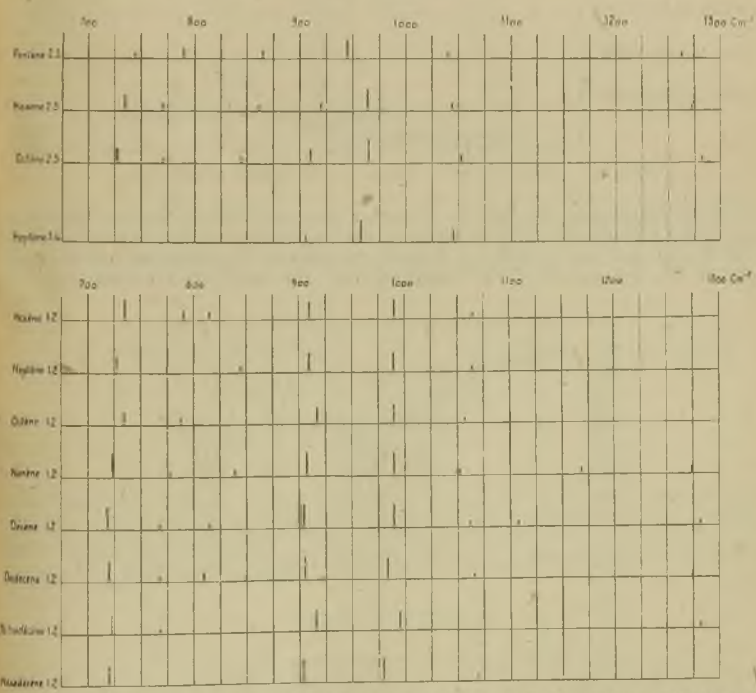


FIG. 22. — Positions et intensités des maxima d'absorption de carbures éthyléniques à chaîne droite.

des modifications caractéristiques entre 10 et 11 μ. Dans la figure 23, on remarquera que les règles données pour les carbures éthyléniques, dont le tableau n'indique qu'un petit nombre des termes examinés par nous, se présentent encore comme valables pour les bromures, les alcools ou les nitriles éthyléniques.

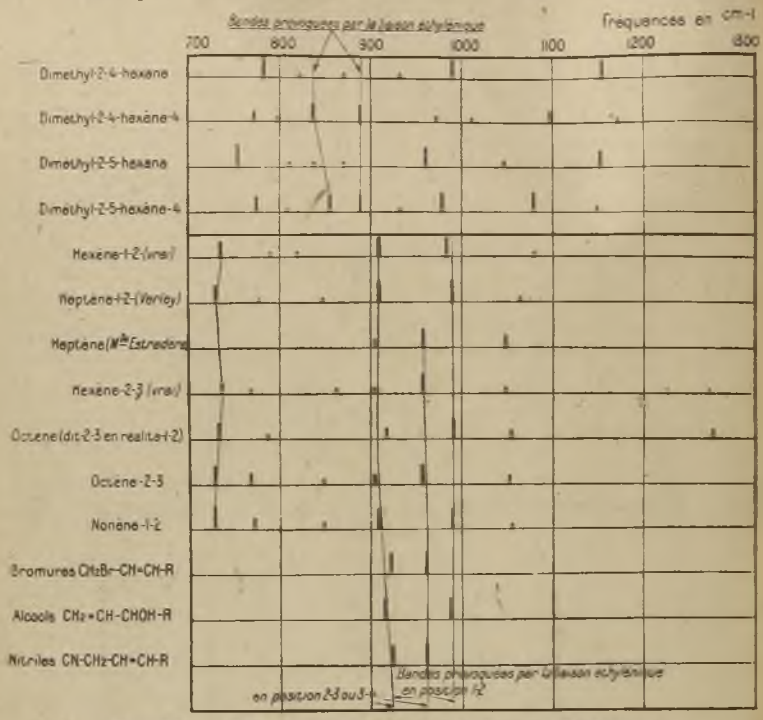


Fig. 23. — Bandes provoquées par la liaison éthylénique.

S'il s'agit maintenant de chaînes ramifiées dans lesquelles la liaison éthylénique s'attache à un atome de carbone tertiaire, dont plusieurs dizaines de représentants ont été étudiés par nous-même, les résultats se présentent comme un peu différents. La figure 24, qui représente les transmissions du diméthyl-2.5 hexène-2 et du

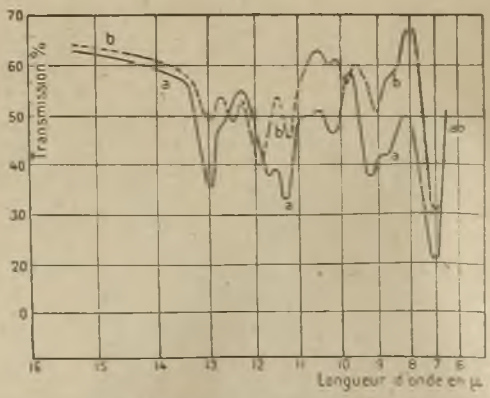


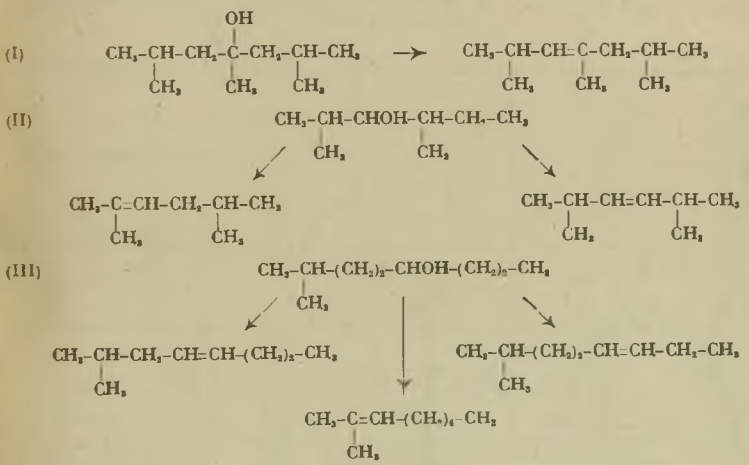
Fig. 24. — Transmission du diméthyl-2.5 hexène-2 (courbe *a*) et du diméthyl-2.4-hexène (courbe *b*) (sous 0,1 mm).

diméthyl-2.4 hexène-4, indique d'abord des différences notables entre ces isomères. Mais on constate de plus que la région, comprenant des bandes provoquées par la présence de la double liaison, ne se place plus entre 10 et 11 μ comme pour les carbures éthyléniques précédents, mais entre 11 et 12 μ. On peut donc s'assurer immédiatement, dans la figure 23, que les diméthyl-2.4 hexane et diméthyl-2.5 hexane n'offrent pas de maxima correspondants.

Nous obtenons ainsi un critérium facile à appliquer pour savoir, d'une part si la liaison éthylénique se place en bout de chaîne ou non, et d'autre part si elle se relie à un atome de carbone déjà substitué. Une application a été poursuivie, en collaboration avec M. Tuot, dans l'étude des carbures obtenus par déshydratation d'alcools secondaires ou tertiaires. Nous en rappellerons quelques exemples caractéristiques.

Avec le triméthyl-2.4.6 heptanol 4, la déshydratation conduit à un seul carbure : le triméthyl-2.4.6 heptène-3 dont le spectre possède bien les caractéristiques d'un carbure éthylénique avec la double liaison en dehors du bout de la chaîne (I). S'il s'agit du diméthyl-2.5 hexanol-3, la perte d'une molécule d'eau peut se faire de part ou d'autre de la fonction alcool, ce qui donne naissance au diméthyl-2.5 hexène-2 (correspondant à la presque totalité de la réaction), et au diméthyl-2.5 hexène-3 (qui se forme en petite quantité) (II). D'après ce que nous venons de dire, les spectres infrarouges permettent de s'assurer facilement de l'existence de ces carbures, l'un donnant l'absorption caractéristique entre 11 et 12 μ et l'autre entre 10 et 11 μ. Enfin pour le méthyl-2 octanol-5, la plus grande partie du produit de déshydratation conduit au méthyl-2 octène-4, avec très peu de méthyl-2 octène-5. Ces deux carbures présentent, entre 10 et 11 μ, les deux bandes caractéristiques d'une double liaison en dehors des extrémités de la chaîne carbonée, et se distinguent entre eux par l'intensité de l'absorption dans la région de 13 à 14 μ qui dépend, on le sait, de la longueur de la chaîne carbonée sans ramifications, ni double liaison. Mais on décèle aussi entre 11 et 12 μ, des maxima qui indiquent l'existence d'une transposition moléculaire : il y a formation d'une quantité faible, mais non négligeable de méthyl-2 octène-2 (III).

Voici les formules relatives à ces préparations :



Comme la mesure de l'absorption infrarouge s'effectue sur le produit tel qu'il se présente, on n'a pas à craindre d'isomérisation par suite d'un traitement chimique ou d'une modification dans les conditions physiques. Avec des composés aussi fragiles que ces hydrocarbures éthyléniques, notre méthode offre à ce sujet toutes les garanties nécessaires.

Carbures benzéniques.

Nous avons mesuré les spectres d'absorption infrarouges de carbures aromatiques substitués avec une chaîne aliphatique allant depuis le toluène jusqu'à l'octadécylbenzène (fig. 25). Pour le toluène et l'hexaméthyl-benzène des bandes nettes ont été obtenues par M. Parodi entre 20 et 60 μ, ce qui indique l'intérêt de cette région pour des recherches ultérieures.

Les ramifications de la chaîne se décèlent comme dans la figure 26 relative au butyl- et à l'isobutyl-benzène. Le premier comprend deux maxima entre 13 et 14,5 μ et un vers 9,8 μ, alors que le deuxième en présente trois dans la première région et deux entre 9 et 10 μ. Le radical butyl tertiaire, substitué sur le noyau benzénique,

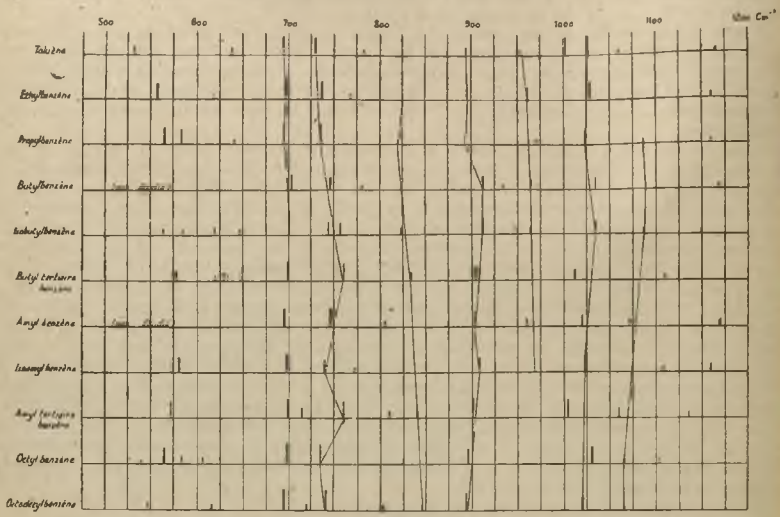


FIG. 25. — Positions et intensités des maxima d'absorption de carbures aromatiques monosubstitués.

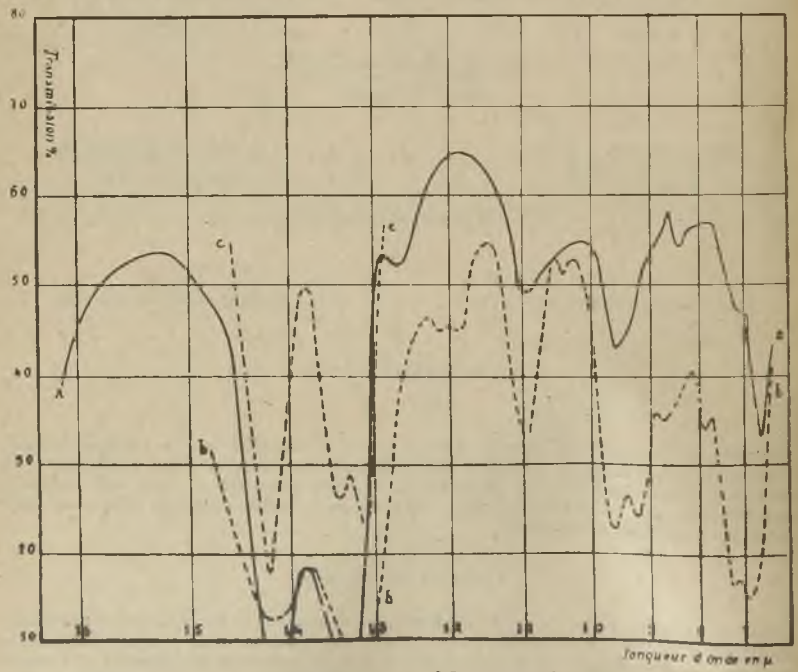


FIG. 26. — Transmission du butyl-benzène sous 0,1 mm (courbe *a*) et de l'isobutyl-benzène sous 0,1 et 0,01 mm (courbes *b* et *c*)

conduit aussi à des résultats différents de ceux de ces deux isomères (conclusions analogues pour l'amyl- et l'isoamyl-benzène, l'hexyl- et l'isohexyl-benzène, etc.). Un cas curieux se présente avec le phényl-cyclohexane, où le noyau aromatique l'emporte sur le cycle saturé, le spectre présentant les principales caractéristiques d'un carbure benzénique monosubstitué. Le spectre infrarouge peut ainsi s'utiliser dans un but analytique.

Il en est de même pour les carbures aromatiques substitués avec plusieurs groupements méthyle ou plusieurs radicaux (allant du toluène à l'hexaméthyl-benzène, ou de l'éthyl-benzène à l'hexaéthyl-benzène, par exemple, comprenant des éthyl-toluènes, butyl-toluènes, butyl-xylènes, isobutyl-xylènes, etc.), choisis pour mettre en évidence l'isomérie de position. On voit immédiatement des différences fondamentales, non seulement entre les résultats de l'éthyl-benzène et des trois xylènes (deux maxima très forts entre 13 et 14,5 μ dans le premier cas, et un seul dans le deuxième entre 12,5 et 13,5 μ dans le deuxième cas), mais des trois xylènes entre eux (fig. 27). Pour ces derniers, la bande la plus intéressante se place

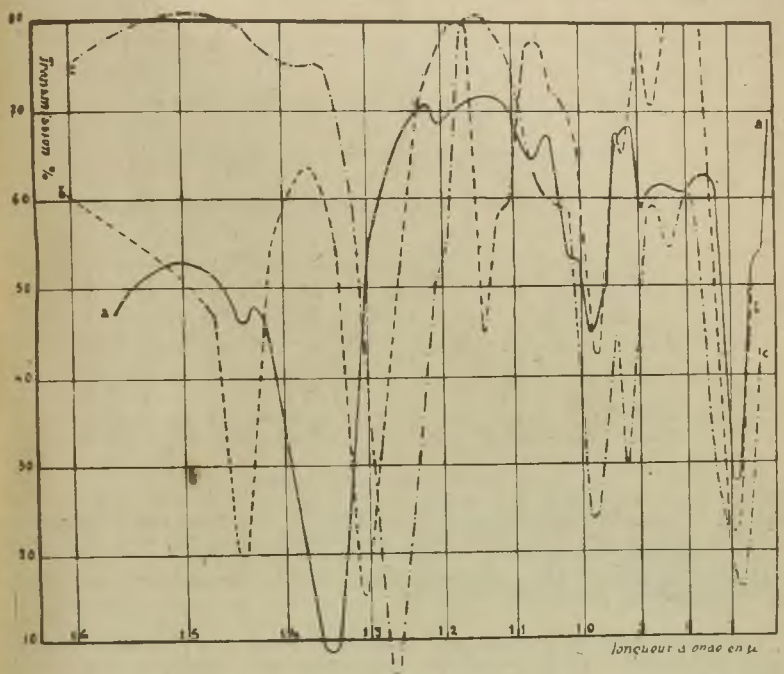


Fig. 27. — Transmission de l'ortho-xylène, sous 0,05 mm (courbe *a*), du méta-xylène sous 0,01 mm (courbe *b*). du para-xylène, sous 0,05 mm (courbe *c*).

vers 12,6 μ pour le para, vers 13 μ, pour le méta et vers 13,5 μ pour l'ortho; et le méta donne vers 14,5 μ, un maximum qui manque avec ses deux isomères. Ces caractères se présentent comme assez nets pour que l'on puisse reconnaître et probablement doser un des xylènes isomères dans un mélange des deux autres. On peut aussi comparer les résultats obtenus entre 9 et 10 μ. La figure 28 se rapporte à un ortho-xylène impur qui contenait environ 10 0/0 de méta et 1 ou 2 0/0 de para. On voit nettement dans les bandes marquées *o*, *m*, *p*, comment les attributions peuvent s'effectuer. Des conclusions pratiques se déduisent aussi de l'étude de l'infrarouge pour d'autres exemples d'isomérie de position comprenant les hydrocarbures aromatiques cités plus haut.

Il nous a été également possible de suivre les modifications dans la composition des fractions de distillation de diéthyl-, triéthyl- et tétraéthyl-benzène. Quoique ces différents hydrocarbures fussent donnés chacun comme contenant seulement des isomères de position, l'infrarouge indique, par exemple, la présence de petites quantités de triéthyl- ou de tétraéthyl-benzène dans les produits étiquetés respectivement diéthyl- et triéthyl-benzène. Nous avons montré plus haut, à propos des

fractions de distillation provenant d'essences, comment on pouvait identifier la présence de carbures aromatiques déterminés.

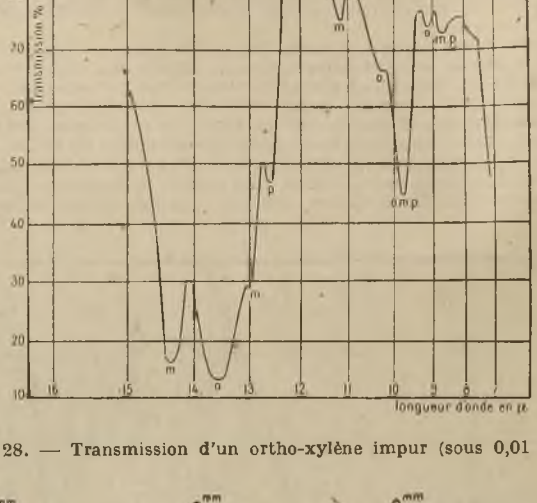


FIG. 28. — Transmission d'un ortho-xylène impur (sous 0,01 mm).

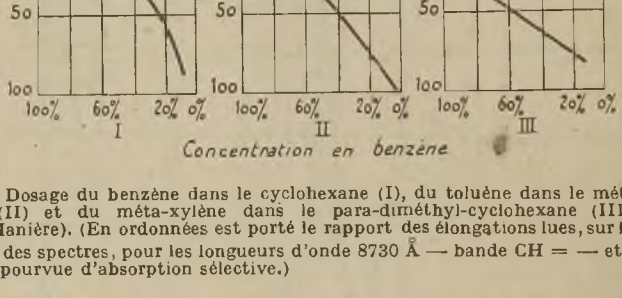


FIG. 29. — Dosage du benzène dans le cyclohexane (I), du toluène dans le méthyl-cyclohexane (II) et du méta-xylène dans le para-diméthyl-cyclohexane (III) (d'après Mlle B. Manière). (En ordonnées est porté le rapport des élongations lues, sur les enregistrements des spectres, pour les longueurs d'onde 8730 Å — bande CH = — et 8094 Å — région dépourvue d'absorption sélective.)

Pour bien mettre en évidence que d'excellents résultats s'obtiennent également dans toute autre région infrarouge, convenablement employée, nous citerons les déterminations de Mlle Manière sur les mélanges benzène-hexane, benzène-cyclohexane, toluène-hexane, toluène-méthyl-cyclohexane, méta-xylène-hexane, méta-xylène-para-diméthyl-cyclohexane. La teneur en benzène, par exemple, est définie par l'intensité de la bande 8.730 Å, attribuée au groupement CH =, que l'on détermine arbitrairement par le rapport des élongations de l'appareil récepteur à 8.730 Å et 8.094 Å (cette dernière région étant assez éloignée des bandes d'absorption des hydrocarbures pour qu'elles n'exercent pas d'influence sensible). Les résultats, donnés dans la figure 29, indiquent que les courbes relatives aux carbures aliphatiques saturés diffèrent peu de celles des carbures cyclaniques et que, par suite, le dosage des carbures benzéniques reste sensiblement indépendant du corps mélangé avec eux. Il suffira de tracer, une fois pour toutes, ces courbes, après rectification grossière du produit, pour séparer le benzène du toluène et du xylène afin d'obtenir sans difficulté, dans un temps limité (quelques minutes) et avec environ 4 cm³ de substance, un dosage des carbures aromatiques à 5 0/0 près.

Carbures cyclaniques.

L'étude des cyclopropane, cyclobutane, cyclopentane, cyclohexane, cycloheptane, cyclooctane, substitués ou non substitués, permet de mettre en évidence

comme l'on pouvait s'y attendre, des variations importantes dans les spectres d'absorption infrarouges. Pour certaines bandes seulement, on observe un déplacement régulier des maxima avec l'augmentation du nombre des atomes de carbone dans le cycle.

D'autre part, la substitution d'une seule chaîne carbonée de plus en plus longue (du méthyl-cyclohexane, à l'octodécyl-cyclohexane) nous ramène au classement d'un hydrocarbure dans sa série homologue. Les isomères de position : par exemple les quatre carbures : diméthyl-1.1, *o*, *m*, *p*, cyclohexanes se distinguent facilement entre eux par leur spectre infrarouge. Mais il apparaît un nouveau cas d'isomérie, dû à la position des atomes d'hydrogène. Ainsi il existe des isomères *cis* et *trans*. Parmi eux, nous avons étudié les diméthyl-cyclohexanes *o*, *m*, *p*, le diméthyl-1.2 cyclopentane, le méthyl-éthyl-1.2 cyclopentane, le diéthyl-1.2 cyclopentane, le méthyl-propyl-1.2 cyclopentane. Ces stéréoisomères apparaissent très difficiles à séparer, et il est fort utile de posséder des méthodes physiques pour s'assurer que le travail a été poussé à fond. Comme le montre la figure 30, les bandes fortes de

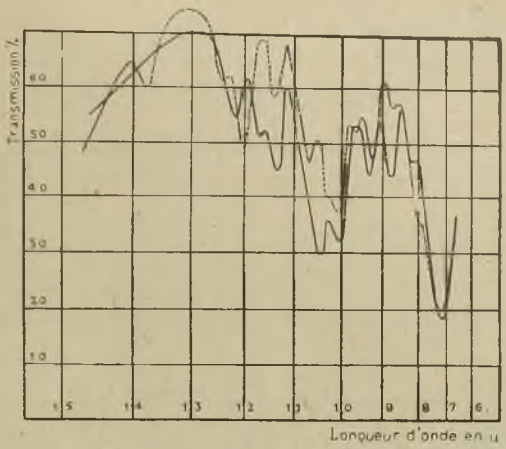


FIG. 30. — Transmission des ortho-diméthyl-cyclohexanes stéréoisomères (sous 0,25 mm) (dérivés *cis*; trait discontinu, dérivé *trans*; trait continu) (d'après J. Lecomte, L. Piaux et O. Miller).

l'isomère *cis* ne se retrouvent pas dans le *trans*, ni inversement celles du *trans* dans le *cis*, ce qui permet de distinguer ces composés très voisins. L'étude de l'effet Raman conduit d'ailleurs à renforcer ces conclusions.

Carbures à deux noyaux benzéniques.

Grâce à l'amabilité de Mme Ramart-Lucas, nous avons pu étudier des composés parfaitement purs, allant du diphényle au diphényl-octane. Ils avaient fait l'objet d'un examen dans l'ultraviolet, et c'est la comparaison de ces résultats avec ceux de l'infrarouge qui donne un intérêt particulier à cette question. Dans l'ultraviolet comme dans l'infrarouge, on observe des modifications profondes relativement à la position et à l'intensité des bandes, lorsque les deux noyaux, primitivement accolés avec le diphényle, s'écartent progressivement jusqu'au diphényl-méthane et au diphényl-éthane (fig. 31 et 32). A partir de ce moment, les deux cycles aromatiques se présentent comme à peu près indépendants, et agissent chacun pour leur compte. Dans l'ultraviolet, on observe peu de changements, quand on s'avance jusqu'au diphényl-octane, parce que les groupements CH_2 de la chaîne se présentent comme « transparents » dans la région étudiée. Au contraire, dans l'infrarouge, une fois fixées les bandes caractéristiques du noyau aromatique, qui éprouvent peu de changements en allant du diphényl-éthane du diphényl-octane, la chaine carbonée qui les sépare possède, ainsi que nous l'avons vu, des maxima d'absorption caractéristiques et variables avec sa longueur. On s'explique donc pourquoi on trouve des différences entre les spectres infrarouges des différents homologues.

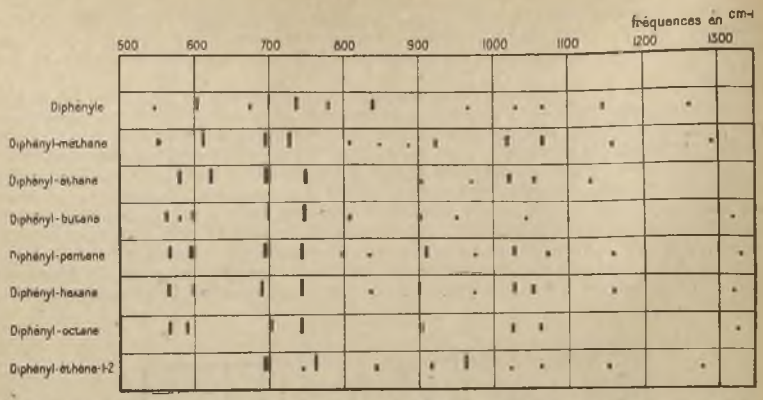


FIG. 31. — Positions et intensités des maxima d'absorption de carbures possédant deux noyaux benzéniques.

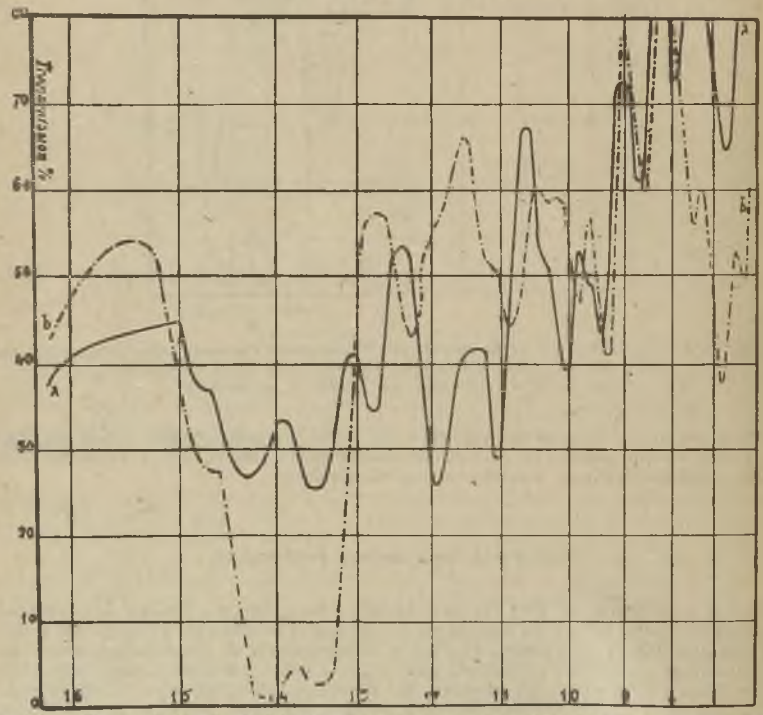


FIG. 32. — Transmission du diphényle (en solution dans le sulfure de carbone sous 0,2 mm) courbe *a*, et du diphényl-méthane (surfondu sous 0,1 mm) courbe *b*.

Carbures naphtaléniques.

L'isomérie de position donne lieu à des remarques analogues à celles que nous avons faites pour les carbures benzéniques. Distinction par leurs spectres infrarouges des α et β-méthyl-naphtalènes, des α et β-benzyl-naphtalènes, des diméthyl-naphtalènes 1.2, 2.3, 1.6, 2.6, 2.7, des dibenzyl-naphtalènes-1.4 et 1.8 (fig. 33).

La figure 8 donne immédiatement les différences pour les isomères 2.3 et 2.7, étudiés sous forme d'une mince couche solide.

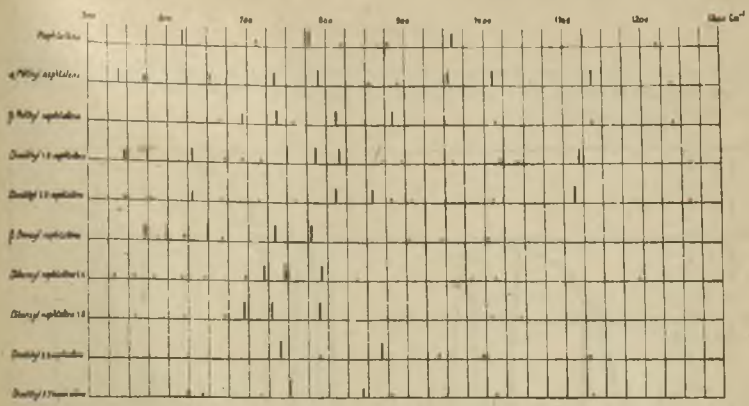


Fig. 33. — Positions et intensités des maxima d'absorption de carbures naphtaléniques mono- et disubstitués.

Comme on pouvait le prévoir, la saturation progressive des noyaux aromatiques en passant du dihydro- au tétrahydro- au décahydro-naphtalènes et à leurs dérivés se traduit par des modifications appréciables dans les spectres infrarouges de ces composés, ainsi que dans ceux de leurs dérivés substitués. Les décalines *cis* et *trans* confirment les conclusions données pour la distinction des carbures cyclaniques stéréoisomères.

Carbures anthracéniques.

On peut se demander si, avec ces composés à poids moléculaire déjà élevé, le spectre infrarouge conduira encore à de bons résultats. La réponse doit être affirmative, car à des composés voisins comme les dibutyl-9.10 et diisobutyl-9-10 anthracènes appartiennent des courbes de transmission de même allure, mais avec néanmoins des différences très nettes (fig. 34). Nos études concernent les spectres

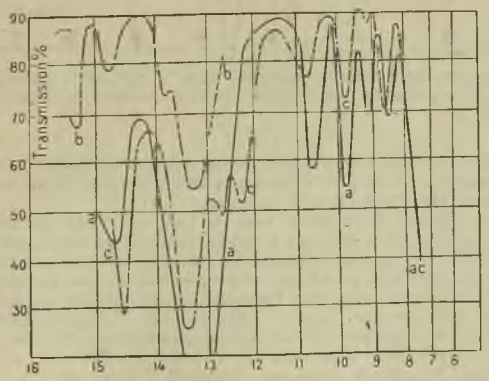


Fig. 34. — Transmission du dibutyl-9.10-anthracène (courbe *a*, solution saturée dans le sulfure de carbone sous 0,4 mm; courbe *b*, solution diluée sous 0,2 mm) et du diisobutyl-9.10-anthracène (courbe *c*, solution saturée dans le sulfure de carbone sous 0,4 mm).

de carbures anthracéniques substitués avec des groupements tels que méthyl, diéthyl, dibutyl, diisobutyl, diisoamyle. Mais le recours à l'infrarouge donne des résultats plus intéressants encore en suivant la saturation progressive des noyaux :

dihydro-, tétrahydro-, hexahydro-, octohydro-, décahydro-, perhydro-anthracène, ou en distinguant les cas d'isoméries tels que le dihydro-9.10 diisobutyl-9.10 anthracène et le dihydro-9.9 diisobutyl-10.10 anthracène ou les dibenzanthracènes 1.2 ou 2.3.

Carbures polycycliques.

Nous ne donnerons pas une liste de tous les termes étudiés. On peut s'assurer, par l'examen de la figure 35, que le phénanthrène et le rétène, quoique correspondant à des structures compliquées :

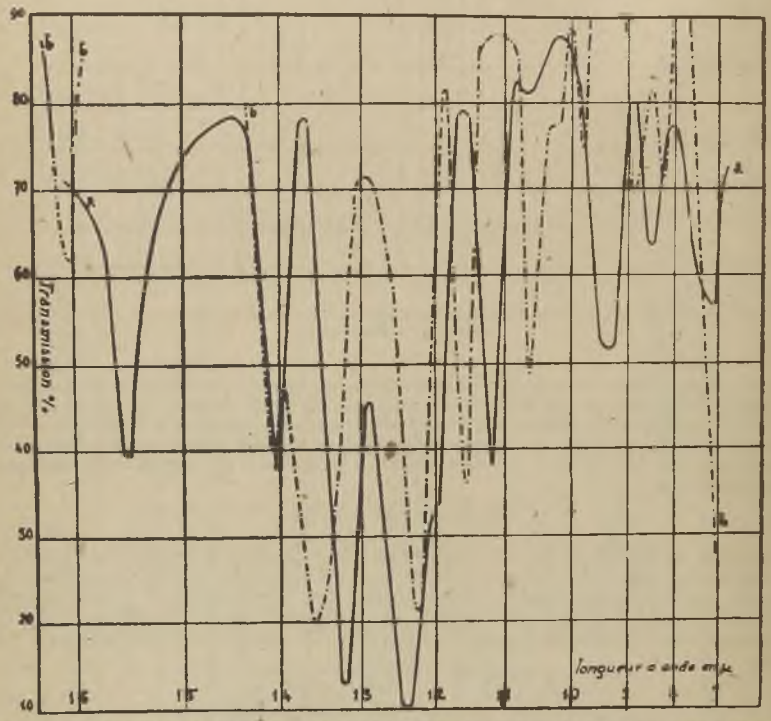


FIG. 35. — Transmission du rétène (en solution dans le sulfure de carbone sous 0,2 mm) courbe *a*, et du phénanthrène (en solution dans le sulfure de carbone sous 0,4 mm) courbe *b*.

1° Donnent des bandes infrarouges bien marquées, alors que l'on pouvait craindre qu'une multitude de petits maxima se réunissent pour donner lieu à des régions d'absorption étendues et sans structure;

2° Se laissent distinguer facilement l'un de l'autre. Donc, ici encore, l'effet des substitutions, même pour les carbures à poids moléculaire élevé, se traduit par une modification profonde du spectre. Malgré la complexité des formules, les carbures du groupe du phénanthrène présentent certaines analogies en particulier sous forme d'une très forte bande vers 740 cm^{-1} [tétrahydrophénanthrène, octohydrophénantrène, benzo-9.10-phénantrène, picène (dibenzo-1.2, 7.8-phénantrène), chrysène-(benzo-1.2 phénantrène), pyrène (benzo-4.5 phénantrène)] (fig. 36).

Des conclusions analogues résultent de l'étude du fluorène et de ses dérivés (éthylidène-fluorène, phényl-9 fluorène, benzo-2.3 fluorène) de l'indène et du méthyl-1 indène, de l'hydrindène, de l'éthylidène-1 hydrindène et du diméthyl-2.2 hydrindène.

Des spectres avec des bandes nettes s'observent aussi pour l'acénaphtène, le fluoranthène, le β-dinaphtyle et le truxène. Avec ces deux derniers, en particulier. la méthode des poudres conduit à de bons résultats.

Alors que, pour les carbures aromatiques ou cycliques, la région de 7 à 15 μ donnait, à elle seule, des résultats suffisants, lorsque les molécules deviennent

plus compliquées, il convient de prolonger les déterminations vers de plus grandes longueurs d'onde jusque vers 18 ou 20 μ et peut-être au delà, si l'on ne craint pas les difficultés d'expérimentation, qui augmentent beaucoup avec l'accroissement de la longueur d'onde.

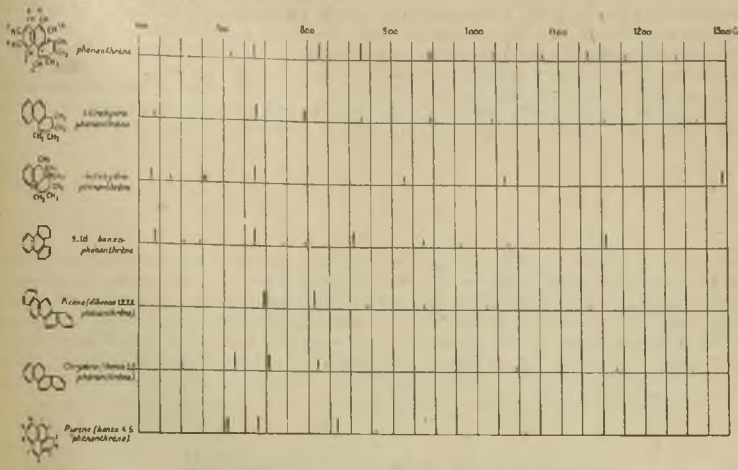


FIG. 36. — Positions et intensités des maxima d'absorption d'hydrocarbures polycycliques (groupe du phénanthrène).

Ces résultats trouvent une application dans l'étude des fractions de distillation d'huiles, obtenues au moyen d'un vide cathodique. Comme nous l'avons dit précédemment, le rendement de cette méthode de séparation reste, malgré tout, assez faible, aussi l'infrarouge se présente-t-il comme une méthode de choix, puisqu'il permet, avec quelques gouttes de substance seulement, d'obtenir des spectres qui varient suivant la fraction de distillation étudiée (fig. 37). Quand on compare ces

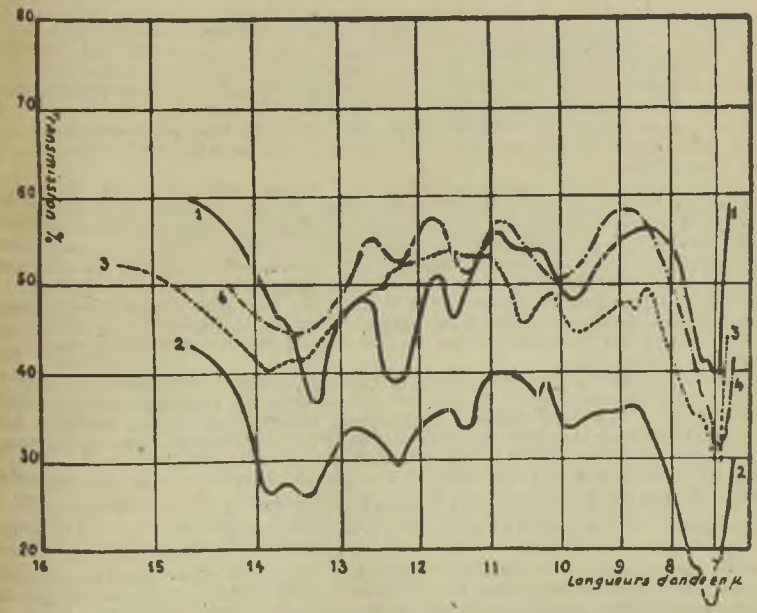


FIG. 37. — Transmission de diverses fractions de distillation d'une huile (sous 0,25 mm, courbes 1, 3, 4 et sous 0,1 mm, courbe 2).

courbes à celles qui sont données plus haut (fig. 18), on constate immédiatement des différences considérables : ce qui indique, sans aller plus loin, que les deux huiles étudiées contiennent des classes de carbures très différentes. Avec la figure 37, il reste également difficile de préciser les constituants exacts, mais, d'après l'aspect de la région de 12 à 14 μ, on peut indiquer que des carbures polycliques du type des hydro-naphtalènes ou des hydro-anthracènes existent probablement à l'exclusion presque complète des hydrocarbures à longues chaînes aliphatiques, ou des hydrocarbures aromatiques. Les proportions de ces constituants varient d'un échantillon à l'autre, ce qui se traduit par des modifications dans les courbes de transmission. On notera aussi que l'absorption diminue dans la même zone spectrale, à mesure que l'on étudie des fractions passant à des températures plus élevées (échantillons 1 à 4).

IV

Maintenant que nous sommes en possession des spectres infrarouges des hydrocarbures, nous nous proposons de les interpréter avec le minimum de développements théoriques, qui rappeleront en partie des considérations acquises en dehors de nous, mais qui correspondront aussi à des applications originales. Jusqu'ici, nous nous sommes borné à des comparaisons, que l'on peut qualifier d'empiriques, relativement à la position des maxima d'absorption, à leur intensité. Ce stade ayant été franchi, nous essaierons de dégager quelques conclusions plus générales relatives aux spectres et à la structure des hydrocarbures.

Interprétation des spectres des hydrocarbures.

On admet habituellement que, sauf pour les terres rares, les électrons ne jouent pas de rôle dans l'apparition des bandes d'absorption infrarouges. Celles-ci sont dues à des vibrations des molécules, ou à des vibrations et des rotations simultanées, ou à des rotations seules (infrarouge lointain). Lorsqu'une onde infrarouge traverse un milieu matériel, elle met en mouvement par résonnance des vibrateurs constitués par des molécules, par des groupes d'atomes dans les molécules ou par des groupements de plusieurs molécules. On ne sait pas encore s'il s'agit d'un mécanisme purement mécanique, d'un phénomène électro-magnétique, ou d'un mélange des deux. Si l'on avait à faire à un mouvement désordonné des particules vibrantes, comme dans l'agitation calorifique par exemple, les zones d'absorption s'étendraient à des domaines spectraux plus ou moins vastes, sans présenter de maxima distincts.

Pour un hydrocarbure composé de n particules vibrantes, leurs positions sont fixées par 3 n coordonnées. Si nous retranchons de ce nombre une rotation et une translation d'ensemble du système, nous arrivons à un total de 3 n-6 degrés de liberté, permettant un nombre égal de vibrations fondamentales (3 n-5 s'il s'agit de molécules linéaires).

On suppose que ces n masses vibrantes sont reliées entre elles par des forces, et exécutent des vibrations suivant les principes de la mécanique rationnelle. Il convient d'appliquer les équations du mouvement d'un système de points matériels légèrement écartés de leur position d'équilibre. Les vibrations se représentent schématiquement dans nos figures en indiquant, par de petites flèches, la direction dans laquelle se fait le déplacement de chaque vibrateur à un insttant déterminé du mouvement. Cette représentation permet ainsi de connaître approximativement la concordance ou la discordance de phase entre les oscillations des différentes particules, mais elle ne renseigne pas sur les amplitudes exécutées réellement par chacun des vibrateurs.

On peut toujours dénombrer immédiatement le nombre des vibrations fondamentales d'un hydrocarbure, et dresser un tableau les répartissant en classes définies suivant leurs caractères : symétrique, antisymétrique, ou dégénéré par rapport aux éléments de symétrie irréductibles (plan, axe, centre). Pour le benzène, par exemple, dont nous justifierons plus loin la symétrie sénaire, on considérera le plan de la molécule σ_z, l'axe sénaire C_z perpendiculaire à ce plan, pris une fois comme axe d'ordre 6 : C_6^z, une fois comme axe d'ordre 3 : C_3^z, et une fois comme axe d'ordre 2 : C_2^z, un autre axe d'ordre 2 (C_y) contenu dans le plan de la molécule σ_z, et un plan σ_y perpendiculaire à cet axe. Ce tableau servira aussi à connaître la direction du moment électrique sinusoïdal provoqué par chaque vibration propre de la molécule, à en déduire les différents caractères spécifiques de chaque vibration, dont il sera question plus loin : leur activité ou leur inactivité relativement aux spectres de diffusion et d'absorption, la concordance ou

l'alternance de ces deux phénomènes pour un mouvement moléculaire déterminé, la dépolarisation des raies Raman, etc. Nous reproduisons ce tableau, déjà souvent donné avant nous.

	C_6^z	C_3^z	C_2^z	C_y	σ_y	σ_z	Raman	Infrarouge	Nombre de vibrations fondamentales
A_{1g}	s	s	s	s	s	s	p	inact.	2
A_{1u}	s	s	s	s	as	as	v	inact.	0
A_{2g}	s	s	s	as	as	s	v	inact.	1
A_{2u}	s	s	s	as	s	as	v	M_z	1
B_{1g}	as	s	as	s	s	as	v	inact.	0
B_{1u}	as	s	as	s	as	s	v	inact.	2
B_{2g}	as	s	as	as	as	as	v	inact.	2
B_{2u}	as	s	as	as	s	s	v	inact.	2
E_g^+	e	e	s	e	e	s	dp	inact.	4
E_u^+	e	e	s	e	e	as	v	inact.	2
E_g^-	e	e	as	e	e	as	dp	inact.	1
E_u^-	e	e	as	e	e	s	v	$M_\perp$	3

(s = vibration symétrique; as = vibration antisymétrique; p = raie polarisée; dp = raie dépolarisée; e = vibration dégénérée; v = vibration interdite; M_z et $M_\perp$, directions du moment électrique induit, parallèle ou perpendiculaire à l'axe C_6^z).

A côté de ces vibrations fondamentales, qui se traduisent généralement par des bandes d'absorption les plus fortes du spectre, il existe tout une série d'*harmoniques* et de *fréquences de combinaison*. ν_i représentant les fréquences des vibrations fondamentales, les fréquences des bandes harmoniques sont données par :

$$\nu = n\,\nu_i\,(1 - n\,x)$$

où n correspond à la suite des nombres entiers et x à une petite constante. Si elle était nulle, les fréquences des harmoniques successifs seraient des multiples exacts de la fréquence fondamentale. x représente la mesure de « l'anharmonicité des vibrations ». Les intensités des harmoniques successifs décroissent rapidement, si bien que l'on en observe difficilement plus de deux ou trois.

Les fréquences de combinaison se calculent par :

$$\nu = \sum p_i \nu_i$$

où p_i représente des nombres entiers positifs et négatifs. Les fréquences de combinaison se traduisent aussi par des bandes beaucoup plus faibles que les bandes fondamentales. Certains travaux ont d'ailleurs fait un abus de ces fréquences de combinaison. Elles sont tellement nombreuses que l'on arrive à expliquer l'apparition d'une fréquence donnée à peu près quelconque. Aussi, pour présenter un intérêt, l'attribution des fréquences de combinaison, comme d'ailleurs celle des harmoniques, doit être étayée par des justifications précises (structure fine, règles de sélection, etc.).

Il faut retenir de ce préambule que, *même pour des composés relativement simples, le domaine infrarouge apparaît déjà comme possédant un nombre appréciable de vibrations propres distinctes*. C'est pourquoi, ainsi que nous l'avons dit, le recours à cette partie du spectre se présente comme si favorable, par exemple, pour des identifications d'hydrocarbures. On se rend compte également que, dans le proche infrarouge, s'accumulent, pour ainsi dire, les bandes harmoniques ou les bandes de combinaison, si bien que, toutes les fois où la dispersion des appareils ne se présentera pas comme suffisante, on mesurera une agglomération de maxima mal séparés, et les conclusions se présenteront nécessairement comme erronées.

L'interprétation des spectres infrarouges des hydrocarbures revient à identifier chaque bande d'absorption avec un mode de vibration déterminé, soit fondamental, soit harmonique ou de combinaison. Il n'existe pas de méthode permettant de résoudre ce problème ardu, dans le cas le plus général, et nous montrerons, par quelles voies détournées on essaie actuellement de l'aborder avec plus ou moins de succès.

Indiquons d'abord, qu'au cours du passage de l'onde infrarouge, la vibration des

particules fait généralement apparaître dans chaque molécule un moment électrique sinusoïdal : la vibration donne alors lieu à une bande d'absorption infrarouge. Par contre, s'il n'existe pas de variation du moment électrique au cours du mouvement vibratoire, celui-ci ne correspond à aucune bande d'absorption infrarouge. Rappelons que, dans le spectre de diffusion, les règles des élections apparaissent différentes : sera inactive toute vibration fondamentale qui laisse fixe l'ellipsoïde des réfractivités.

Par exemple, s'il s'agit d'une molécule triatomique linéaire, les particules X et Y pouvant représenter des atomes ou des groupements considérés comme ponctuels, la vibration entièrement symétrique ν_1 ne fait pas varier le moment électrique, elle se présente donc comme inactive relativement à l'absorption. Par contre, les vibrations ν_2 et ν_3 (figure 38 *a*), qui produisent des raies infrarouges intenses, n'apparaissent pas dans le spectre Raman. Prenons encore une molécule plane, composée de 4 particules. Dans le mouvement gauche, indiqué sur la figure 38 *b*, il n'existe pas de moment électrique sinusoïdal induit et, par suite, la vibration ne se manifeste pas dans le spectre d'absorption, mais seulement dans le spectre de diffusion. Lorsqu'un mode de vibration fondamental donne lieu à une variation du moment électrique, supérieure à celle que produisent les autres vibrations fondamentales, on peut en déduire que la bande infrarouge correspondant au premier mouvement se présentera comme plus intense que les autres. C'est le cas de la vibration gauche du benzène indiquée sur la figure 38 *c* d'ailleurs inactive dans le spectre Raman, qui se place vers 14,75 μ.

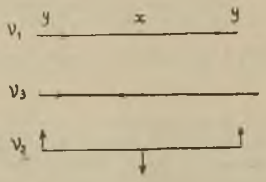


FIG. 38 *a*. — Vibrations d'un modèle moléculaire linéaire à trois masses.

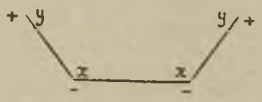


FIG. 38 *b*. — Vibration gauche d'un modèle moléculaire non linéaire à quatre masses. (intervertir les signes + et — sur l'une des moitiés de la figure)

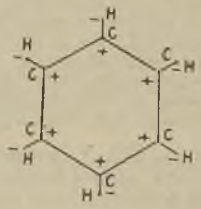


FIG. 38 *c*. — Vibration gauche du noyau benzénique.

Aussi bien que les vibrations fondamentales, dont il a été question jusqu'ici, les vibrations harmoniques ou les fréquences de combinaison sont soumises à des règles de sélection. Dans le cas des harmoniques ou des combinaisons, pour être actif en absorption ou en diffusion, il faut que le mouvement vibratoire obtenu s'identifie avec l'une des classes de vibration permises dans le phénomène considéré. Au moyen de la règle du produit symbolique, on trouvera immédiatement le résultat cherché. Le tableau, que nous avons donné pour le benzène, conduit ainsi aux prévisions suivantes :

	Classe de la vibration	C_0^z	C_3^z	C_1^z	C_y	σ_v	σ_i	
	A_{2u}	s	s	s	as	as	as	
	A_{2u}	s	s	s	as	as	as	
1° Harmonique de	A_{2u} ; 2 A_{2u}	s	s	s	s	s	s	du type A_{1g} donc : p (Raman) et inactif (infrarouge).
	A_{1u}	s	s	s	s	s	s	
	A_{2u}	s	s	s	as	s	as	
Combinaison	$A_{1u} + A_{2u}$	s	s	s	as	s	as	du type A_{2g} donc : v (Raman) et inactif (infrarouge).
	B_{1u}	as	s	as	s	as	s	
	E_g^+	e	e	s	e	e	s	
Combinaison	$B_{1u} + E_g^+$	e	e	as	e	e	s	du type E_u^- donc : v (Raman) et actif $M_\perp$ (infrarouge).

Il arrive souvent, pour des molécules à symétrie élevée, que des vibrations fondamentales, les unes permises et les autres interdites, conduisent à des combinaisons interdites en absorption (exemple : A_{1u}, interdit en infrarouge et A_{2u}, permis aussi en infrarouge) ou que, réciproquement, des vibrations fondamentales, inactives en absorption, se traduisent par des combinaisons permises (exemple : $B_{1u} + E_g^+$ toutes deux inactives en infrarouge) la même conclusion s'applique aux harmoniques (l'harmonique 2 A_{2u} est interdit en infrarouge, quoique la vibration fondamentale soit permise).

a) Pour un certain nombre de carbures à l'état de gaz ou de vapeur, chaque bande d'absorption, étudiée avec une grande dispersion, se décompose en un certain nombre de raies. Celles-ci, on le sait, sont dues à des rotations de la molécule qui se produisent en même temps que la vibration. Dans le cas d'une oscillation, au cours de laquelle le moment électrique varie parallèlement à l'axe de la molécule, la structure fine de la bande se présente comme relativement simple et se compose de raies équidistantes (en première approximation) (branches P et R), situées de part et d'autre du centre de la bande, composé lui-même, généralement, de raies très serrées (branche Q). Dans le cas de molécules linéaires, la branche Q arrive à manquer totalement. S'il s'agit, au contraire, d'une bande correspondant à une variation du moment électrique, perpendiculairement à l'axe de la molécule, elle se décompose en une succession de bandes de structure parallèle, déplacées les unes par rapport aux autres. Leurs branches Q centrales, se présenteront comme sensiblement équidistantes, tandis que leurs branches P et R se superposeront dans un enchevêtrement difficile à résoudre (fig. 39).

Lorsque l'on pos ède la structure fine d'une bande, on peut donc immédiatement indiquer à quelle sorte de mouvement vibratoire de la molécule elle appartient, et éviter des erreurs grossières d'identification. Malheureusement, en raison des difficultés expérimentales considérables, on ne connaît les structures fines que pour très peu de carbures à l'état gazeux ou de vapeur. Ces molécules correspondant à des moments d'inertie généralement considérables, il en résulte des structures fines très serrées, et, par suite, très difficiles à résoudre. Pour les termes liquides ou solides, l'augmentation de la dispersion n'a pas conduit, jusqu'à présent, à la mise en évidence d'une structure fine. Par suite, cette méthode ne donne, avec les hydrocarbures, que des résultats fort limités.

b) Si l'on connaît les fréquences des raies Raman, elles rendent les plus grands services pour interpréter les spectres infrarouges. On ne saurait trop recommander de mesurer simultanément les spectres d'absorption ou de diffusion des hydrocarbures. En raison des règles de sélection que nous avons indiquées pour ces deux phénomènes, plus la molécule possédera d'éléments de symétrie, et plus il existera de probabilités pour que les fréquences Raman ne se retrouvent pas en absorption et inversement, pour que les raies Raman ne correspondent pas à des bandes infrarouges. De cette concordance ou de cette alternance, on peut arriver à des identifications des fréquences observées avec des modes de vibration.

Prenons l'exemple simple du méthane. Par suite de la symétrie tétraédrale régulière de la molécule, au lieu des 9 vibrations que l'on prévoit pour un modèle à 5 masses vibrantes, seulement 4 d'entre elles seront distinctes. Elles se décomposent en une vibration simple ν_1, et une vibration double dégénérée δ_{12} (toutes deux actives seulement dans la diffusion) et deux vibrations triples dégénérées δ_{34} et

ν_{234} (fig. 40) donnant, à la fois, chacune une raie Raman et une bande infrarouge. En tout, on prévoit seulement deux vibrations fondamentales actives dans l'absorption, qui se traduisent par les bandes de 3,3 et de 7,7 μ, les plus intenses du spectre. Comme les fréquences des vibrations de déformation sont toujours plus basses que celles des vibrations de valence, ν_{234} se place vers 3,3 μ et δ_{345} vers 7,7 μ.

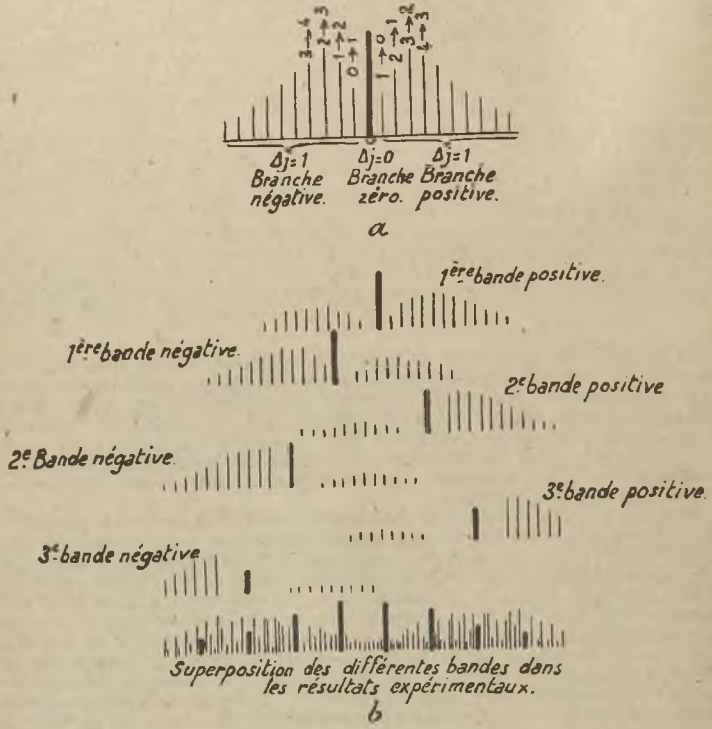


FIG. 39. — Schéma d'une bande « parallèle » *a* et d'une bande « perpendiculaire » *b*.

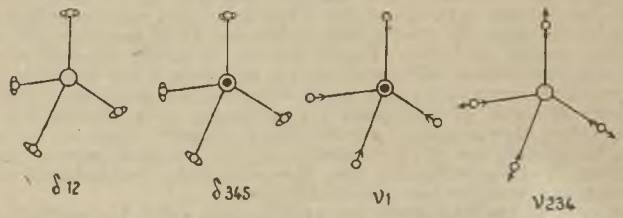


FIG. 40. — Modes de vibration d'une molécule tétraédrale régulière à cinq masses vibrantes (méthane).

Pour le benzène, la molécule est supposée plane avec un axe sénaire perpendiculaire à son plan : symétrie D_{6h}. Dans ces conditions, on trouve qu'aucune vibration active dans l'absorption ne doit donner de raies Raman, et inversement qu'aucune fréquence Raman n'apparaîtra dans l'infrarouge. Sur les 30 vibrations du modèle à 12 masses du benzène, 20 seulement se présentent comme distinctes, (10 étant doubles dégénérées). Elles se décomposent en 7 vibrations, actives dans la diffusion, 4 actives dans l'absorption et 9 interdites dans les deux phénomènes. La présence de l'axe sénaire a pour effet de donner un spectre pauvre en fréquences, relativement au nombre déjà élevé des masses vibrantes.

Dans tous les cas où la molécule possède un centre de symétrie, il y aura alternance entre la diffusion et l'absorption : les vibrations symétriques par rapport au centre donneront seulement des raies Raman et les vibrations antisymétriques par rapport au centre uniquement des bandes infrarouges. Par exemple, l'acétylène C_2H_2 pour lequel on prévoit 5 modes de vibration distincts, dont deux doubles dégénérés (4 particules vibrantes, 3 $n - 5 = 7$), possède deux vibrations fondamentales actives dans l'absorption (ω_3 et ω_5) et 3 actives dans la diffusion (ω_1, ω_2 et ω_4) (fig. 41). Il en est de même de l'acétylène lourd C_2D_2, mais si l'on passe à l'acéty-

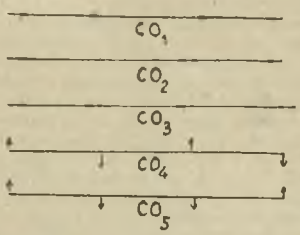


Fig. — 41. — Modes de vibration d'un modèle moléculaire à quatre masses (type acétylène).

lène demi-lourd C_2HD, tous les modes de vibration apparaissent à la fois dans le Raman et dans l'infrarouge. Pour C_2HD, les bandes infrarouges attribuables aux oscillations ω_1, ω_3, ω_4 auront des fréquences intermédiaires entre les fréquences Raman ω_1, ω_2, ω_4, correspondant à C_2H_2 et C_2D_2.

Le naphtalène et l'anthracène possèdent un centre de symétrie : on s'explique ainsi qu'aucune bande infrarouge ne se retrouve dans le spectre Raman. Au contraire, avec le phénanthrène, isomère de l'anthracène, cet élément de symétrie a disparu et les interdictions concernant l'activité des vibrations dans l'absorption et dans la diffusion se trouvent levées.

Dans beaucoup de cas, quoique n'étant pas interdites dans la diffusion ou dans l'absorption, certaines vibrations produisent un trop faible mouvement de l'éllipsoïde des réfractivités ou une trop petite variation du moment électrique pour donner naissance à une raie Raman ou à une bande infrarouge. Ainsi le toluène ne conserve plus qu'un axe de symétrie binaire, situé dans un plan (symétrie C_{2v}), de sorte qu'à l'exception de quelques mouvements gauches, toutes les vibrations se présentent comme capables de donner naissance *à la fois* à une raie Raman et à une bande infrarouge; mais en raison de ce que nous venons de dire, ces spectres possèdent parfois une alternance que l'on peut qualifier de fortuite, et qui n'entre pas en ligne de compte pour l'établissement des éléments de symétrie. Il faut conclure de ce qui précède, que, *uniquement l'étude simultanée de l'absorption et de la diffusion peut donner une physionomie complète du spectre moléculaire.*

c) La connaissance de la dépolarisation des raies Raman permet immédiatement de choisir entre plusieurs hypothèses possibles. Ainsi, dans le groupement CH_2, considéré en première approximation comme un modèle vibratoire angulaire à trois masses, deux vibrations de valence ν_1 et ν_3 (fig. 42) se placent vers 2.945 et

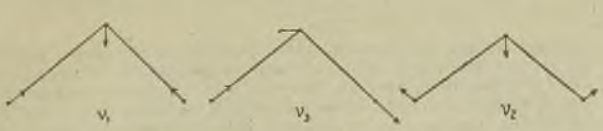


Fig. 42. — Modes de vibration d'un modèle moléculaire angulaire à trois masses CH_2

2.850 cm^{-1}. La première correspond à une raie Raman dépolarisée et la deuxième à une raie Raman polarisée. La bande infrarouge vers 2.945 cm^{-1} se rapportera donc, nécessairement, à la vibration antisymétrique et la bande infrarouge vers 2.850 cm^{-1} à la vibration symétrique.

Pour les carbures éthyléniques, certaines bandes entre 10 et 11 μ ou entre 11 et 12 μ, que nous avons indiquées comme provoquées par la présence de la liaison éthylénique dans la molécule, correspondent à des raies Raman dépolarisées, ce qui est un indice de vibrations gauches des atomes d'hydrogène par rapport au plan de la molécule. On conçoit, dès lors, que ces vibrations soient peu influencées par le reste de la molécule, et, en particulier, par l'allongement de la chaîne carbonée.

Dans le cas du méthane, une seule des vibrations donne une raie Raman pola-

risée (ν_1) les trois autres correspondent à des raies Raman dépolarisées, ce qui permet d'obtenir immédiatement, d'une autre manière, l'identification des bandes infrarouge observées avec des modes de la vibration de molécule.

d) Nous supposerons maintenant que nous avons à faire au spectre infrarouge d'un hydrocarbure, pour lequel nous ne connaissons ni la structure fine des bandes, ni la dépolarisation des raies Raman, ni même le spectre Raman. C'est malheureusement un cas qui se présente souvent, aussi est-il intéressant de montrer ce que l'on peut néanmoins obtenir comme interprétation du spectre d'absorption.

Nous utiliserons une méthode comparative, qui existait bien avant nos recherches et que beaucoup d'auteurs emploient continuellement pour l'interprétation des spectres de diffusion. Notre seul mérite a consisté à en faire, depuis pas mal d'années, une application des plus suivies au spectre infrarouge. On compare entre eux, les résultats obtenus pour des composés présentant le même squelette carboné R, sur lequel viennent se greffer différents substituants X, que l'on considère en première approximation comme ponctuels. La formule générale R–X fait passer de l'amine à l'alcool, au carbure, au nitrile, au mercaptan, au chlorure, au séléniure, au nitrocorps, au bromure et à l'iodure, suivant que l'on prend X = NH_2, OH, CH_3, CN, Cl, SH, SeH, NO_2, Br, I. Du point de vue chimique, une telle classification ne présente pas de sens, mais elle conduit à d'excellents résultats, si l'on se place au point de vue des vibrations, où, comme nous l'avons dit, on se borne à appliquer les équations de la mécanique rationnelle. Un des avantages de cette analyse provient de ce que l'hydrocarbure ne se présente plus comme un échantillon isolé, mais que son spectre se rattache alors à ceux d'autres composés.

Ainsi le pentane (*n*) s'inscrit parmi les dérivés butyle (*n*), C_4H_9X, pour X = CH_3. On constate que certaines bandes d'absorption se déplacent notablement lorsque le substituant X varie, tandis que d'autres ne se modifient que peu en position (fig. 43). Si les maxima du carbure n'appartiennent pas aux régularités spectrales

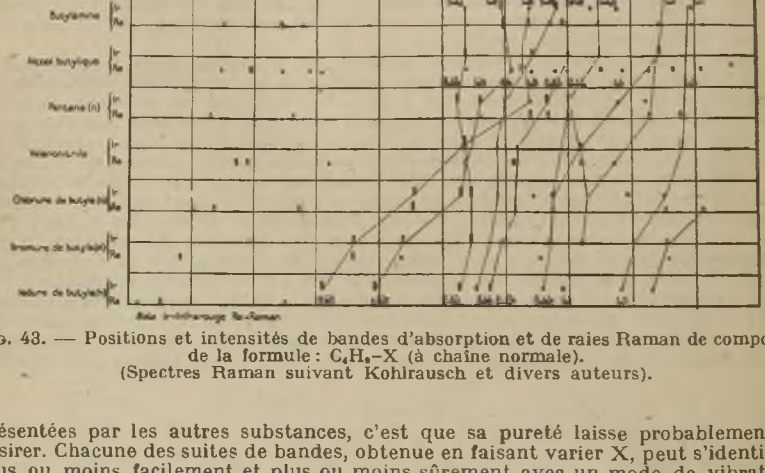


Fig. 43. — Positions et intensités de bandes d'absorption et de raies Raman de composés de la formule : C_4H_9–X (à chaîne normale).
(Spectres Raman suivant Kohlrausch et divers auteurs).

présentées par les autres substances, c'est que sa pureté laisse probablement à désirer. Chacune des suites de bandes, obtenue en faisant varier X, peut s'identifier plus ou moins facilement et plus ou moins sûrement avec un mode de vibration défini. Si l'augmentation du poids du substituant X entraîne des variations notables dans la position des maxima, on en déduira que, pour pour la vibration correspondante, le substituant X joue un rôle de premier plan.

De cette manière, on peut réduire la proportion d'arbitraire qui entre en jeu dans cette identification des vibrations, dès que l'on s'éloigne des carbures les plus simples, c'est-à-dire dès que le nombre des particules augmente. Une bonne vérification consiste à incorporer l'hydrocarbure dans le plus grand nombre de tableaux analogues à celui que nous avons donné. On arrive ainsi à comparer le pentane, non seulement aux dérivés C_4H_9-X, mais encore de formule générale X-$(CH_2)_9$-X, dans lesquels on prendra X = CH_3 pour les deux substituants identiques (fig. 44). Naturellement la possibilité de ces recoupements augmente avec le degré de ramification de la chaîne et le nombre des atomes de carbone de l'hydrocarbure.

S'il s'agit de dérivés aromatiques monosubstitués, la méthode reste la même. Ainsi, l'éthyl-benzène se rattache aux composés de formule générale C_6H_5-CH_2-X (tableau, fig. 45). Certaines suites de bandes possèdent une fréquence à peu près constante, quand on modifie le substituant X : elles indiquent que, dans le mou-

vement vibratoire considéré, le noyau benzénique joue un rôle essentiel. Au contraire, les deux suites marquées ω_4 et ω_5 (19 ab) se montrent très sensibles à la variation

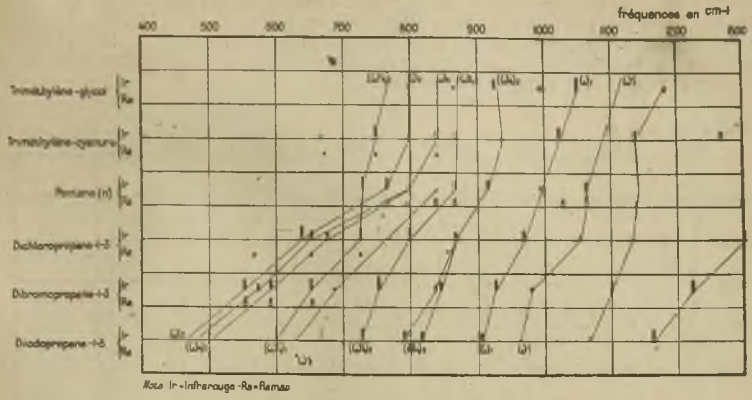


FIG. 44. — Positions et intensités de bandes d'absorption et de raies Raman de composés de formule $X-CH_2-CH_2-CH_2-X$.
(Spectres Raman suivant Kohlrausch et divers auteurs.)

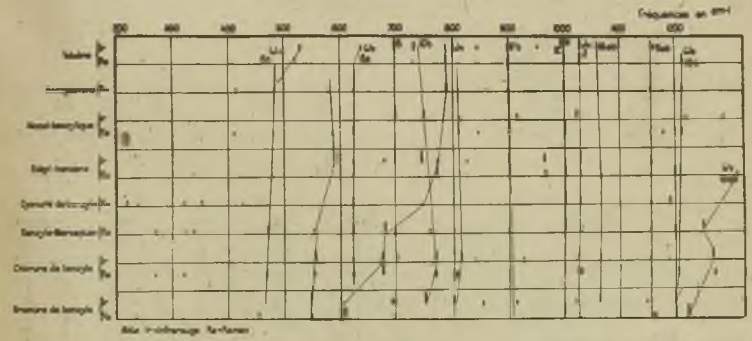


FIG. 45. — Positions et intensités de bandes d'absorption infrarouges et de raies Raman de composés de la formule $C_6H_5-CH_2-X$
(Spectres Raman suivant Kohlrausch et divers auteurs).

de poids du substituant, qui prend une part prépondérante à l'oscillation correspondante.

Pour les dérivés aromatiques disubstitués par exemple, il faut établir un tableau à double entrée. Les xylènes, dès lors, se rattachent aux composés $C_6H_4<^{CH_3}_{X}$ (dans les trois positions *o*, *m*, *p*) suivant le tableau de la figure 46. Mais, pour obtenir plus de certitude dans les identifications, on devra examiner aussi les substances autres que les hydrocarbures, répondant par exemple aux formules $C_6H_4<^{Cl}_{X}$ $C_6H_4<^{NO_2}_{X}$ etc. dans chaque position (*o*, *m*, *p*). Il faut, en effet, que les modes de vibration soient en harmonie ,quant à la position et à l'intensité des bandes correspondantes, avec ce que l'on trouve pour les hydrocarbures, ce qui fournit une excellente vérification.

Le tableau figure 47 donne un exemple d'application à quelques dérivés tétrasubstitués 1.2.4.5. Le tétraméthyl-benzène se rattache ainsi aux autres composés. Lorsque les deux groupements méthyle sont remplacés par des substituants plus lourds, on observe un déplacement important de plusieurs maxima d'absorption. Par contre, ceux-ci n'éprouvent que des variations de fréquence faible, lorsque l'on parcourt la succession des corps présentant comme substituants un seul groupement méthyle et des radicaux lourds, ou seulement des radicaux lourds. Cet exemple

est intéressant parce que pour des dérivés tétrasubstitués 1.2.4.5, où les 4 substituants sont pareils, la molécule présente un centre de symétrie, de sorte qu'il existe une alternance entre le Raman et l'infrarouge. Lorsque les 4 substituants deviennent différents, quoique n'étant plus interdits, certains modes de vibration se traduisent par des bandes infrarouges ou des raies Raman trop faibles pour se laisser déceler, ce qui indique la nécessité d'étudier *à la fois* l'absorption et la diffusion pour obtenir une vue complète du spectre moléculaire.

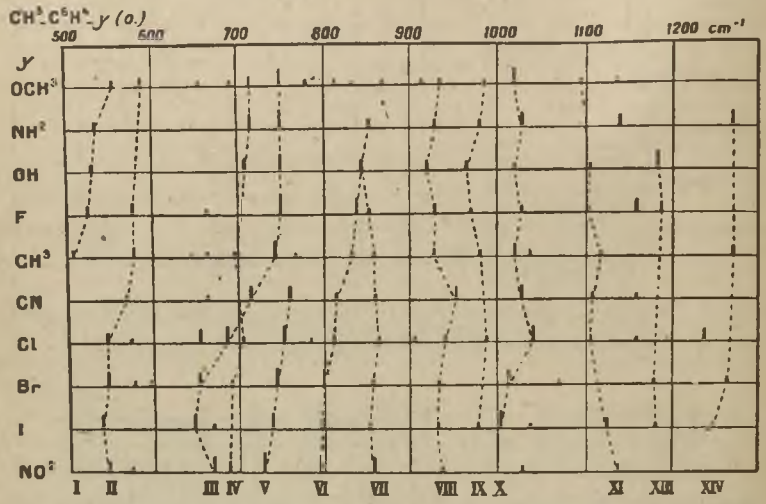


FIG. 46. — Positions et intensités des maxima d'absorption de composés de formule : $C_6H_4<^{CH_3\ (1)}_{Y\ (2)}$

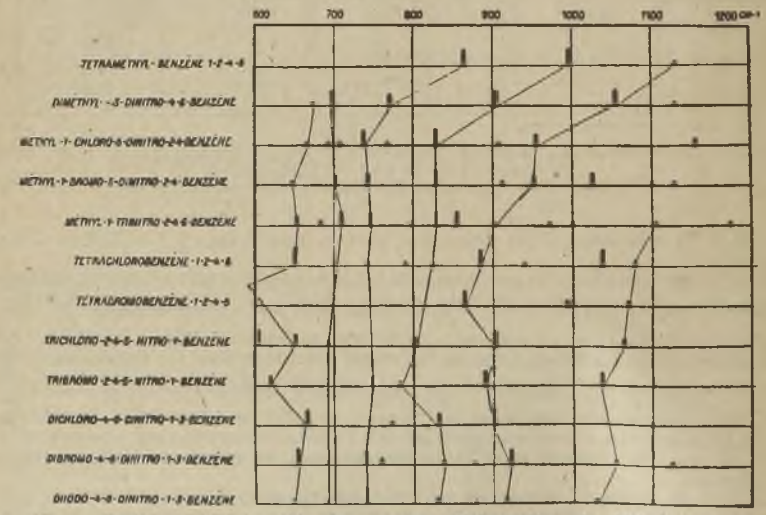


FIG. 47. — Positions et intensités des maxima d'absorption de dérivés benzéniques tétrasubstitués 1.2.4.5.

Suivant la figure 48, relative aux dérivés α-monosubstitués du naphtalène, le noyau exerce une influence prépondérante sur presque toutes les vibrations, car les fréquences des bandes dépendent peu du substituant.

Cette méthode, qui consiste à comparer des spectres des carbures avec ceux d'autres substances, donne ainsi d'excellents résultats dans des cas où tous les autres essais d'interprétation restent vains. On remarquera qu'il suffit, dans l'un

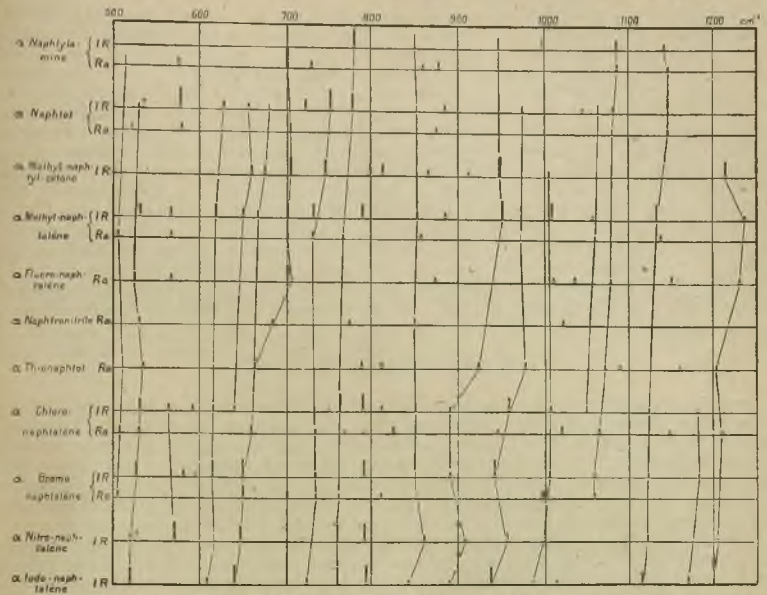


Fig. 48. — Positions et intensités des maxima d'absorption et des raies Raman de dérivés α-monosubstitués du naphtalène (Spectres Raman d'après divers auteurs).

des tableaux, de connaître avec exactitude les attributions des vibrations, relativement à l'une quelconque des substances, pour que celles de toutes les autres se trouvent également déterminées. Cette remarque est très intéressante, car, par exemple, la structure fine des bandes infrarouges ou la dépolarisation des raies Raman, obtenues pour un seul des dérivés du tableau pourront servir directement à l'interprétation des spectres de tous les autres, et en particulier à l'analyse du

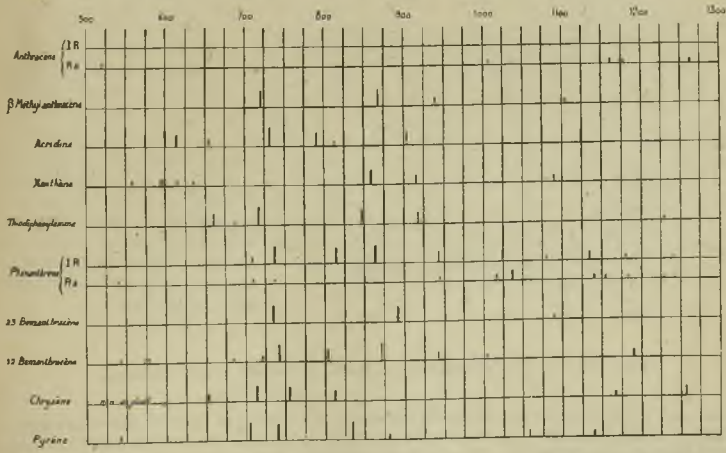


Fig. 49. — Positions et intensités des maxima d'absorption de divers hydrocarbures et de composés hétérocycliques (spectre Raman de l'anthracène et du phénanthrène, suivant Bonino et ses élèves).

spectre d'un hydrocarbure. L'inconvénient sérieux de cette manière de procéder provient de ce qu'elle exige un matériel expérimental considérable. Bien souvent, les physiciens ne possèdent pas les termes de comparaison nécessaires, et se trouvent ainsi arrêtés dans leurs interprétations.

Principalement pour les hydrocarbures polycycliques, les dérivés présentant les substitutions nécessaires à la formation de ces tableaux représentent souvent des corps très rares et difficiles à se procurer. Un essai d'analyse, encore plus grossier que celui qui précède, consiste à s'adresser aux isostères. On comparera ainsi le spectre de l'indène à ceux de l'indol, de la coumarone et du thionaphtène, ou le spectre de l'anthracène à ceux de l'acridine, du xanthène et de la thiodiphénylamine (fig. 49). Cette approximation donne parfois des déplacements intéressants de bandes, mais doit appeler de prudentes réserves, car le remplacement d'un atome de carbone par un atome d'azote, d'oxygène ou de soufre, par exemple, non seulement peut changer la symétrie de la molécule et faire apparaître de nouvelles bandes infrarouges — qui correspondraient à des vibrations interdites dans le cas de l'hydrocarbure (ainsi qu'on le prévoit en passant de l'anthracène aux autres dérivés hétérocycliques pris comme points de comparaison), — mais encore introduit de nouvelles forces de liaisons. Dès lors, les déplacements observés pour les bandes ne peuvent plus s'interpréter uniquement en fonction du changement des masses des groupements ou des atomes, ce qui rend les conclusions beaucoup moins sûres.

Structure des hydrocarbures.

Jusqu'à présent, nous nous sommes occupés de l'identification des hydrocarbures, d'après leur formule chimique, plus que de la manière dont les atomes se trouvaient répartis dans l'espace. Nous allons, dans cette dernière partie, indiquer sommairement comment les spectres moléculaires peuvent conduire à un choix entre plusieurs structures possibles. Soulignons, sans plus tarder, que beaucoup d'auteurs se sont occupés de cette question, et que nos exemples ne se rapportent que, dans une mesure limitée, aux travaux du Laboratoire des Recherches physiques.

Pour le *méthane*, les quatre atomes d'hydrogène se trouvent répartis aux sommets d'un tétraèdre régulier, qui porte en son centre l'atome de carbone. Avec l'*éthane*, deux configurations apparaissent possibles : les deux groupements CH_3 se trouvent disposés de manière à ce que les atomes d'hydrogène de l'un apparaissent en regard des atomes d'hydrogène de l'autre, ou bien l'un des groupements est tourné de 60° par rapport à l'autre, et les atomes d'hydrogène de l'un tombent dans l'intervalle qui sépare les atomes d'hydrogène de l'autre. Suivant la présentation schématique de la figure 50 *a*, dans le premier cas, la droite qui joint les atomes de carbone

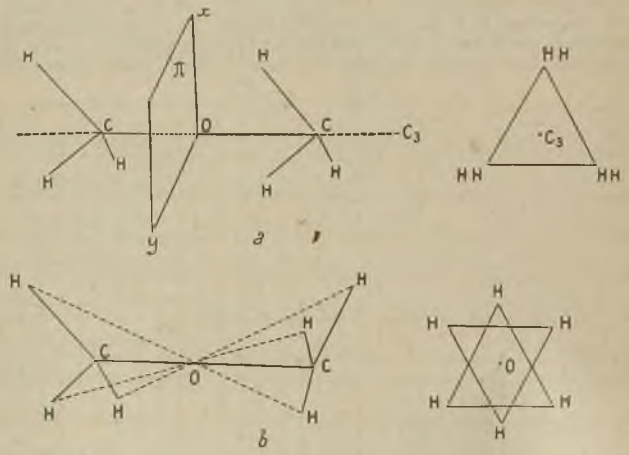


FIG. 50. — Configurations spatiales possibles pour l'éthane.

joue le rôle d'un axe de symétrie ternaire C_3 et le plan π (formé par deux axes de symétrie d'ordre 2, ox et oy), perpendiculaire à l'axe C-C en son milieu O constitue l'autre élément de symétrie principale (symétrie D_{3h}). En projection horizontale, la molécule se présente sous forme d'un triangle équilatéral. Dans la deuxième hypothèse moléculaire possible (fig. 50 *b*), la projection horizontale est un hexagone.

Il existe alors un centre de symétrie O, équidistant des deux atomes de carbone et, trois plans de symétrie σ_x, σ_y, σ_z, passant par cet axe (symétrie D_{3d}). Avec les deux symétries D_{3h} ou D_{3d}, la plupart des modes de vibration sont actifs seulement dans l'absorption *ou* dans la diffusion; néanmoins, dans le premier cas, six vibrations dégénérées, peuvent donner naissance à la fois à des bandes d'absorption ou à des raies Raman, alors que ce nombre est réduit à trois dans la deuxième alternative. Suivant différents auteurs, Bartholomé et Karweil en particulier, la première représentation (symétrie D_{3h}) semble la plus conforme aux résultats des spectres moléculaires. Tout se passe donc comme s'il existait une position privilégiée des deux groupements CH_3 l'un par rapport à l'autre.

Pour les carbures saturés aliphatiques homologues, on fait, en première approximation, abstraction des atomes d'hydrogène, en considérant comme des masses ponctuelles les atomes de carbone avec les atomes d'hydrogène qui leur sont reliés. Dans la représentation habituelle, la chaîne carbonée forme une sorte de zigzag contenu dans un plan. S'il s'agit d'un carbure à nombre impair d'atomes de carbone, il existe alors un axe binaire xy, compris dans le plan de la molécule (fig. 51 *a*)' La symétrie C_{2v}, qui correspond à cette figure, prévoit la concordance de toutes les raies Raman et des bandes infrarouges, sauf pour quelques vibrations gauches inactives dans l'absorption. Avec un carbure possédant un nombre pair d'atomes de carbone, les conclusions se présentent comme différentes. Il apparaît, en effet un centre de symétrie, ou si l'on préfère, un axe binaire C_2, perpendiculaire au plan de la molécule (symétrie C_{2h}) (fig. 51 *b*). Dans ces conditions, aucune fréquence

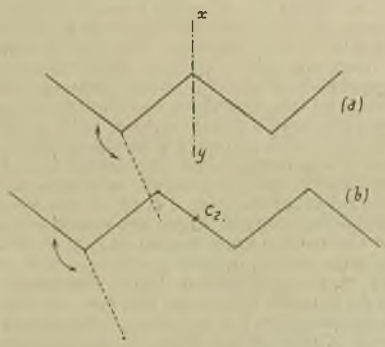


Fig. 51. — Configuration des chaînes carbonées d'hydrocarbures non ramifiés à nombre impair ou pair d'atomes de carbone.

Raman ne doit apparaître en absorption. Or, nous avons pu constater, avec d'autres auteurs, qu'on rencontre cependant des concordances de fréquences entre les deux phénomènes, trop nombreuses pour être qualifiées de fortuites. La seule explication possible consiste à admettre, qu'à côté de la structure régulière précédente en zigzag, et qui conduit à l'alternance observée, il existe une autre forme moléculaire, dans laquelle la symétrie moindre permet que des vibrations soient actives à la fois en absorption et en diffusion. Ce résultat se retrouve d'ailleurs avec les autres fonctions : amines, alcools..... bromures et iodures, et se traduit par le fait que les tableaux qui résument les spectres moléculaires de composés répondant à la formule R-X, présentent plus de fréquences fondamentales qu'on ne serait en droit d'en attendre d'après le nombre des particules vibrantes. On imagine dès lors l'existence d'une deuxième forme moléculaire, qui pourrait, par exemple, se déduire de l'autre en faisant subir une rotation à l'une des extrémités de la chaîne carbonée. Cette représentation est suggérée par l'étude des formes moléculaires du butane (*n*) qui peuvent être « en chaise ou en cuvette » (fig. 52 *a*). Bien entendu, pour des

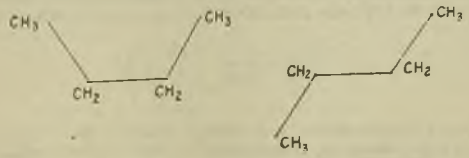


Fig. 52 *a*. — Configurations possibles pour un modèle moléculaire non linéaire à quatre masses (type butane *n*).

carbures comme l'isobutane (fig. 52 *b*), on n'arrive qu'à une seule forme moléculaire, de sorte que le spectre offre environ la moitié moins de fréquences fondamentales que pour le butane (*n*). Jusqu'ici, d'ailleurs, il n'a pas été possible, comme on le sait, de séparer ces différents constituants prévus pour les carbures d'après l'analyse des spectres infrarouge et Raman.

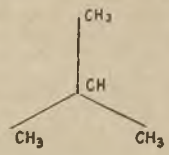
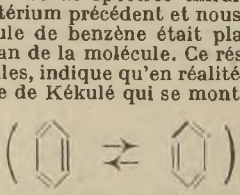


FIG. 52 *b*. — Seule configuration possible pour un modèle moléculaire en Y à quatre masses (type isobutane).

Des considérations analogues conduisent à admettre la présence de plusieurs formes moléculaires pour d'autres hydrocarbures aliphatiques (éthyléniques par exemple). On constate d'ailleurs, dans tous les cas, que malgré l'allongement de la chaîne carbonée, le nombre des formes moléculaires, qu'il convient de retenir pour obtenir une interprétation correcte du spectre observé, reste néanmoins généralement fixé à 2 (ou exceptionnellement 3). Il ne se montre aucunement utile d'imaginer une variété de structures moléculaires croissant avec le nombre des atomes de carbone. Il est vraisemblable d'ailleurs que, suivant la température, la pression, la dilution, etc., ces deux (ou trois) formes moléculaires des hydrocarbures en équilibre se transforment les unes dans les autres. Au cours du fonctionnement d'un moteur, les hydrocarbures se trouvent dans des conditions physiques extrêmement différentes de celles qui existent à l'état normal. et, à notre avis, les proportions relatives des différentes formes se trouvent probablement complètement modifiées, par rapport à ce qui existe à la température ambiante. Ainsi, pour classer un hydrocarbure suivant les possibilités de compression sans détonation qu'il offre, ou une huile suivant son pouvoir de lubréfaction, il faudrait tenir compte de leur structure moléculaire la plus probable, non pas dans les conditions ordinaires, mais dans celles auxquelles ils se trouvent soumis pendant le cycle de l'explosion.

A plusieurs reprises, nous avons indiqué que la symétrie sénaire (D_{6h}) paraissait la plus probable pour le noyau benzénique. Cette conclusion, à vrai dire, se déduit difficilement de l'étude du benzène lui-même. En effet, on observe, contrairement aux prévisions, des concordances entre les spectres d'absorption et de diffusion. Elles peuvent s'attribuer, soit à une déformation de la molécule du benzène à l'état liquide, soit aussi comme de récentes recherches poursuivies à la Sorbonne semblent le montrer, à l'existence de molécules de benzène formées de cinq atomes de carbone avec une masse atomique 12, et d'un atome de carbone avec une masse atomique 13 (dans ces conditions, l'axe sénaire se trouve remplacé par un axe binaire, contenu dans le plan de la molécule, ce qui rend actives, simultanément dans l'absorption et la diffusion, presque toutes les vibrations moléculaires). Il reste possible, d'ailleurs que les deux explications soient à considérer simultanément.

Ainsi que l'ont fait observer de nombreux auteurs, principalement Kohlrausch et ses élèves, avec la représentation de Kékulé (symétrie D_{3h}), on devrait observer une concordance entre les fréquences des raies Raman et des bandes infrarouges dans le cas des dérivés disubstitués para (exemple para-xylène) et tétrasubstitués-1.2.4.5 (tétraméthylbenzène par exemple) ce qui se montre contraire aux résultats expérimentaux. Les dérivés trisubstitués-1.3.5 (mésitylène par exemple) donnent lieu à une alternance entre les deux phénomènes, quelle que soit la symétrie adoptée (D_{3h} ou D_{6h}). Plusieurs centaines de spectres infrarouges, pour la plupart non publiés, ont été soumis au critérium précédent et nous amènent à conclure que tout se passe comme si la molécule de benzène était plane avec un axe de symétrie sénaire perpendiculaire au plan de la molécule. Ce résultat qui apparaît en contradiction avec les idées habituelles, indique qu'en réalité il doit exister une résonnance entre deux structures du type de Kékulé qui se montrent indiscernables.



Parmi les carbures cyclaniques, on admet généralement que le cyclobutane le cyclopentane et leurs dérivés, conduisent à des noyaux plans. Pour le cyclohexane, la symétrie a été discutée en particulier par Kohlrausch. Si la molécule était plane comme pour le benzène, l'axe sénaire (D_{6h}) demanderait l'alternance

entre l'absorption et la diffusion. Or, plusieurs concordances s'observent, ce qui conduit à envisager d'autres formes moléculaires possibles. Deux configurations gauches « en chaise ou en cuvette » (fig. 53) correspondent respectivement aux

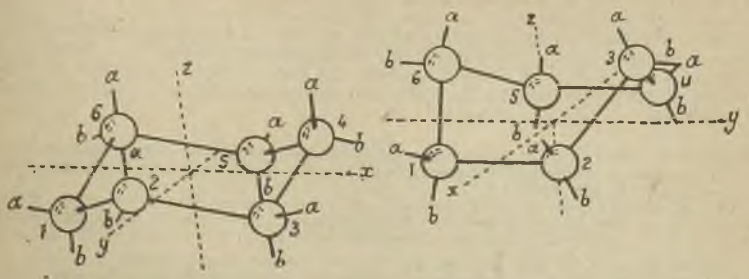


FIG. 53. — Configurations spatiales possibles pour la molécule de cyclohexane (d'après Kohlrausch et Stockmair).

symétries : 1° S_{6u} (comprenant l'axe S_6 d'ordre 6 et l'axe S_2 d'ordre 2, confondus dans la direction z et l'axe binaire C_x dans la direction x) et 2° C_{2v} (avec un axe binaire C_2 dans la direction z et deux plans σ_x et σ_y, respectivement perpendiculaires aux directions x et y). La deuxième conduit à l'existence de vibrations actives à la fois dans l'infrarouge et dans le Raman. S_{6u} demanderait comme D_{6h} l'alternance entre la diffusion et l'absorption, mais les conditions de dépolarisation des raies Raman se montrent en meilleur accord avec la symétrie S_{6u} qu'avec la symétrie D_{6h}. On conclut que le cyclohexane est alors représenté par un mélange d'au moins deux formes moléculaires, comme celles que nous avons représentées dans la figure 53, avec peut-être une forme intermédiaire.

Pour les carbures cyclaniques à plus grand nombre d'atomes de carbone, la discussion semble moins avancée que pour le cyclohexane, mais elle conduit à admettre que les molécules ne sont probablement pas planes.

Conclusion.

Nous avons essayé de montrer, dans une première partie, que l'obtention du spectre d'absorption infrarouge, si elle se heurte à certaines difficutés, ne doit cependant pas être considérée comme présentant des obstacles insurmontables, ainsi qu'on est parfois porté à l'indiquer. A ce point de vue, le recours à des spectromètres enregistreurs doit permettre l'introduction, dans les laboratoires de chimie, des spectres infrarouges au même titre que les techniques physiques ou physico-chimiques : analyse chimique qui doit toujours rester à la base de toute recherche, absorption de l'ultraviolet, diagrammes de rayons X, diffraction électronique, susceptibilité magnétique, pouvoir rotatoire magnétique, etc. Nous avons indiqué ensuite les avantages que présente le recours à l'infrarouge, ainsi que les précautions à prendre pour obtenir des spectres utilisables en vue de l'analyse chimique. Pour l'étude des hydrocarbures en particulier, les exemples fournis au cours des pages qui précèdent montrent que le dépouillement des spectres d'absorption infrarouges donnent des résultats très importants dans les différentes classes d'hydrocarbures qui ont été successivement passées en revue. En coordonnant ces renseignements avec ceux que fournit le spectre Raman, on aboutit, non seulement à des constatations de nature purement analytique, mais aussi à des données plus précises concernant, d'une part, les vibrations des molécules par lesquelles s'expliquent les bandes d'absorption et les raies de diffusion, et d'autre part, les structures moléculaires. Relativement à ces conclusions, il faut bien préciser qu'elles ne présentent rien d'absolu et que, dans l'état actuel de nos connaissances, nous nous trouvons conduits à adopter des représentations que nous devons considérer comme provisoires parce que leurs cadres se montrent trop rigides et conduisent à admettre une stabilité peu conforme avec les propriétés de continuelle évolution des molécules chimiques. Néanmoins, telles qu'elles sont, les conclusions, auxquelles conduit l'étude des spectres moléculaires, semblent appelées à rendre d'importants services en attendant qu'une analyse plus fine permette de pousser plus loin la représentation des phénomènes observés.

Nous remercions MM. Cotton et Cabannes, directeurs successifs du Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne pour l'intérêt avec lequel ils ont suivi ces recherches sur l'infrarouge et les puissants moyens expérimentaux qu'ils ont mis

à notre disposition. C'est grâce au travail de nos collaborateurs de « l'équipe de l'infrarouge » que ces études ont pris leur complet développement; nous leur disons notre sincère gratitude. Nous ne saurions aussi oublier toutes les facilités qui nous ont été offertes par Mme Ramart-Lucas dans ses riches collections; par MM. Tuot et Maman en particulier pour la préparation des hydrocarbures et, enfin, par de nombreux chimistes, en premier lieu par M. et Mme Cl. Duval pour l'obtention des termes de comparaison nécessaires à nos interprétations. Nous les remercions très sincèrement les uns et les autres ainsi que le Service des Recherches de l'Aéronautique et en particulier M. Aubert, dont l'intervention s'est toujours montrée très précieuse.

A. Andant, P. Lambert et J. Lecomte. Application des spectres de diffusion (effet Raman) et de l'absorption dans l'infrarouge à la distinction des cinq hexanes isomères. *Comptes rendus*, 1934, **198**, 1316-1317.
— Spectres de diffusion (effet Raman) et spectres d'absorption infrarouges d'alcools saturés aliphatiques et de carbures éthyléniques. *Comptes rendus*, 1935, **201**, 391-393.
P. Barchewitz. Spectres d'absorption dans le rouge et le très proche infrarouge 6.000-10.000 A. *Ann. de phys.*, 1939, **11**, 261-350. Thèse, Paris, 1938.
— Étude des fréquences de vibration de quelques groupements moléculaires. *Ann. de Phys.*, 1943, **18**, 167-189.
— Distinction des carbures saturés, éthyléniques et de leurs isomères par leurs spectres d'absorption dans le très proche infrarouge de 6.000 à 10.000 Å. *Ann. Comb. liquides*, 1938, n° 3, 501-518.
— Étude des spectres d'absorption du benzène et de ses dérivés dans le proche infrarouge (6.000-9.500 Å.). *Comptes rendus*, 1936, **203**, 930-933.
— Les bandes d'absorption (CH) des carbures saturés éthyléniques entre 6.000 et 9.500 Å. *Comptes rendus*, 1937, **205**, 976-979.
— La complexité des bandes (CH =) des dérivés du benzène. *Comptes rendus*, 1938, **206**, 512-514.
— L'absorption dans l'infrarouge très proche de quelques dérivés du naphtalène. *Comptes rendus*, 1939, **208**, 1991-1993.
— Spectres d'absorption dans le rouge et le très proche infrarouge. Soc. française de Physique, *Bull.* 1937, **406**, 82-83 S.
— Détermination par spectrographie infrarouge des formules de constitution des essences (application aux octanes). Congrès Chimie industrielle Nancy, 1938, Communication n° 67; *Chimie et Industrie*, 1938, **40**, 1226, 150 E.
P. Barchewitz, R. Freymann et G. Chiurdoglu. Spectres d'absorption dans le proche infrarouge (6.000-11.500 Å) de quelques composés possédant des cycles à 5 ou 6 atomes de carbone. *Bull. Soc. Chim.* Belgique, 1938, **47**, 448-460.
P. Barchewitz et A. Naherniac. Spectrographe enregistreur automatique pour le proche infrarouge. *Comptes rendus*, 1936, **203**, 715-716.
P. Barchewitz et M. Parodi. Spectres d'absorption des monosubstitués du benzène dans l'infrarouge lointain de 180 à 600 cm^{-1} (17 à 55 μ). *Comptes rendus*, 1938, **207**, 903-905.
— Spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain (20-60 μ) des dérivés halogénés du méthane et des dérivés monosubstitués du benzène. *J. de Phys.*, 1939, **10**, 143-150.
Mme M. Freymann et R. Freymann. Identification des carburants par leur spectre d'absorption dans le proche infrarouge. Groupement français Développement Recherches Aéro., 1943, **11**, 1-55.
— Sur l'identification des composés organiques homologues ou isomères par leur spectre d'absorption dans le proche infrarouge. *Comptes rendus*, 1941, **213**, 174-176.
R. Freymann. Recherches sur le proche infrarouge. Thèse, Paris, 1933. *Ann. de Phys.*, 1933, **20**, 243-245.
— Études des spectres d'absorption dans le proche infrarouge au moyen de la cellule photorésistante. Soc. française de Physique. *Bull.*, 1932, **320**, 41 S.
— Application des spectres d'absorption infrarouges à la chimie organique. Soc. française de Physique. *Bull.*, 1934, **355**, 92 S.
— Spectres d'absorption de dérivés éthyléniques et benzéniques dans le proche infrarouge. *Comptes rendus*, 1932, **194**, 1471-1474.
R. Freymann et A. Naherniac. Étude des spectres d'absorption de dérivés benzéniques vers 1,0 μ à l'aide d'un spectromètre enregistreur. *Comptes rendus*, 1933, **197**, 829-831.
— Contribution à l'étude du spectre d'absorption infrarouge de quelques composés organiques cycliques et acycliques. *J. de Phys.*, 1934, **5**, 75-84.
P. Lambert et J Lecomte. Quelques applications des spectres d'absorption infrarouges à l'étude des huiles et de leurs constituants (carbures aliphatiques). *Ann. Comb. liquides*, 1931, n° **6**, 1001-1084.
— Spectres d'absorption infrarouges de quelques carbures anthracéniques. Application à l'analyse des constituants des huiles. *Ann. Comb. liquides*, 1934, n° **6**, 979-993.
— Spectres d'absorption infrarouges de quelques carbures anthracéniques II. Application à l'analyse des constituants des huiles. *Ann. Comb. liquides*, 1935, n° **6**, 1077-1092.
— Spectres d'absorption infrarouges de quelques carbures naphtaléniques. Application à l'analyse des constituants des huiles. *Ann. Comb. liquides*, 1938, n° **1**, 111-126.
— Contribution à l'étude des spectres d'absorption infrarouges de carbures aliphatiques ou à noyaux. *Ann. de Phys.*, 1932, **18**, 329-390.
— Contribution à l'étude des spectres d'absorption infrarouges de carbures aliphatiques ou à noyaux. II. *Ann. de Phys.*, 1938, **10**, 503-582.

— Spectrographie dans l'infrarouge. Application aux spectres des carbures. Soc. française de Physique. *Bulletin* 1932, **325**, 107-108 S.
— Spectres d'absorption infrarouges de carbures benzéniques. *Comptes rendus*, 1932, **194**, 77-79.
— Spectres d'absorption infrarouges de carbures à noyaux. *Comptes rendus*, 1932, **194**, 960-962.
— Spectres d'absorption infrarouges de composés organiques possédant deux chromophores. *Comptes rendus*, 1933, **197**, 234-235.
— Spectres d'absorption infrarouges de carbures aliphatiques isomères. *Comptes rendus*, 1938, **206**, 1174-1176
— Application des spectres d'absorption infrarouges à la détermination de la position de la liaison éthylénique dans une chaîne carbonée aliphatique. *Comptes rendus*, 1938, **206**, 1007-1009.
— Spectres d'absorption infrarouges de carbures à poids moléculaire élevé et de quelques composés hétérocycliques *Comptes rendus*, 1939, **208**, 1148-1150.
J. Lecomte. L'infrarouge et ses applications. *Bull. Soc. fr. des Electriciens*, 1942, **2**, 1-18. Spectres d'absorption infrarouges de dérivés cycliques. *Comptes rendus*, 1926, **183**, 27-29.
— Essai de coordination des bandes d'absorption infrarouges de quelques carbures à noyau.
— Spectres d'absorption infrarouges de dérivés mono et disubstitués du benzène. Symétrie du benzène. *Comptes rendus*, 1937, **204**, 1186-1189.
— Spectres d'absorption infrarouges de composés hétérocycliques et de carbures à noyaux. *Comptes rendus*, 1938, **207**, 395-398.
— Spectres d'absorption infrarouges de quelques dérivés monosubstitués du naphtalène. *Comptes rendus*, 1939, **208**, 1636-1638.
— Emploi du spectre infrarouge pour l'analyse chimique. *Mémoires Soc. Ingénieurs Civils de France*, 1938, **91**, 135-163; *Bull. Soc. Ingénieurs Civils de France*, 1938, **8**, 185-188.
— Les spectres d'absorption infrarouges et les modes de vibration de dérivés benzéniques. I. Dérivés monosubstitués; II. Dérivés disubstitués. *J. de Phys.*, 1937, **8**, 489-497; 1938, **9**, 13-26.
— Comparaison des spectres d'absorption infrarouges de composés hétérocycliques et de carbures à noyaux. *J. de phys.*, 1938, **9**, 512-516.
— Spectres d'absorption infrarouges de dérivés monosubstitués du naphtalène. Symétrie du naphtalène. *J. de phys.*, 1930, **10**, 423-427.
— La spectrométrie infrarouge et ses applications. *Publ. Revue optique*, 1934, 5e réunion, 1-24.
— The infrared spectra of liquids. *Trans. Farad. Soc.*, 1929, **25**, 864-876.
— Contribution à l'étude de l'absorption des radiations infrarouges par les composés organiques. Thèse, Paris, 1924. *La lino-générale*, Paris, 1924, **293**, 125, fig.
— Le spectre infrarouge. Paris, *Les Presses universitaires*, 1928, 468 p., 189 fig.
— Structure des molécules et spectres d'absorption (spectres dans l'infrarouge). Grignard et Baud, *Traité de chimie organique*, Paris, Masson et Cie, 1936, **2**, p. 143-293, 202 fig.
— La spectrométrie infrarouge et ses applications. Centre de perfectionnement technique. Publication n° 120, 1936, 12 p., 15 fig.
— Les utilisations de l'infrarouge. Centre de perfectionnement technique. Publication n° 727. 1942, 24 p., 25 fig.
— Progrès récents dans l'étude des spectres; le spectre infrarouge. Centre de perfectionnement technique. Publication n° 1117, 1943, 57 p., 55 fig.
— Emploi du spectre infrarouge pour l'analyse des essences. Congrès de Chimie industrielle. Nancy. Communication n° 72, 1938, 10 p., 10 fig. *Chimie et industrie*, 1938, **40**, 1226, 150 E.
— Analyse des essences et des huiles par les spectres d'absorption infrarouges. IIe Congrès mondial du pétrole. Paris, 1937, 12 p., 29 fig.
— Application of infrared absorption spectra to the study of Petroleum oils and spirits. *Science of petroleum*. Oxford, University Presse, 1938, p. 1196-1202.
— Application du spectre infrarouge à l'analyse des composés organiques. *Technologisch Gezelschap. Delft. Jaarverslag*, n° 47, p. 26-34.
J. Lecomte et G. Chiurdoglu. Spectres d'absorption infrarouges de quelques composés possédant des cycles à 5 ou 6 atomes de carbone. *Bull. Soc. chimique*, Belgique, 1938, **47**, 429-447.
J. Lecomte et R. Delaby. Spectres d'absorption infrarouges et composés éthyléniques. IV. Modes de vibration des molécules. *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, **4**, 1016-1024.
J. Lecomte et P. Lambert. Quelques applications des spectres d'absorption infrarouges à l'étude des constituants des essences (carbures à noyaux). Publications scientifiques et techniques. Ministère de l'Air. Paris, Gauthier-Villars, n° 34, 134 p., 89 fig.
— Quelques applications des spectres d'absorption infrarouges à l'étude des constituants des essences (carbures aliphatiques et carbures à noyaux). Publications scientifiques et techniques. Ministère de l'Air, Paris, Gauthier-Villars, 1939, n° 142, 193 p., 157 fig.
J. Lecomte et S. Lorillard. Spectres d'absorption infrarouges de carbures à poids moléculaire élevé. *Comptes rendus*, 1940, **211**, 501-503.
J. Lecomte et O. Miller. Spectres d'absorption infrarouges des ortho-diméthyl-cyclohexanes stéréoisomères. *Comptes rendus*, 1934, **198**, 812-813.
J. Lecomte, L. Piaux et O. Miller. Spectres Raman et infrarouge des ortho-diméthyl-cyclohexanes isomères. *Bull. Soc. Chimique*, Belgique, 1934, **43**, 239-242.
— Spectres Raman et infrarouge des méta et para diméthyl-cyclohexanes isomères *cis* et *trans* et du diméthyl-1.1 cyclohexane. *Bull. Soc. chimique*, Belgique, 1936, **45**, 123-129.
Mlle B. Manière. Analyse quantitative des hydrocarbures benzéniques par les spectres infrarouges. *Comptes rendus*, 1941, **212**, 345-347.

A. Maman. Contribution à l'étude des hexanes et de quelques carbures d'hydrogène. Thèse Université, Paris, 1935.

M. Tuot, J. Lecomte et S. Lorillard. Application des spectres d'absorption infrarouges à la détermination de la position de la double liaison dans des carbures éthyléniques, obtenus par déshydratation d'alcools secondaires et tertiaires. *Comptes rendus*, 1940, **211**, 586-588.

M. Tuot et J. Lecomte. Sur la détermination de la structure de carbures éthyléniques au moyen de leur sspectres d'absorption infrarouges. *Bull. Soc. chimique France*. Séances n° 8, 1943.

— Application des spectres d'absorption infrarouges à la détermination de la structure de carbures éthyléniques (série aliphatique). *Bull. Soc. chimique France*, 1943, **10**, 542-561.

(Laboratoire des Recherches physiques
à la Sorbonne.)

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 5 JUILLET 1945.

Présidence de M. Henry GAULT, *vice-président.*

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Est nommé Membre de la Société :

M. PIRSOUL.

Sont présentés et nommés Membres de la Société :

M. Charles GLACET, assistant à la Faculté des Sciences de Lille, 10, rue Nicolas-Leblanc, Armentières (Nord), présenté par MM. WIEMANN et FRANÇOIS.

M. Joseph HEUBEL, assistant à la Faculté des Sciences de Paris, 12, rue Cuvier, Paris (5e), présenté par MM. HACKSPILL et CHRÉTIEN.

M. François-Philippe WINTERNITZ, docteur en médecine, docteur ès sciences, 2, boulevard Général-Vialletin, Montpellier (Hérault), présenté par MM. GAY et MOUSSERON.

Mlle Suzanne TRIBALAT, ingénieur I. C. P., licencié ès sciences, 61, boulevard Murat, Paris (16e); M. Jean-Paul WOLFF, ingénieur E. P. C. I., 41, rue de La Tour-d'Auvergne, Paris (10e), présentés par MM. CHARLOT et CHAMPETIER.

M. Lev Gueorguevitch AKOBJANOFF, ingénieur-chimiste, 34, rue du Hameau, Paris (14e), présenté par MM. MENTZER et MEUNIER.

Le pli cacheté n° 919 a été déposé par M. HEUBEL le 6 juillet 1945.

La Société chimique de France a reçu la thèse de doctorat ès Sciences physiques de M. Rodolphe VIALLARD, *Sur quelques équilibres de l'hydrogène et du deutérieum avec le cérium et le gadolinium*, Paris, 1945.

Acide β.β-diphénylpyruvique, phénylindanedione, diphénylisoindénone,

par MM. Charles DUFRAISSE et Serge ECARY.

a) En raison de contradictions et d'obscurités dans les travaux antérieurs, les auteurs ont dû reprendre en entier l'étude de la préparation de l'ester diphénylpyruvique.

Contrairement à l'opinion de KOHLER (KOHLER, RICHTMYER et HESTER, *Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 205) et à celle de TROELL (*Ber.*, 1928, **61**, 2497), POINTET (*C. R.*, 1909, **148**, 418) ne s'était pas trompé en donnant 47° comme point de fusion de l'ester diphénylglycidique; il n'avait donc pas fait la confusion avec la benzophénone qui lui avait été reprochée.

Contrairement encore à l'opinion de KOHLER l'ester diphénylglycidique est stable à la chaleur et distille à 170° sous 3 mm parfaitement inaltéré. La transformation en ester diphénylpyruvique, constatée par KOHLER, est due à la présence d'impuretés catalytiques : l'une de celles-ci est l'acide chloracétique qui, à la dose de 4 % produit l'isomérisation complète en 30 minutes à 200°. Il a été observé des isomérisations spontanées, partielles ou totales, au cours de la réaction de formation de l'ester glycidique (condensation de l'ester chloracétique sur la benzophénone) : la cause en est inconnue.

Contrairement enfin à l'opinion de POINTET et des auteurs à sa suite, la réaction de DARZENS pour la synthèse des aldéhydes se passe normalement avec l'ester diphénylglycidique et donne l'aldéhyde diphénylacétique correspondant, avec d'excellents rendements, à la condition d'éviter l'isomérisation de l'acide diphénylglycidique, instable (fusion vers 80°, avec décomposition), ou son hydrolyse en acide diphénylglycérique, transformations que les auteurs occupés du sujet ne paraissent pas avoir réussi jusqu'ici à empêcher; l'*exception* annoncée par POINTET n'existe donc pas.

b) L'acide diphénylpyruvique se cyclise sous l'influence de l'acide sulfurique en donnant directement la diphénylindanedione, corps qui n'était obtenu antérieurement qu'à partir de la phénylindanone.

c) Le produit de phénylation de la phénylindanedione, l'α.γ-diphényl-α-hydroxy-β indanone de KOELSCH (*Am. Chem. Soc.*, 1926, **58**, 1321), se déshydrate à l'état de sel potassique sous l'influence des acides concentrés, en donnant l'α.γ-diphénylisoindénone, corps jaune, volatil, fondant à 133°-134° (bloc), donnant des solutions fortement fluorescentes et très sensibles à la lumière; le terme final de la photooxydation est l'*o*-dibenzoylbenzène.

La condensation des éthers α-bromés avec le magnésium. II. Préparations de quelques esters β-cétoniques de types divers,

par Mlle Marthe MONTAGNE

La condensation d'un ester α-bromé $RCHBrCOOC_2H_5$ avec le magnésium et un ester $R'COOC_2H_5$, dans certaines conditions, a lieu pratiquement suivant le schéma probable :

$$R'COOC_2H_5 + 2\,RCH(MgBr)COOC_2H_5 \longrightarrow R'C(OMgBr)=C(R)COOC_2H_5 + RCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OMgBr$$

$$\xrightarrow{H_2O} R'COCH(R)COOC_2H_5 + RCH_2COOC_2H_5 + C_2H_5OH$$

analogue à celui qui a été indiqué antérieurement (M. MONTAGNE et M. ROCH, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, **10**, 193).

Cette réaction a été utilisée pour la préparation de quelques esters β-cétoniques.

On a préparé par ce procédé : le butyrylacétate d'éthyle (Rt 11 %), l'isobutyrylacétate d'éthyle (Rt 23 %), l'α-méthylacétylacétate d'éthyle (Rt 65 %), l'α-éthylacétylacétate d'éthyle (Rt 70 %), l'α-éthylbenzoylacétate d'éthyle (Rt 21 %). Dans les deux premiers cas où on utilise le bromacétate d'éthyle il ne se forme pas d'acétylacétate d'éthyle.

L'étude sur les ptérines de synthèse III. Sur la soi-disant fluorescence des 4.5-diamino-6 hydroxy-pyrimidines,

par MM. Michel POLONOWSKI, Roger VIEILLEFOSSE, Sylvanie GUINAND et Henri JÉROME

La fluorescence que présentent les solutions de dérivés diaminés de la 6-hydroxypyrimidine (dihydroxy-2.6 diamino-4.5 pyrimidine, méthyl-3-dihydroxy 2.6-diamino 4.5-pyrimidine, etc.) n'est due qu'à l'instabilité de ces composés. Préparés à l'état pur, ces différents corps ne donnent lieu à aucune fluorescence en solution immédiate, mais leur vieillissement s'accompagne de l'apparition et de l'accentuation d'une fluorescence analogue à celle des ptérines, en même temps qu'on constate une désamination partielle de ces diamines.

La structure et rôle des moussants,

par MM. F. LACHAMPT et D. DERVICHIAN

La paroi de chaque bulle au moment de sa formation se recouvre sur chacune de ses faces d'une couche monomoléculaire dont l'état particulier conditionne la stabilité de la mousse. Pour consolider la paroi et résister aux remaniements, il faut que la couche ait une cohésion suffisante sans être trop rigide : une couche solide serait friable, une couche gazeuse sans cohésion.

Les différents états des couches superficielles étant bien connus, on conçoit que, pour chaque espèce de substance et en particulier pour chaque longueur de chaîne de l'acide gras d'un savon, il existe un domaine de température dans lequel les couches d'adsorption se trouvent dans l'état intermédiaire entre l'état liquide et l'état solide qui convient le mieux à la formation des parois des bulles. Il existe donc un domaine de température optimum pour chacun des termes d'une même série de corps moussants. Inversement, pour une température donnée, on peut être guidé sur le choix des moussants à utiliser.

Dans les autres séries que les savons, on retrouve comme moussants à peu près les mêmes produits que ceux qui sont utilisés comme émulsionnants; sauf qu'ici la partie lipophile de la molécule doit être un peu moins importante que dans le cas des émulsionnants. Par exemple, les propriétés moussantes apparaissent avec l'isopropyl-naphtalène-sulfonate de sodium, alors que des chaînes latérales plus longues que le radical isopropyle, sont nécessaires pour un émulsionnant. A l'inverse

de l'action mouillante, des groupes hydrophiles supplémentaires fixés en des points différents de la partie lipophile de la molécule diminuent considérablement l'action moussante. En effet, ainsi que nous le verrons à propos des mouillants, l'existence de groupes hydrophiles multiples s'oppose à la cohésion latérale et favorise la formation de couches gazeuses incompatibles avec la stabilité de la paroi des bulles.

Il faut que le produit moussant soit en concentration suffisante pour pouvoir donner, dans le temps très court de formation des bulles, une couche d'adsorption dense. Dans le cas des savons, la concentration minimum, définie pour chaque terme de la série, correspond à la concentration d'apparition des micelles colloïdales.

On explique le comportement des mélanges de corps moussants par la formation de couches mixtes dont l'état physique est différent de celui des couches que peuvent donner chacun des constituants pris isolément. Cas de la résine. On interprète aussi le mécanisme d'action des substances empêchant la formation des mousses.

La structure et rôle des mouillants.

par M. D. Dervichian en son nom et celui de M. F. Lachampt

On sait que les molécules des corps mouillants, comme celles des émulsionnants, doivent renfermer une partie hydrophile et une partie hydrocarbonnée lipophile, puisque le rôle de ces agents consiste à assurer, par leur double affinité, la transition entre l'eau et la surface que l'on veut rendre mouillable. Dans la présente communication, nous nous proposons de dégager les conditions de la mouillabilité et de prévoir ainsi les caractères propres de la structure moléculaire d'un bon agent mouillant le distinguant de ceux d'un émulsionnant ou d'un moussant.

La molécule du mouillant comme celle de l'émulsionnant se fixe par sa partie lipophile sur la surface en général grasse de l'objet à mouiller de façon à présenter vers l'eau les groupements polaires solubles. Mais l'affinité pour l'eau n'est pas suffisante; pour que l'objet puisse se mouiller, c'est-à-dire pour que l'eau puisse s'étendre spontanément sur sa surface, il faut que cette surface soit fluide. Il faut donc que la couche de l'agent mouillant fixé n'ait pas une structure organisée et plus ou moins rigide; c'est là la condition fondamentale sur laquelle nous attirons l'attention.

L'état idéal que devrait prendre le mouillant sur la surface est celui d'une couche gazeuse, c'est-à-dire dans laquelle la cohésion latérale entre les molécules fixées est réduite au minimum. Or, de telles couches s'obtiennent soit avec des molécules à chaîne paraffinique courte (ce qui diminue la cohésion), soit avec des molécules renfermant plusieurs groupements polaires tels que des oxyacides par exemple (la présence de groupes hydrophiles multiples s'oppose à l'organisation superficielle) Une étude comparée des molécules des émulsionnants et des mouillants actuellement connus justifie ce point de vue.

Nous montrons également que la fixation de la couche se fait au moment même où l'objet traverse la surface de l'eau et non pas, comme on semble le croire, après immersion et à la suite d'une adsorption au sein de la solution. Il s'agit d'un prélèvement ou d'un transfert sur le corps solide de la couche, préalablement adsorbée à la surface libre de la solution, suivant le même processus que celui qui permet de prélever des couches plurimoléculaires par la technique de Langmuir-Blodgett. En même temps que cette couche se fixe, le corps se mouille et plonge.

Les mesures de l'abaissement de la tension superficielle ne peuvent évidemment fournir aucun critère de différenciation entre les agents mouillants, moussants ou émulsionnants.

La chromatographie et mésomérie, dans le groupe des caroténoides. I. Mécanisme de la réaction de la vitamine A et du β-carotène au trichlorure d'antimoine. II. Relation entre la couleur d'halochromie et la constitution dans cette série chimique.

par M. P. Meunier

I. La réaction colorée au Cl_3Sb (dite de Carr-Price pour la vitamine A) est attribuée à un phénomène de *mésomérie* provoquée par l'*adsorption ionisante* de ce corps sur le réactif. On donne les formules limites de l'axérophtol (vitamine A) en tant que matière colorante bleue, c'est-à-dire en état d'halochromie. On rappelle comment la formation de l'axérophtène et de l'éther *bi*-axérophtylique témoigne de la validité de ces formules. Les bandes d'absorption à 590 et 620 $m\mu$ sont respectivement associés à l'« oscillation » de 4 et 5 doublets des secondes liaisons.

II. Des considérations analogues sont étendues à la réaction avec Cl_3Sb d'autres caroténoïdes et même de la vitamine D. Une relation simple, linéaire, apparaît entre la longueur d'onde du maximum d'absorption et le nombre de doubles

liaisons « oscillantes ». On envisage en outre, le concours de certains doublets de première espèce à la mésomérie de l'ensemble, notamment dans le cas de la vitamine A_2 en état d'halochromie.

L'étude de la composition de l'essence de goudron de pin.

par M. René Lombard

L'essence de goudron de pin, ou kienöl, est lavée au bisulfite, à la soude, distillée sur sodium et enfin rectifiée. Le produit est en majeure partie constitué par des terpènes dont les principaux représentants sont les α- et β-pyronènes et le limonène accompagné d'une petite proportion de α- et γ-terpinènes, et d'un peu d'alloocimène.

L'identification est faite par distillation fractionnée, et spectrographie Raman des fractions

---

Séance du vendredi 19 octobre 1945.

Symposium de Chimie analytique.

à l'occasion de la publication du 2e rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux.

La Société avait organisé pour la rentrée ce symposium de chimie analytique, auquel participèrent trois éminents savants étrangers :

Le Professeur Docteur C.-J. Van Nieuwenburg, de la Technische Hoogescholl de Delft, Président de la Commission;

Le Professeur Docteur P.-E. Wenger de l'Université de Genève;

Le Professeur Docteur J. Gillis de l'Université de Gand.

Notre Vice-Président Henry Gault présenta les conférenciers dans les termes suivants :

Mesdames, Messieurs,

J'ai l'honneur de vous présenter trois de nos éminents Collègues dont les noms sont bien connus de nos cercles scientifiques et universitaires : les Professeurs Van Nieuwenburg, P.-E. Wenger et J. Gillis.

M. Van Nieuwenburg, physicochimiste et analyste de grande classe, s'est, en outre, spécialisé, d'une part dans les études relatives à la stabilité de la silice sous ses diverses formes cristallines, d'autre part, dans le domaine des silicates et des aluminates ainsi que des produits céramiques.

M. Wenger, minéralogiste en même temps que chimiste, s'est livré à d'importants travaux sur les gites métallifères et s'est occupé, entre temps, de la synthèse de l'ammoniac. Ses recherches, d'ordre analytique, sur la séparation et le dosage des ions du groupe de l'hydrogène sulfuré et du groupe de fer ont apporté une importante et précieuse contribution à la chimie analytique minérale.

M. Gillis s'est livré, entre autres, à de remarquables études analytiques dans le domaine de la chimie organique, en particulier dans le groupe des glucides et ses travaux sur le glucose, le lactose, pour ne citer que ceux-là, sont connus et hautement appréciés de tous les chimistes organiciens et de biochimistes.

Vous avez, mes chers Collègues, accepté, tous trois, de venir, ce soir, exposer devant la Société chimique de France, les résultats de vos importants travaux, travaux expérimentaux et travaux de documentation et je vous remercie, en son nom, d'avoir accepté de braver les fatigues de pénibles voyages et les risques d'un séjour difficile dans un Paris dénué de confort et de lumière.

Je n'ai pas seulement à vous remercier, il faut aussi que je m'excuse auprès de vous. Rien ne me désignait, en effet, pour vous recevoir au nom de notre Société dont je n'exerce la Présidence que par le plus douloureux des hasards — rien ne me désignait que le fait d'être le plus ancien des Vice-présidents puisque, aussi bien, je n'appartiens pas à votre discipline et que des voix plus autorisées que la mienne, celle de notre ancien Président, M. Jolibois, celle de notre Président de demain, M. Hackspill, celle enfin de notre Secrétaire général, M. Delaby eussent, mieux que je ne pourrais le faire, mis en lumière l'importance de votre œuvre

scientifique. J'avais, certes, pensé à me démettre, pour ce soir, de mes fonctions éphémères, mais je n'ai pas su résister au plaisir que j'ai, d'accueillir en vous les représentants justement estimés des Universités des Pays-Bas, de Belgique et de Suisse, les représentants aussi de ces pays qui ont, ou bien connu, comme la France, les pires tristesses morales, ou bien ont su lui prodiguer les marques éclatantes de leur sympathie.

Vous avez, mes chers Collègues et amis belge et hollandais, été plongés, comme nous, dans la plus affreuse misère et vous avez eu cependant le magnifique courage de poursuivre, avec une ténacité admirable, l'œuvre à laquelle vous vous êtes dévoués.

Malgré les dégradantes contraintes, malgré l'abaissement continu des conditions de vie indispensables au travail assidu et fécond — car vous avez eu, n'est-ce pas, à Delf et à Amsterdam, l'heure des oignons de tulipe, comme nous avons connu, à Paris, l'heure des rutabagas — vous avez su résister à tous les sévices, à toutes les épreuves et la stilli-alimentation ne vous a pas empêchés de mener vos travaux à bonne fin.

Je rends hommage aujourd'hui à votre sérénité dans le malheur, à la persistance de votre activité scientifique dont vous me permettrez maintenant d'apporter la preuve, en quelques mots, à cette Assemblée prête à vous applaudir.

En 1938, *la Commission internationale des Réactifs et Réactions analytiques nouveaux*, c'est-à-dire des stilli-réactions, présidée aussi aimablement que savamment par le Professeur Van Nieuwenburg, avait fait paraître un premier rapport, constituant un répertoire exact et parfaitement documenté de toutes les stilli-réactions publiées dans le cours des trente dernières années.

La *Commission* avait décidé, à l'époque, d'établir un *deuxième Rapport* comportant une sélection des stilli-réactions, à raison de trois ou quatre par anion ou cation. Pour procéder à la discrimination, puis au contrôle expérimental des multiples stilli-réactions proposées pour chaque élément, il avait décidé de faire appel à un grand nombre d'analystes de tous les pays. Mais la guerre vint interrompre les relations internationales indispensables et l'œuvre entreprise eût été singulièrement compromise si trois savants n'avaient pas résolu de se charger, seuls, de cette très lourde tâche. Ces trois savants étaient le Président Van Nieuwenburg et nos Collègues les Professeurs Wenger et Gillis. Malgré toutes les difficultés auxquelles ils se heurtèrent, ils réussirent, au prix d'un immense labeur, à faire imprimer en Suisse les résultats de leurs opiniâtres travaux et leur rapport fut imprimé *en français*, alors que le rapport initial avait été rédigé dans les trois langues, anglaise, française et allemande.

C'est ce rapport que les professeurs Van Nieuvenburg et Wenger ont bien voulu vous présenter ce soir, en accompagnant leurs exposés de précieux commentaires et aussi de considérations d'ordre général sur les fondements de la microanalyse, cependant que le Professeur Gillis traitera de l'influence des ions étrangers sur la sensibilité.

Nous donnons ci-après un court résumé de ces trois exposés qui intéressèrent vivement de nombreux auditeurs.

Problèmes actuels de l'analyse qualitative,
par le Professeur Docteur C. J. Van Nieuwenburg.

Commentant une citation de Sophie Germain, également énoncée plus tard par Victor Cousin qui écrivait « Le Vrai, le Beau et le Bien ne sont que les révélations d'un même Etre », le Président de la Commission internationale des Réactions et Réactifs analytiques nouveaux, esquissa brillamment de ce point de vue le passé, le présent et l'avenir prochain de l'analyse qualitative.

La conférence ne fut qu'une suite ininterrompue d'aperçus originaux, mûrement médités, sur les multiples questions qui se posent à l'analyste. L'auditoire traduisit ses compliments à notre hôte étranger par de longs applaudissements.

Présentation du deuxième rapport et commentaires,
par le Professeur Docteur P. E. Wenger.

Dans un bref préambule, le conférencier fait l'historique de la Commission des Réactifs et rappelle qu'au printemps 1940 le comité de travail, constitué par MM. Van Nieuwinburg, Gillis et Wenger, entrait en fonctions. En 1942, les travaux étaient suffisamment avancés pour que les deux collègues du professeur Wenger, chargent ce dernier de la mise au point et de la rédaction du 2e rapport qui fait l'objet de cette conférence. M. Wenger développe ensuite les idées générales

qui ont guidé les auteurs au cours de leurs travaux. Il illustre ensuite son exposé par quelques exemples de réactions prises soit dans le domaine classique, soit dans les nouveautés de la chimie analytique moderne. L'ouvrage a été conçu et rédigé uniquement en vue de l'analyse pratique; ce but a été le critère fondamental du choix des réactifs. Cinq de ceux-ci ont été retenus pour chaque élément, avec la description complète de leurs caractéristiques et de leur emploi. En terminant, notre savant collègue conclut que ce petit livre doit être considéré comme un pas en avant afin que des études surgissent tant du côté spécificité et sensibilité que du côté systèmes analytiques nouveaux et perturbations. L'œuvre présentée est imparfaite déclare trop modestement le Professeur WENGER mais fort utile, néanmoins, grâce, à la qualité dûment éprouvée des réactifs, à la précision des méthodes et enfin aux suggestions qu'elle peut susciter pour l'élaboration de nouveaux procédés analytiques illustrés précisément par les réactifs de ce 2e rapport.

Influence des ions étrangers sur la sensibilité des réactions,
par le Professeur Docteur J. GILLIS.

M. GILLIS expose le mode de représentation graphique qu'il préconise actuellement pour marquer la relation entre la limite de dilution d'une substance A à identifier, dissoute dans un dissolvant B, en présence d'une substance étrangère C.

En portant en ordonnée le logarithme de la dilution de la substance A et en abscisse celui de la dilution de la substance C on obtient une courbe de dilution qui décrit complètement la variation de sensibilité de la réaction en présence de la substance étrangère envisagée. Le nom de *diagramme de sensibilité* est proposé pour désigner de tels graphiques. Ceux-ci permettent e. a. la lecture directe et aisée les logarithmes des rapports entre la quantité de substance à rechercher A et celle de la substance étrangère C. Ces rapports peuvent être désignés du nom de *rapport-limite* et l'un d'eux, le *rapport-limite pour une sensibilité constante*, a une signification bien marquée pour chaque réaction analytique.

Les diagrammes de sensibilité furent exposés pour les réactions suivantes : Ca^{+2} à la lorétine en présence de Mg^{+2}; Mo^{+6} à la phénylhydrazine en présence du W^{+6}; Ba^{+2} au chromate en présence des ions alcalino-terreux et alcalins; Ge^{+4} à la quinalizarine en présence de As^{+3} et de Se^{+4}; Se^{+4} et Se^{+6} à l'anhydride arsénieux en présence de As^{+3}.

Chacun des diagrammes de sensibilité se rapporte à des conditions standardisées de technique et d'observation qu'il y a lieu de respecter lors de leur utilisation.

Les diagrammes de sensibilité permettent de déduire la limite de dilution de la substance à rechercher, *pour chaque concentration* correspondante de la substance étrangère. Connaissant le volume de solution soumis à l'essai on en déduit, dans chaque cas, la limite de perceptibilité de la substance à rechercher. Cette limite de perceptibilité peut permettre le dosage approximatif d'une substance A (impureté par ex.) dans un produit C (par ex. relativement pur).

Les diagrammes de sensibilité sont tout indiqués pour permettre le choix entre diverses réactions dans des cas bien déterminés.

Ils permettent également l'étude de l'influence du *p*H; celle d'un mélange de substances étrangères D, E, F, etc., au lieu et place de la substance unique C; celle d'un dissolvant B autre que l'eau, par ex. l'acide sulfurique, l'ammoniaque, l'alcool, etc.

On peut prévoir l'utilisation d'atlas de diagrammes de sensibilité pour l'analyse minérale dans les cas nombreux de réactions fortement affectées par la présence d'ions étrangers.

Inutile d'ajouter que ce mode d'expression a suscité le plus vif intérêt.

Les exposés des professeurs VAN NIEUWENBURG, WENGER et GILLIS également très applaudis seront publiés intégralement dans le *Bulletin*.

M. GAULT remercia très chaleureusement nos trois collègues étrangers, analystes réputés et, en témoignage de l'admiration de leurs confrères français il pria chacun d'eux d'accepter la médaille de la société, à l'effigie de LAVOISIER.

En leur nom, M. WENGER exprima en termes délicats leur gratitude pour l'accueil que notre pays avait réservé à leurs travaux. Avec beaucoup d'émotion, il remercia notre PRÉSIDENT pour le souvenir marquant leur venue parmi nous et qu'ils veulent considérer comme un précieux encouragement à poursuivre l'œuvre entreprise.

Séance du vendredi 26 octobre 1945.

Présidence de M. Henry Gault, *Vice-Président.*

Assemblée générale.

Par 330 voix sur 336 bulletins de vote, M. Hackspill est élu Président de la Société.

Le Conseil soumet au vote de l'Assemblée les modifications suivantes aux statuts et règlement intérieur »

Dans l'article 3 des statuts, le paragraphe commençant par « *Le Conseil comprend :* 1° *Un Président, nommé pour trois ans...* » serait remplacé par le suivant : « *Le Conseil comprend :* « 1° *Un Président, nommé pour un an...* »

Pareillement dan l'article 12 du Règlement intérieur « *Il est nommé pour trois ans* » deviendrait « *Il est nommé pour un an* ».

Ces modification ont votées à l'unanimité. Selon l'article 16 des statuts, elles seront soumises à l'approbation du Gouvernement.

Assemblée ordinaire.

Sont présentés pour être nommés membres :

M. René Audubert, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers, 1, rue Monticelli, Paris (14e); M. Frédéric Schnurmacher, licencié ès lettres, diplômé d'études univer itaires, 38, boulevard Saint-Saëns, Alger, présentés par MM. Delaby et Cham etier

M. Jacques Godin, Ingénieur-chimiste I. C. P., 47, boulevard Richard-Lenoir, Paris (2e); M. Robert Severyns, ingénieur-chimiste I. C. R., villa « Michèle », avenue Marie, Soisy-sur-Montmorency (S.-et-O.); présentés par MM. Delangé et Estève.

M. Pierre Kohl, pharmacien, rue Saint-Wulfran, Abbeville (Nord), présenté par MM. Cheymol et Pichon.

Mlle Gabrielle Libmann, pharmacien, 51, avenue Victor-Emmanuel-III, Paris (8e), présentée par MM. Palfray et Sabetay.

M. Michel Demarco, ingénieur, ancien élève de l'École polytechnique, 16, rue Peyronnet, Marseille (B. d. R.), présenté par MM. Denivelle et Dervichian.

M. Helmy Farid Basilios, licencié ès-sciences, 7, rue Alexandre-Cabanel, Paris (15e), présenté par MM. H. Wahl et Barbot.

M. Roger Boudet, assistant à la Faculté des Sciences de Clermont, 22, boulevard Clermont-Ferrand (P. d. D.) présenté par MM. Rambaud et Fric.

M. René Goupil, ingénieur chimiste, 5, rue de Normandie, Saint-Étienne de Rouvray (S.-Inf.), présenté par MM. Frossard et De Kap Heer.

M. Jacques Lessiau, licencié ès-sciences, boursier du C. N. R. S., 76, rue Vieille-du-Temple, Paris (4e), présenté par MM. Tréfouel et Machebœuf.

M. René Grangaud, Docteur en médecine, pharmacien, Licencié ès-sciences physiques, Chef de travaux à la Faculté de médecine d'Alger, présenté par MM. Giberton et Guillemonat.

M. Maurice Métayer, ingénieur I. C. P. Licencié ès-sciences, 147, rue du Chevaleret, Paris (13e), présenté par MM. Palfray et Mentzer.

Le pli cacheté n° 920 a été déposé le 24 septembre, par MM. H. Wahl et H. Basilios.

La société a reçu l'ouvrage suivant : *Colloïdes, Tables annuelles de constantes et données numériques*, par M. D. Dervichian, chef de Laboratoire à l'Institut Pasteur, Hermann et Cie, Éditeurs, Paris 1945.

Le Président donne lecture d'une adresse de l'*Union des chimistes hellènes* à l'occasion de la fête nationale et de la libération de notre pays. Le Secrétaire général a transmis nos remerciements et nos vœux chaleureux à l'*Union des chimistes hellènes.*

Le Président fait part du décès du professeur Tchitchibabine et donne la parole à M. Delépine qui prononce les paroles suivantes :

Pendant les vacances, la *Société Chimique de France* a perdu l'un de ses membres les plus éminents, le professeur Alexis ERGENIEVITCH TCHITCHIBABINE, décédé le 15 août 1945.

TCHITCHIBABINE était né le 17 mars 1871 à Kouzemine, ville du gouvernement de Poltava, en Russie. Licencié ès-sciences de l'Université de Moscou en 1892, il devint rapidement « Magister Chimiœ », de cette Université, puis « Doctor Chimiœ », de l'Université de Saint-Pétersbourg. En 1908, il était professeur de chimie organique de l'Ecole Polytechnique de Moscou; il fut doyen de 1909 à 1929 de la Faculté chimique de cette école. De 1918 à 1923, il professa à l'Université de Moscou.

Son activité scientifique fut des plus considérables et des plus universellement réputées; plus de 250 publications, dont une trentaine en France, attestent l'étendue de ses recherches dans des domaines variés.

Un des points dominants de l'œuvre de TCHITCHIBABINE, c'est certainement ce qui a trait aux bases pyridiques. Il a découvert dans la série pyridique des propriétés inattendues qui en ont singulièrement élargi l'étude. En première ligne, la préparation des α et γ-amino-pyridines obtenues par action de l'amidure de sodium sur la pyridine a été une révélation; mais ce n'est pas tout : grâce à une interprétation de la constitution de ces amino-pyridines et des hydroxy-pyridines qui y correspondent, interprétation que l'on peut transposer aux picolines α et γ, TCHITCHIBABINE a été conduit à une féconde méthode de préparation de nombreux homologues de la pyridine; par exemple, la synthèse de la propylpyridine (dont l'hydrogénation conduit à la conine) est d'un accès facile par cette méthode.

La synthèse des bases pyridiques par la condensation des aldéhydes, des cétones, voire de l'acétylène, avec l'ammoniaque a été l'objet de recherches très poussées, la variation des matériaux de départ conduisant aux bases les plus diverses. M. TCHITCHIBABINE voulut bien à ce sujet nous faire une remarquable conférence qui figure dans notre *Bulletin*. C'était un bel achèvement d'un de ses tout premiers travaux qui avait porté sur la benzylation de la pyridine et de la quinoléine.

Une autre série de recherches non moins célèbres concerne le carbone trivalent sur lequel il émit des vues toutes personnelles, à savoir que le triphénylméthyle résulte de la dissociation partielle en solution de l'hexaphényléthane qui est une réalité à l'état solide. Par la création de nouveaux radicaux libres, il a élargi nos connaissances dans ce domaine si curieux. Il considérait comme trivalent bien des carbones éthyléniques, y compris ceux du benzène. Ses travaux sur le carbone trivalent ont eu un grand retentissement.

Les organomagnésiens opposés molécule à molécule aux orthoformiates ont conduit à l'obtention d'acétal et par suite d'aldéhydes, réaction réalisée à la même époque par BODROUX; si l'on force la dose de magnésien on va jusqu'au carbure. D'autres variantes de ces réactions ont été également mises en œuvre.

Comme autres travaux de synthèses, citons encore l'alcoylation du noyau benzénique des phénols par les alcools en présence des acides comme catalyseurs, la préparation du thiodiglycol par union de l'acide sulfhydrique et de l'oxyde d'éthylène, par exemple. Ils témoignent de l'imagination et de l'habileté de leur auteur.

Dans l'ordre des produits naturels où devaient l'entraîner ses attaches avec la pharmacie ou l'industrie signalons ses travaux sur la santonine, la bergénine, la pilocarpine (dont la synthèse définitive réalisée par son élève PREOBRAJENSKY avait été tracée avec le concours du Maître), les acides du pétrole parmi lesquels furent reconnus des acides gras.

TCHITCHIBABINE joua dans son pays un grand rôle d'organisateur; industrie pharmaceutique, obtention d'antimalariques, extraction de l'iode des algues, rédaction de la pharmacopée soviétique dont il présidait la Commission, création de chaires de technologie, etc., sont autant de témoins de ses services en vue de l'intérêt général.

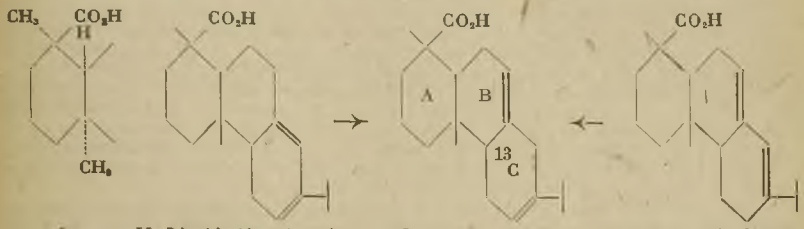
Son savoir et son dévouement lui valurent les plus hautes distinctions : prix Boutlerow, membre de l'Académie des Sciences de l'U. R. S. S., présidence de la Commission d'enseignement chimique, etc.

Cependant, en 1930, à la suite d'un deuil cruel, la perte de leur fille bien aimée qui succomba à la suite d'un accident à l'usine de produits chimiques où elle faisait un stage en qualité d'étudiante, M. et Mme TCHITCHIBABINE, ne pouvant supporter de rester sur les lieux de leur malheur, décidèrent de venir en France. Après quelque séjour dans le laboratoire de Tiffeneau à l'Hôtel-Dieu, TCHITCHIBABINE vint au Collège de France dans le laboratoire de Chimie organique où, pour pouvoir continuer ses recherches, on lui attribua des locaux bien modestes à côté de ceux qu'il avait connus autrefois. Quoi qu'il en soit, notre pays aura eu, du moins, l'honneur de lui avoir offert l'hospitalité.

La Société Chimique s'associe tout entière à la douleur de Mme TCHITCHIBABINE et la prie de croire aux sentiments de tristesse et de regrets qu'elle ressent de la disparition du grand savant que fut M. TCHITCHIBABINE.

M. Lombard fait un exposé sur « *la Constitution stéréochimique et les formules développées des acides abiétique, levopimarique de dextrosapinique* ».

Dans les divers corps qui se rattachent à l'acide abiétique, la configuration stéréochimique du noyau A est invariable, et représentée par la formule I, ce qui permet d'attribuer à ces corps des formules stéréochimiques dans lesquelles la configuration du carbone 13 est seule douteuse.



I II. L'acide lévopimarique III. L'acide abiétique IV. L'acide dextrosapinique

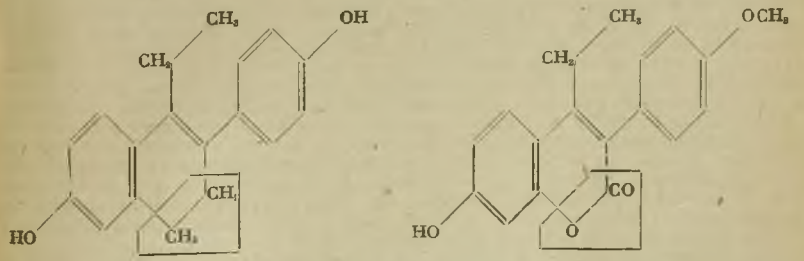
En se basant sur la transformation *intégrale* et *sans stade intermédiaire* des acides lévopimarique et dextrosapinique en acide abiétique, sur des arguments d'ordre stéréochimique, et enfin sur la dégradation oxydante des corps étudiés, on est amené à attribuer aux acides lévopimarique, abiétique, et dextrosapinique, les formules développées II, III, et IV.

M. J. Jacques, en son nom et celui de M. J. P. Mathieu, communique sur « *la constante diélectrique et le pouvoir éluant en chromatographie* ».

La méthode de chromatographie par élution (Dürchlaüf méthode de Reichstein) fait intervenir des solvants dont la nature et l'ordre d'emploi sont fixés, d'après leur pouvoir éluant, de façon immuable et empirique. On a trouvé que le pouvoir éluant varie parallèlement à la constante diélectrique, et on en a tiré des conséquences concernant le choix des solvants et l'emploi de leurs mélanges.

M. D. Molho, aux noms de MM. C. Mentzer, P. Gley, Mlle D. Billet et au sien, fait une communication « *sur les dérivés synthétiques à activité hormonale. II. Substances œstrogènes de la série des coumarines* ».

En remplaçant dans l'éthyl-1-*p*-oxy-phényl-2-dihydro-3.4, oxy-6 naphtalène (I),



le groupement encadré (CH_2-CH_2) par (–CO–O), les auteurs ont obtenu la *p*-oxyphényl-3, éthyl-4, oxy-7-coumarine, dont l'ester monométhylique (II) a des propriétés œstrogènes comme (I).

D'autres dérivés de la même série ont été synthétisés et certains d'entre eux provoquent une atrophie très marquée des testicules, phénomène dont le mécanisme fera l'objet d'une communication spéciale.

Séance du vendredi 9 novembre 1945.

Présidence de M. Henry Gault, *Vice-Président.*

En ouvrant la séance, M. H. Gault prononce les paroles suivantes :

L'assemblée générale extraordinaire de la Société Chimique de France, qui s'est tenue à Paris, le 26 octobre 1945, a élu Président, M. L. Hackspill, membre de l'Institut, professeur à la Faculté des sciences de Paris, à la quasi-unanimité.

Avant de lui remettre les pouvoirs qui m'avaient été temporairement délégués, je voudrais jeter avec vous un coup d'œil rétrospectif sur la vie de notre Société depuis que, le 26 janvier 1945, M. G. Dupont, Président de la Société pendant sept années consécutives, avait cédé sa présidence à M. M. Tiffeneau.

Elle a, tout d'abord, été marquée, cette vie, par les événements prodigi ux que nous attendions depuis cinq longues années et vers lesquels tendaient toutes nos luttes, ouvertes ou secrètes, et toutes nos aspirations.

A quelques semaines d'intervalle, les cloches et les sirènes de France, puis du monde entier nous ont apporté la nouvelle du retour à la paix. Nous les avons saluées, ces heures de la paix revenue, avec enthousiasme, avec émotion, avec piété et nos pensées se sont, à ce moment, tournées vers tous ceux qui les ayant, comme nous, ardemment souhaitées, n'ont pas eu la joie de les voir luire : vers tous nos parents, vers tous nos amis, vers tous nos collègues, vers tous nos étudiants, vers tous les inconnus, tombés glorieusement sur les champs de bataille ou dans les maquis, ou bien morts dans l'ombre affreuse d'un wagon plombé ou dans l'ignominie des camps et des chambres à gaz.

Nous les avons saluées parce qu'elles nous apportaient, avec la délivrance, sinon, tout de suite, la fin de nos misères, tout au moins l'espoir qu'elles s'atténuent peu à peu, la possibilité de reconstruire tout ce qui avait été inhumainement détruit et les moyens de travailler.

Certes, après six mois, nous n'avons peut-être pas parcouru tout le chemin qu'il eût fallu, mais enfin, pour nous, chimistes, ne pouvons-nous pas cependant dire que dans nos laboratoires — et je parle ici au nom de ceux qui en sont pourvus — nous trouvons déjà, sinon un peu plus de chaleur, tout au moins un peu plus de lumière, un peu plus de gaz, un peu plus de courant, un peu plus ,même, des matières indispensables à nos recherches?

Alors, nous avons le droit d'espérer que, progressivement, nous allons pouvoir reprendre, paisiblement et résolument, nos travaux et par le développement, si possible, de nos institutions scientifiques auquel tous, et moi en particulier nous désirons nous attacher, nous pourrons concourir à donner, à rendre à notre pays la place qu'il se doit de tenir dans tous les domaines.

Aussi bien trouvons-nous dans les Annales de notre Société des raisons de croire et d'espérer.

Depuis le 26 janvier 1945, nous avons pu écouter, à nos séances bimensuelles, une trentaine de communications importantes et trois remarquables exposés d'actualité scientifique, ceux de MM. Lecomte, Mathieu et Rumpf.

En outre, nous avons eu la bonne fortune de recevoir il y a un mois, trois de nos collègues des Pays-Bas, de Suisse et de Belgique, MM. Van Nieuvenburg, Wenger et Gillis, qui sont venus nous entretenir, en un Symposium de Chimie analytique, des problèmes généraux de l'Analyse qualitative et nous présenter le 2e rapport de la Commission internationale des réactions et réactifs analytiques nouveaux.

Si nous faisons, en outre, état de la participation de la Société Chimique aux belles conférences de Sir Laurence Bragg et, en la personne de nos collègues Mme Ramart-Lucas, Delaby, Champetier, Harispe et Velluz au Congrès de la Société pour l'Avancement des Sciences, nous avons le droit de nous féliciter de la renaissance de notre activité scientifique.

Dans sa dernière Assemblée générale, la Société Chimique a apporté une importante modification à ses statuts en ramenant de trois ans à un an la durée de la mission qu'elle confie à ses présidents. Ce n'est pas, à la vérité, que nous ayons voulu les soustraire à de trop longs efforts. Encastré solidement entre notre Secrétaire général et notre Rédacteur en chef, j'ai pu personnellement me rendre compte que la tâche du Président de la Société chimique est légère : il lui suffit de diriger des débats académiques et courtois, de transmettre à son auditoire les indications qui lui sont généreusement soufflées de droite et de gauche, de donner, les yeux fermés, quelques signatures, d'évoquer, hélas, parfois de cruels deuils et enfin, c'est là le rôle le plus agréable qu'il lui soit donné de jouer, d'accueillir en votre nom, les hôtes illustres de notre Maison.

Il ne me reste plus, aujourd'hui, qu'un double devoir à remplir et que je vais remplir avec joie.

Je désire tout d'abord remercier cordialement M. Delaby et M. Champetier

c leur dévouement inlassable à notre Société et les remercier aussi de l'amical oncours qu'ils m'ont apporté depuis six mois et que je viens de définir et de réciser.

Et maintenant, mon cher ami, je vous cède la présidence de la Société Chimique e France.

Je me réjouis d'être chargé de cette mission. Il y a vingt-six ans — il y aura ingt-six ans dans deux semaines — que nos destinées universitaires ont commencé e se mêler et ce soir, où elles se mêlent encore, vous me permettrez de me reporter n pensée à ces années heureuses et, je crois, utiles, que nous avons vécues ensemble ans notre vieil Institut de la rue Gœthe auquel tant de souvenirs communs nous ttachent.

Je suis convaincu que, sous votre impulsion, notre Société va connaître une re de prospérité glorieuse pour le plus grand bien de la Chimie et de la Science rançaises.

M. H. Gault cède alors la présidence à M. Hackspill, qui prononce l'allocution uivante :

Mesdames, Mesdemoiselles, Messieurs,

C'est un grand honneur pour moi d'être appelé à la présidence de la Société Chimique de France. C'est en même temps une lourde responsabilité qui m'échoit. Je succède à des hommes éminents, qui tous ont contribué au rayonnement de notre compagnie et à la haute tenue de son Bulletin.

Mon prédécesseur immédiat, mon regretté confrère Tiffeneau, illustre savant et homme de cœur, laisse un grand vide parmi nous, je puis lui succéder, je n'ai pas la prétention de le remplacer.

J'ai accepté un honneur que je n'avais pas brigué parce que je savais pouvoir compter sur l'appui et les conseils de plusieurs de nos anciens présidents qui continueront à siéger parmi nous; sur ceux également de mon ami Gault qui a pu surmonter, à la satisfaction de tous, les difficultés d'un intérim particulièrement mouvementé; j'ai enfin la chance d'avoir près de moi deux précieux mentors, notre Secrétaire général, R. Delaby, et notre Rédacteur en chef, G. Champetier, qui m'ont promis de guider mes premiers pas. Leur haute compétence et le dévouement inlassable à notre Société dont ils ont donné tant de preuves dans le passé permettent d'envisager l'avenir avec confiance.

Depuis quarante ans je suis les séances de la Société Chimique, soit à Paris, soit en province. Celles où l'on faisait la mise au point d'une question d'actualité, surtout dans le domaine des applications, étaient toujours les plus appréciées par la majorité des auditeurs. Que ce succès assuré soit fait pour décider ceux d'entre vous qui voudront bien travailler pour nous, et comme l'on dit vulgairement, « nous mâcher la besogne ».

En terminant, je voudrais faire appel aux jeunes. Qu'ils ne craignent pas d'affronter notre tribune, ils y seront toujours les bienvenus.

Une société, à l'image d'une nation, ne peut vivre et prospérer qu'en ayant de nombreux enfants. Ici, les enfants naissent majeurs. Je souhaite que nous en recrutions de nombreux, actifs et assidus à nos réunions.

Présidence de M. L. Hackspill, *Président.*

Sont nommés Membres de la Société :

MM. Audubert, Schnurmacher, Godin, Kohl, Métayer, Demarcq, Basilios Boudet, Goupil, Lessiau, Grangaud, Mlle Libmann.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

Le professeur C. J. Van Nieuwenburg, de la Technische Hoogeschool, Rotterdamscheweg 135, Delft (Hollande); le professeur J. Gillis, de l'Université de Gand (Belgique), présentés par MM. Gault et Delaby.

M. Pierre Guiroy, ingénieur I. C. P., 21, boulevard Henri-IV, Paris (4e), présenté par MM. Harispe et Delaby.

M. Étienne Szarvasi, ingénieur-chimiste, 5, boulevard Saint-Michel, Étampes (Seine-et-Oise), présenté par MM. Buzas et Derenemesnil.

Le pli cacheté n° 921 a été déposé le 29 octobre par M. ANGLA.

Le Président informe que des remerciements ont été adressés par les professeurs VAN NIEUWENBURG, WENGER et GILLIS, pour la distinction que la Société leur avait accordée, en leur attribuant la médaille à l'effigie de Lavoisier.

La Société a reçu les ouvrages suivants :

Spectraalanalyse van ovenslakken, par le Dr Jr. J. EECKHOUT.

Algemeene methode voor de semi-kwantitatrive spectraalanalyse van vaste stoffen, par J. EECKNOUT, 1945, Utrecht.

Action des organomagnésiens sur les halogénures organiques en présence de Cl₃Fe. Thèse d'ingénieur-docteur par M. P. MOTTEZ, Paris, 1944.

A la demande de l'auteur, le Président procède à l'ouverture du pli cacheté n° 884, déposé le 1er décembre 1943, par M. R. PAUL.

Le mémoire intitulé *Activation du nickel Raney par addition de métaux autres que les métaux précieux* paraîtra au *Bulletin*.

M. G. TSATSAS communique *sur une transposition moléculaire observée au cours d'une déshydratation dans la série phénylhydracrylique.*

La déshydratation des acides aromatiques β-hydroxylés conduit en général aux acides α.β-éthyléniques. Cette règle n'est pas générale et le résultat de la déshydratation dépend aussi de la structure de l'acide hydroxylé et de la nature de l'agent de déshydratation.

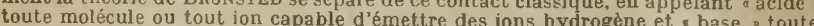
Schröter (Ber. 1907. **40**, 1589) prépare ainsi une série d'acides cinnamiques β-alcoylés par deshydratation des acides β-phenyl β-alcoyl-hydracryliques au moyen de l'acide sulfurique concentré (sans toutefois indiquer les Rts).

Dans le but d'obtenir l'acide β-butyl-tert. cinnamique l'auteur traite l'acide β-phenyl. β-butyl-tert. hydracrylique par de différents agents de déshydratation. Il constate que seul un mélange approprié d'anhydride acétique et de chlorure d'acétyle conduit à la formation de l'acide α.β-éthylénique (Rt 50 %) avec comme produits secondaires le carbure éthylénique correspondant et un corps neutre F. 92°.

Par contre tous les autres déshydratants étudiés SO_4H_2 concentré, Cl_2Zn dans l'acide acétique. BrH. Br_3P, etc) conduisent uniquement à ce même corps F. 92°.

Cette dernière substance, insoluble dans les carbonates, même à chaud et dans les alcalis caustiques à froid, est soluble dans ces derniers à chaud. Elle ne possède ni H mobile ni de fonction cétone.

Toutes ces propriétés conduisent à penser qu'il s'agit d'une γ-lactone qui prendrait naissance au cours de la déshydratation de l'acide hydroxylé, par une transposition moléculaire qui aurait lieu par la migration de OH ainsi que celle d'un méthyle enlevé au radical butyle-tertiaire. Cette hypothèse a été confirmée par la synthèse.



M. G. EMSCHWILLER fait un exposé *sur la définition des acides et des bases et la théorie de Brönsted.*

Il est peu aisé de définir les bases et les acides autrement que par leur propriété fondamentale de jouer un rôle antagoniste dans la génération des sels. Non seulement la théorie de BRÖNSTED se sépare de ce contact classique, en appelant « acide » toute molécule ou tout ion capable d'émettre des ions hydrogène et « base » toute molécule ou tout ion capable d'en fixer, mais elle conduit de plus à la plus grande confusion. C'est ainsi, par exemple, que si l'ion sulfure est considéré comme basique parce qu'il fixe des ions hydrogène, on doit dire, pour se conformer à une interprétation homogène des mécanismes, que l'ion aluminium est acide parce qu'il fixe des ions hydroxyles. De même, si une solution aqueuse de gaz ammoniac est basique parce que les molécules NH_3 fixent directement des ions hydrogène, il faut considérer une solution aqueuse de gaz sulfureux comme acide parce que les molécules SO_2 fixent directement des ions hydroxyle. Si l'eau est à la fois « acide » et « base » parce qu'elle est susceptible de fixer les ions hydrogène qu'elle produit, il faut dire que tout solvant acide, parce qu'il libère des ions hydrogène, est *ipso facto* « basique » parce que ces ions sont solvatés. La théorie des BRÖNSTED entend faire jouer le

même rôle à des ions et à des molécules, alors que les mécanismes de réaction sont différents; tous les phénomènes que BRÖNSTED a interprétés par des transferts directs d'ions hydrogène s'expliquent par des interactions ions-dipôles ou dipôles--dipôles. Enfin il n'est pas exact que la théorie conduise à un ensemble unique de formules pour les solutions acides ou basiques; cela n'est possible que si l'on fait des approximations, pas toujours légitimes.

M. P. BRASSEUR expose *la préparation de sous-sels par réactions en phase solide.*

Les réductions en phases solides d'un sel d'un métal par ce métal lui-même en vue de préparer des sous-sels ont été jusqu'ici peu étudiées. CHENEVIN a obtenu ainsi l'oxyde cuivreux, BILLY a préparé toute la série des oxydes titaneux très facilement et avec un matériel très simple; j'ai obtenu de même l'oxyde manganeux. Il était intéressant d'appliquer la même méthode aux composés ternaires, le phosphate ferrique convient particulièrement bien en raison de sa stabilité à chaud. L'orthophosphate chauffé en présence de fer divisé a bien donné le sel ferreux correspondant caractérisé par sa composition et son cliché de rayons X. J'ai préparé de même et aussi facilement le métaphosphate ferreux.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

SÉANCE DU 21 AVRIL 1945.

Présidence de M. COLONGE, *président.*

Sur quelques hydrocarbures éthyléniques dérivés de l'acénaphtène,
par R. PERROT et M. ANSART.

Afin de comparer entre eux les hydrocarbures acénaphténiques, benzéniques et naphtaléniques, les auteurs ont préparé une série d'hydrocarbures éthyléniques dérivés de l'acénaphtène par déshydratation des carbinols obtenus dans des réactions de GRIGNARD.

L'action d'halogénures d'alcoyl ou d'arylmagnésium sur le 5-acénaphtaldéhyde et la méthyl- (5-acénaphtyl)-cétone mène aux alcools respectivement secondaires et tertiaires avec un rendement de 50 à 70 0/0. Ces alcools sont des solides cristallisés.

La déshydratation par la chaleur ou par les déshydratants à chaud donne naissance aux hydrocarbures avec un bon rendement (80 à 90 0/0, sauf pour le 5-vinyl-acénaphtène qui a une très grande tendance à se polymériser à température élevée. Les hydrocarbures sont liquides ou solides; ils fixent le brome et distillent sans décomposition.

(5-acénaphtyl)-méthyl-carbinol $C_{14}H_{14}O$, F. 105°-106° (alcool).

La distillation rapide dans le vide engendre une faible quantité de *5-vinylacénaphtène* $C_{14}H_{12}$, Eb_{16} : 160°-164°, F. vers 45°.

La plus grande partie de l'hydrocarbure reste dans le ballon à l'état résinifié.

(5-acénaphtyl)-éthyl-carbinol $C_{15}H_{16}O$, F. 53°,5-54°,5 (ligroïne).

Entraînable à la vapeur d'eau. La distillation donne avec du carbinol inchangé le *(5-acénaphtyl)-1-propène-1* $C_{15}H_{14}$, E_7 : 167°-168°, F. 71°,5-72°,5 (alcool).

(5-acénaphtyl-)diméthyl carbinol $C_{16}H_{18}O$. F. 93°-94° (alcool).

La distillation donne le *(5-acénaphtyl)-2-propène* $C_{16}H_{14}$ liquide, E_8 : 141°-142° $n_D^{20} = 1,6301$ $d^{0} = 1,0620$.

(5-acénaphtyl)-benzyl carbinol $C_{20}H_{16}O$. F. 116°-117° (alcool).

La déshydratation donne le *5-styryl acénaphtène* $C_{20}H_{16}$, aiguilles F. 94°-94°.5 (alcool) E_{15} : 260°-262°.

(5-acénaphtyl)-benzyl-méthyl carbinol $C_{21}H_{20}O$, F. 106°-107° (alcool). La déshydratation donne le *(5-acénaphtyl)-2-phényl-1 propène-1*, solide blanc, F. 58°-59° (ligroïne), E_{15} : 194°-195°.

Le (5-acénaphtyl) 1-phényl 1-éthène $C_{20}H_{16}$, s'obtient directement par action du bromure de phényl magnésium sur la méthyl-*(5-acénaphtyl)* cétone. Aiguilles incolores purifiées par chromatographie, F. 108°-108°,5 (alcool, E_8 : 213°-215°.

Cyclisation des cétones aliphatiques diéthyléniques.

MM. J. Colonge et P. Dumont ont montré (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 880) que l'on pouvait obtenir les cétones diéthyléniques par action des chlorures d'acides éthyléniques sur les oléfines en présence de petites quantités de chlorure stannique.

Avec les chlorures d'acides β-éthyléniques, on obtient des cétones β.β'-diéthyléniques qui se cyclisent, soit au cours de leur préparation, soit par action des acides, en cétones cyclohepténiques. C'est ainsi que l'*ariémisiacétone* s'isomérise en *triméthyl-1.1.4 cycloheptène-6 one-2*, et non pas en tétraméthyl-1.1.4.4 cyclohexène-5 one-2 comme les auteurs l'avaient précédemment annoncé (*Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 125). La constitution de cette nouvelle cétone cyclique est prouvée par les faits suivants; l'hydrogénation sur nickel Raney donne une cétone saturée qui, par oxydation nitrique ou permanganique, fournit un diacide qui doit être l'acide α.α'.α'-triméthyl pimélique, car la distillation sèche de son sel de calcium conduit à l'α.α'.α'-triméthylcyclohexanone.

On aboutit même, avec le chlorure de triméthyl-2.2.3 butène-3 oxyle et l'isobutylène, à la *tétraméthyl-1.1.4.7 cycloheptène-6 one-2* (E. 196°, semicarbazone F. 174°).

Avec le chlorure de triméthyl-2.2.3 pentène-3 oxyle et l'isobutylène à la *pentaméthyl-1.1.4.6.7 cycloheptène-6 one-2* (E : 222°, semicarbazone F. 188°).

Ces cyclisations ont été étendues aux produits formés par l'action de certains chlorures d'acides α-éthyléniques α-substitués sur l'isobutylène et sur le triméthyléthylène; il faut admettre un déplacement de la double liaison d'α- en β- dans le chlorure d'acide.

On a obtenu :

Avec le chlorure de tiglyle et le triméthyléthylène, la *triméthyl-1.3.4 cycloheptène-6 one-2* (E : 212°, semicarbazone F. 200°).

Avec le chlorure de triméthylacryle et l'isobutylène, la *triméthyl-1.4.7 cycloheptène-6 one-2* (E : 200°, semicarbazone F. 241°).

Avec le chlorure de triméthylacryle et le triméthyléthylène, la *tétraméthyl-1.3.4.7 cycloheptène-6 one-2* (E_{20} : 114°, semicarbazone F. 185°).

Recherches sur certains gîtes d'uranium au nord des monts du Forez,
par MM. G. Bichon et P. Cuer.

Après un rapide exposé des circonstances qui les incitèrent à rechercher l'existence de gîtes de radioéléments dans leur région, les auteurs rappellent l'existence du gîte de Saint-Rémy-sur-Durolle au nord-ouest des monts du Forez, et signalent l'existence d'un minerai analogue à Saint-Thurin au nord-ouest de ces mêmes monts du Forez. Une étude géologique et géographique de la région semble indiquer qu'il y ait intérêt à rechercher d'autres gisements, ce que les auteurs ont commencé d'entreprendre. A ce sujet, l'étude systématique de divers échantillons du musée d'Allard à Montbrison (Collection Roches et Minéraux du Forez de H. de Chaignon, 1896), leur a indiqué l'existence de cinq autres gîtes du Haut Forez, tandis que diverses prospections en plaine leur a permis de mettre en évidence l'existence de minerais radioactifs beaucoup moins riches que les précédents, mais cependant beaucoup plus riches que la teneur moyenne des roches ignées.

La méthode d'analyse employée est rapidement décrite : la teneur en uranium d'une roche acide éruptive du type granitoïde, prise tout venant, leur a donné comme résultat U_3O_8 = 0,3 0/0. La teneur importante de cuivre et de calcium des échantillons ainsi que leur aspect tantôt nettement vert, tantôt jaune verdâtre, semblerait indiquer que l'on est en présence soit de Chalcolite, soit d'Autunite; divers échantillons sont montrés.

Les auteurs ont employé des mesures physiques pour la détection et le dosage, en utilisant le rayonnement α issu de U_1 et U_3. Ils ont pu mettre en évidence cette radioactivité sur les échantillons non fractionnés grâce à un compteur Philips à rayons γ et β en utilisant la loi d'absorption progressive par le Pb du rayonnement γ nucléaire. Ils ont mis au point pour cette étude, et la séparation des éléments à fractionner, une méthode simple combinant les indications qualitatives données par l'espacement des grains appartenant aux trajectoires α sur plaques photographiques Lumière T N et micro, et les résultats quantitatifs fournis par un dosage électrométrique. Cet électromètre robuste, transportable, de très faible capacité ne nécessitant aucun amplificateur ni chambre d'ionisation, leur a servi avantageusement de plus pour l'étude d'échantillons bruts évitant ainsi l'emploi du compteur Philips.

Les indications électrométriques sont effectives à partir d'une concentration de 6 à 9 10^{-5} U, et d'une précision optimum pour des ordres de 10^{-3}, ce qui est la concentration moyenne des minerais radioactifs étudiés.

Pour terminer, les auteurs font part de leurs travaux actuels, qui consistent à situer géologiquement et géographiquement les gîtes trouvés et à en rechercher de nouveaux; les résultats précis de l'analyse quantitative de divers échantillons seront donnés dans une communication ultérieure.

Société Chimique de France. — Section de Montpellier.

Séance du 14 avril 1945.

La séance est ouverte à 17 heures sous la présidence de M. Rémy, président. Le compte rendu de la séance précédente est adopté. Les communications suivantes sont présentées :

Obtention de l'hydroxyde cuivreux par électrolyse du bromure de potassium, par Émile Carrière et Albert Raynaud.

La formation de l'hydroxyde cuivrique par électrolyse du sulfate de sodium est représentée par l'équation :

$$Cu + 2\ H_2O \longrightarrow (HO)_2\ Cu + H_2$$

celle de l'hydroxyde cuivreux par électrolyse du chlorure de sodium par l'équation :

$$2\ Cu + 2\ H_2O \longrightarrow (HO)_2\ Cu_2 + H_2$$

La force électromotrice nécessaire, abstraction faite de la résistance ohmique est de 0 volt 63 pour l'hydroxyde cuivrique et de 0 volt 47 pour l'hydroxyde cuivreux.

L'emploi du chlorure de sodium correspond à cette diminution de force électromotrice exigée par les réactions, la libération du chlore à l'anode, nécessitant une force électromotrice inférieure à celle de la libération du radical sulfurique.

On pouvait penser. *a fortiori*, que l'électrolyse du bromure de potassium donnerait lieu à la production d'hydroxyde cuivreux; c'est ce que nous avons vérifié.

L'hydroxyde cuivreux obtenu est jaune comme celui qui précipite à froid par addition de carbonate de sodium à un sel cuivreux, selon le procédé de préparation de Russell (1), tandis que l'hydroxyde cuivreux engendré par électrolyse du chlorure de sodium est rouge orangé.

(1) Russell, *Chem. News*, 1893, 68, 308.

Dosage par réduction des mélanges de molybdates et de vanadates alcalins, par Émile Carrière et Albert Dautheville.

L'anhydride sulfureux en milieu sulfurique réduit le vanadate au degré hypovanadique O_4V_2.

La réduction par le zinc et l'acide sulfurique, sous certaines conditions, réduit le molybdate au degré O_4Mo_2 et le vanadate au degré O_4V_2.

Comportement des halohydrines stéréoisomères et des époxydes alicycliques vis-à-vis du sodium, par M. Mousseron et F. Winternitz.

Comme nous l'avons déjà montré pour les chlorhydrines (*Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, 1944), les deux méthyl-1-chloro-2-cyclohexanols isomères réagissent différemment en présence de sodium. La forme *trans*, obtenue à partir du méthyl-1-cyclohexène par la méthode à la chlorurée, traitée par le sodium en milieu éthéré réagit vivement et donne naissance avec d'excellents rendements (95 0/0) à l'époxyde correspondant; la forme *cis*, préparée selon Bartlett (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, 56, 1993), fournit un mélange de cétones constitué par 90 0/0 d'acétylcyclopentane (semicarbazone F. 145°, benzène) et 10 0/0 de méthyl-2-cyclohexanone (semicarbazone F. 192°, méthanol).

L'amidure de sodium en milieu éthéré ou benzénique réagit de façon identique mais son action est moins énergique.

Quant à l'action du méthylate de sodium, elle est encore différente selon les isomères : le chloro-2-cyclohexanol et le méthyl-1-chloro-2-cyclohexanol, tous les deux de forme *cis*, donnent respectivement de la cyclohexanone et de l'acétyl-

cyclopentane. Les formes *trans*, par contre, comme l'a montré Kœtz (*J. f. prakt. Chem.*, 1925, **110**, 101) pour la chlorhydrine non substituée, fournissent assez difficilement, en tube scellé, les dérivés méthoxylés correspondants.

Par analogie avec les chlorhydrines non substitués, l'étude cinétique de la déshalogénation hydrique en présence d'oxyde de zinc (R. Granger, *Th. Sc.*, Montpellier, 1937) nous a montré qu'elle se fait rapidement dans le cas du méthyl-1-chloro-2-cyclohexanol *trans*. La chlorhydrine transformée est de 55 0/0 après 8 heures de chauffage à 75° et sa constante de vitesse, $k = 20.10^{-3}$, montre qu'elle est environ douze fois plus grande que celle du chloro-2-cyclohexanol *trans*. Elle est par contre nulle pour la forme *cis* après 10 heures de chauffage.

Le sodium métallique ou sous forme de méthylate agit autrement sur le chloro-1-amino-2-cyclohexanol *cis* (Mousseron, *Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, 1944). On isole uniquement du cyclohexadiène, identifié par l'anhydride maléique, cependant qu'au cours de la réaction, qui est lente, on note un dégagement d'ammoniac et la formation de chlorure de sodium. Par contre, l'action de l'eau sur cette amine chlorée est assez rapide en présence d'oxyde de zinc, 78 0/0 après 7 heures à 80° avec $k = 400.10^{-4}$. Elle s'accompagne également d'un dégagement d'ammoniac dû à l'hydrolyse de la forme imine intermédiaire et qui conduit à la cyclohexanone, isolée en fin de réactibn.

Enfin l'étude du spectre Raman de ces composés (E. Canals, M. Mousseron, R. Granger et J. Gastaud, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, **4**, 2048) a été complétée par ceux du :

Chloro-2-cyclohexanol *cis* : –294 ff, 346 Ff, 422 f, 503 ff, 543 F, 588 F, 638 ff, 693 Ff, 732 Ff, 781 f, 1024 f, 1253 ff, 1448 F.

Méthyl-1-chloro-2-cyclohexanol *trans* : –294 f, 707 f, 991 f, 1253 ff, 1453 f, 2668 f; *cis* : –707 ff, 1453 f, 1700 f.

On voit que les raies voisines de 700 cm^{-1} caractéristiques de la liaison C-Cl, se retrouvent avec de très légères variations dans ces dérivés.

En somme ces réactions apportent une nouvelle démonstration de l'influence de la structure spatiale de ces composés sur leur comportement déjà remarquée en ce qui concerne les organomagnésiens, la soude et l'eau.

Rappelons que le sodium est susceptible encore de réagir sur les époxydes en donnant lieu à un dégagement d'hydrogène et formation de la cétone correspondante (*Comm. Soc. Chim.*, Montpellier, 1944). De nouvelles expériences nous ont montré que l'action du sodium en milieu éthéré sur le méthyl-1-époxy-3.4-cyclohexane conduit à la méthyl-4-cyclohexanone à côté de faibles quantités de l'isomère en 3 résultat vérifié sur le composé actif sur la lumière polarisée. Par contre le méthyl-1-époxy-2.3-cyclopentane engendre la méthyl-2-cyclopentanone (semicarbazone F. 168°-169°, méthanol), largement prépondérante sur la méthyl-3-cyclopentanone (semic. F. 185°).

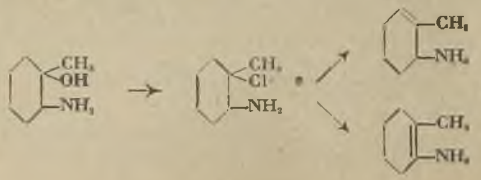
Sur le d-méthyl-1-amino-2 cyclohexanol et quelques amines cyclohexéniques, par M. Mousseron et F. Winternitz.

Ce travail fait suite au dédoublement optique de divers amino-cyclanols (M. Godchot, M. Mousseron et R. Granger).

Par cristallisation fractionnée du tartrate d. acide du méthyl-1-amino-2 cyclohexanol d. 1 obtenu par action de l'ammoniaque sur le méthyl-1-époxy-1.2 cyclohexane, F. 136°-137°, $(\alpha)_{546} = +15°,3$, dans l'alcool à 80°, on obtient le tartrate d. de l'amine d. : F. 192°, $(\alpha)_{546} = +22°$-$80°$, $(\alpha)_{579} = +20°,40$ qui conduit au d. -méthyl-1-amino-2 cyclohexanol : F. 85°-87°, $(\alpha)_{546} = +13°,80$ $(\alpha)_{579} = +12°$-12 (6 à 6 0/0, eau), I. D. = 1,13. Son chlorhydrate présente F. 167°-169° (déc.), $(\alpha)_{546} = +11°,10$, $(\alpha)_{579} = +9°,83$.

Cet amino-alcool se différencie de l'amino-2 cyclohexanol en ce sens que l'action du pentachlorure de phosphore conduit à côté du méthyl-1-chloro-1-amino-2 cyclohexane (30 0/0) au méthyl-1-amino-2-cyclohexène-6 par perte spontanée des éléments de l'acide chlorhydrique et dont la constitution a été démontrée par la réaction suivante :

Lorsqu'on envisage l'élimination de l'acide chlorhydrique du dérivé chloré intermédiaire, on voit qu'elle peut conduire à deux isomères possibles :



Si l'on part de l'amino-alcool actif, seule la forme I, possédant encore un carbone asymétrique sera douée d'activité optique. L'expérience a vérifié cette hypothèse.

Le méthyl-1-amino-2-cyclohexanol, $(\alpha)_{546} = +13°,80$, traité sous forme de son chlorhydrate par le pentachlorure de phosphore en milieu benzénique, nous a conduit à un mélange d'où après hydrolyse du dérivé chloré en méthyl-2-cyclohexanone (voir comm. suivante), on isole le *l*-méthyl-1-amino-2-cyclohexène-6 (I) Eb = 170°, $d_{20} = 0,904$, $n_D^{25} = 1,4853$, $(\alpha)_{546} = -17°,25$, $(\alpha)_{578} = -15°,26$.

En solution alcoolique absolu cette amine cyclénique présente : $(\alpha)_{546} = -16°92$, $(\alpha)_{578} = -14°,93$. Tartrate droit F. 171°-172°, $(\alpha)_{546} = +5°,51$, phosphate F. 155°-157°.

L'éthyl-1-amino-2-cyclohexanol racémique conduit dans les mêmes conditions à l'éthyl-1-amino-2-cyclohexène-6, Eb = 180°, $d_0^{15} = 0,9056$, $n_{20} = 1,4882$, phosphate F. 178°-180° (déc.).

Il nous paraît donc vraisemblable que les amines avec un atome de chlore tertiaire sont instables et que la double liaison créée par l'élimination de l'hydracide se trouve bien entre les carbones cycliques 2 et 3 par rapport au groupement aminé.

C'est encore le cas lorsque l'on fait réagir le pentachlorure de phosphore sur l'amino-1_1-méthyl-1-cyclohexanol, produit d'hydrogénation du cyano-1-cyclohexanol (GOLDBERG et STUDER, *Helv. Chim. Act.*, 1942, **25**, 1559, réaction conduisant à l'amino-1_1-méthyl-1-cyclohexène.

Sur le mécanisme d'élimination de l'acide chlorhydrique de divers chloro-1-amino-2 cyclohexanes substitués,
par M. MOUSSERON et F. WINTERNITZ.

L'un de nous (M. MOUSSERON, *Comm. Soc. Chim.* Montpellier, 1944) a déjà montré, que l'action d'un organomagnésien sur les amines 2-halogénées cyclohexaniques se fait sur un des hydrogènes de la fonction amine et non sur l'atome de chlore, la perte des éléments de l'acide chlorhydrique donnant naissance ensuite par hydrolyse d'une forme intermédiaire, cétimine ou énamine, à une cétone.

L'action de l'eau s'est montrée en tous points identique.

(I) (II) (III) (IV)

L'hydrolyse du méthyl-1-chloro-1-amino-2 cyclohexane actif (I.R = CH_3) (voir comm. précédente), conduisant à la méthyl-2-cyclohexanone racémique suppose l'existence d'une forme énamine (III) comme terme de passage obligatoire, sa double liaison intracyclique supprimant les deux carbones asymétriques de l'amine chlorée de départ. Signalons de plus l'absence d'une racémisation lors de l'action du pentachlorure, la même réaction conduisant en outre à des amines cycléniques actives (voir comm. précédente).

Les chloro-2-éthylamino et chloro-2-butylamino-cyclohexanes fournissent également par action de l'eau ou des organomagnésiens toujours de la cyclohexanone. De plus, pour le dernier, la butylamine a pu être isolée des produits basiques en fin de réaction.

Il semblerait donc, que les amines chlorées précédentes, conduisant à la cyclohexanone ou ses homologues, doivent posséder, conformément aux idées de TIFFENEAU (*C. R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 1412 et 1943, **216**, 857), la forme *cis*. En effet, la forme *trans* conduirait au méthylalcyclopentane, hypothèse qui se vérifie pour les amino-alcools, comme l'amino-2-cyclohexanol, provenant de l'époxycyclohexane et possédant vraisemblablement la forme *trans*. Cet amino-alcool par action du chlore au méthylalcyclopentane comme d'ailleurs le méthyl-1-amino-2-cyclohexanol également *trans*, par la même réaction, à l'éthylone-cylcopentane.

En outre, le diméthyl-1.2-amino-2-cyclohexanol, obtenu avec un très mauvais rendement à partir de l'époxyde bitertiaire (NAMETKINE et DELEKTORSKY, *Ber. D. Chem. Ges.*, 1924, **57**, 584), après 5 heures à 140° à l'autoclave en présence d'ammoniaque, conduit par désamination nitreuse au méthyl-1-éthylone-1-cyclopentane (semic. F. 140°-141°) comme d'ailleurs le diol bitertiaire a donné par action de l'acide sulfurique dilué la même cétone, confirmant une structure commune dans les expériences des auteurs précités.

Etude des halohydrines dérivées du paraméthoxystilbène,
par Mlle Germaine CAUQUIL.

Dans le domaine des halohydrines des α-glycols un double problème d'isomérie plane et stérique se pose pour chacun des représentants de cette classe.

A côté des travaux de TIFFENEAU et son école. en série aliphatique et cyclanique, peu de résultats sont donnés dans la littérature en série aromatique.

L'auteur s'est proposé l'étude de ces composés dans la série du paraméthoxystilbène :

1° *Obtention par fixation des acides hypohalogéneux sur le paraméthoxystilbène.*

Avec Cl—OH	obtention d'une	chlorhydrine	F. 153°
— BrOH	—	bromhydrine	F. 170°
— IOH	—	iodhydrine	explose vers 25

2° *Obtention par fixation des hydracides sur l'époxyde du paraméthoxy-stilbène.* F. 120°.

Avec ClH	obtention d'une	chlorhydrine	F. 126°
— BrH	—	glycol	F. 134°
— IH	—		F. 134°

3° *Réduction de la chloro-anisyl-benzylcétone.* F. 99°.

La réduction par l'amalgame de sodium. en milieu très faiblement chlorhydrique donne la chlorhydrine, F. 126, avec d'as ez bons rendements; en milieu faiblement alcalin (bicarbonate) on a la chlorhydrine, F. 153°, avec de mauvais rendements

Enfin, en milieu fortement alcalin le chlore est arraché de la molécule et on retrouve de l'anisylbenzylcétone, F. 76°.

Les chlorhydrines, F. 153° et F. 126°, sont donc deux stéréoisomères (érythro et thréo) pour lesquels la fonction cétone nous fixe la position de l'hydroxyle après réduction. La théorie des polarités, appliquée à la fixation des acides hypohalogéneux sur le paraméthoxystilbène ordonne aussi cette orientation.

$$C_6H_4\text{-}\overset{-}{CH}\text{-}\overset{+}{CH}\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3 \quad + \quad C_6H_5\text{-}CHX\text{-}CHOH\text{-}C_6H_4\text{-}OCH_3$$

$$\overset{+}{X}\text{—}\overset{-}{OH}$$

La mise au point d'autres modes de préparation susceptibles de donner les isomères de position est en cours d'étude.

Sur une nouvelle méthode de séparation de la chaux et de la magnésie dans une dolomie,
par Paul REMY-GENNETÉ et Aimé RAMUZ.

La méthode consiste à traiter le produit, préalablement calciné, par une solution de saccharose à 10 0/0 qui dissout la chaux. La magnésie, insoluble, est filtrée, lavée et titrée volumétriquement par la méthode au chlorure d'ammonium indiquée par les auteurs (communication à la section de Montpellier en date du 16 décembre 1944).

La chaux, qui se trouve dans le filtrat à l'état de saccharate de calcium, est précipitée à nouveau par un courant de gaz carbonique, en présence de soude caustique. Le carbonate de calcium, filtré, lavé est calciné et transformé ainsi en oxyde de calcium que l'on pèse.

La méthode est très rapide (quatre heures environ), alors que la méthode classique, avec insolubilisation de la silice, séparation du fer et de l'aluminium, etc., exige plusieurs jours.

Les détails seront publiés dans un prochain mémoire.

Nouvelle application du dosage titrimétrique de la magnésie et de la chaux, analyse de certains minéraux,
par Paul REMY-GENNETÉ et Aimé RAMUZ.

Le dosage volumétrique de la magnésie calcinée indiqué par les auteurs (voir référence ci-dessus) peut naturellement s'appliquer au dosage de la chaux calcinée. D'où la méthode suivante, qui peut convenir pour analyser des minéraux contenant de la chaux ou de la magnésie à l'état de carbonate :

1° On calcine le produit;

2° On traite le résidu calciné selon la méthode volumétrique précitée au chlorure d'ammonium. On obtient ainsi le total OCa + OMg;

3° On ajoute à la liqueur résiduelle de la distillation, qui contient en solution le magnésium et le calcium à l'état de chlorures, de l'oxalate d'ammonium. Le précipité obtenu est filtré, lavé et titré au permanganate. On a ainsi la chaux que l'on calcule en OCa. On obtient la magnésie OMg par différence.

Cette méthode est bien plus rapide que la méthode classique et tout aussi précise. Elle a été essayée dans le cas de minéraux silicaux. On détermine ainsi la chaux et

la magnésie qui existent à l'état de carbonates. La chaux et la magnésie combinées à la silice échappent au dosage. On peut éventuellement les doser sur le résidu solide de distillation.

Un des avantages de ce procédé est précisément de donner uniquement la chaux et la magnésie combinées à l'état de carbonates, les seules qui sont très souvent utiles à connaître; la méthode classique, au contraire, donne la chaux et la magnésie totales.

Pour les détails de dosage et les résultats, on trouvera tous renseignements dans le mémoire annoncé plus haut.

Société chimique de France. — Section de Bordeaux.

Séance du 17 mars 1945.

Les réunions de la Section de Bordeaux de la Société Chimique de France, suspendues pendant les hostilités, ont repris à la date du 17 mars.

A l'ouverture de la séance, M. le professeur Labat, Président, fait des vœux pour le prompt retour des membres de la Section, prisonniers ou déportés. En quelques mots éloquents il adjure les Sociétaires d'apporter leur concours, par un travail ardent, à la renaissance spirituelle et politique de la France.

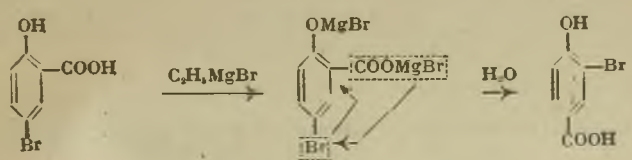
Le Bureau est ensuite renouvelé, sont nommés :

Président : M. G. Brus, Doyen de la Faculté des sciences;
Vice-Président : M. Vitte, Professeur à la Faculté des sciences;
Secrétaire : M. A. Dangoumau, Directeur du Laboratoire municipal.

Les communications suivantes sont présentées :

MM. R. Quelet et R. Paty, *Sur la transposition des acides dérivés de l'acide bromo-5-salicylique au cours de l'hydrolysee d leurs sels bromo-magnésiens.*

Nous avons montré précédemment (M. Paty, *C. R.* 1942, **214**, 910; R. Quelet et M. Paty, *C. R.*, 1943, **217**, 229) que l'acide bromo-5 salicylique, de même que ses éthers-oxydes, se transposent quantitativement par hydrolyse de leurs sels de bromomagnésium. Cette transposition se traduit, en définitive, par une permutation entre la fonction acide et l'atome de brome situés en méta l'un par rapport à l'autre :



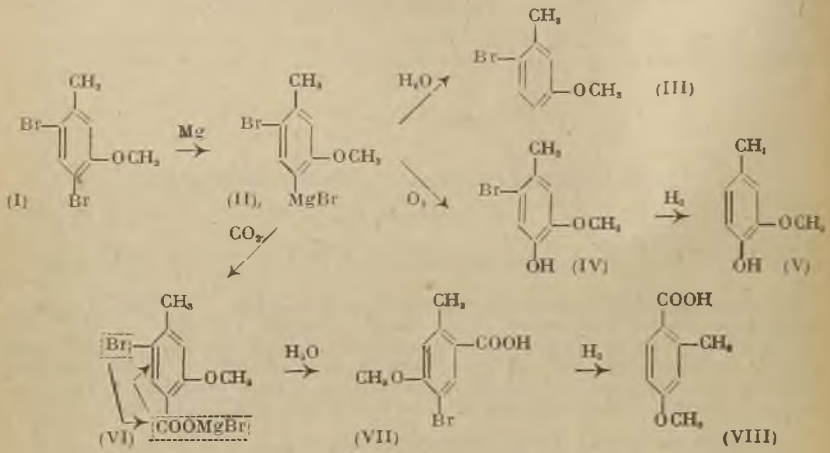
Mais on peut supposer aussi que l'acide transposé résulte de l'acide initial du fait d'une migration de la fonction phénolique ou éther-oxyde phénolique de la position ortho à la position para par rapport à la fonction acide.

Cette dernière hypothèse est infirmée par le fait que l'acide bromo-5 méthoxy-2 méthyl-4 benzoïque se transpose lui aussi dans les mêmes conditions, bien que la position para soit occupée. Ceci résulte des transformations suivantes :

Le dibromo-4,6 méthoxy-3 toluène : $C_6H_3OBr_2$ (I) obtenu par bromuration du méta-crésolate de méthyle réagit sur le magnésium en donnant surtout un mono-magnésien (75 0/0) (II) sur le brome situé en ortho de $-OCH_3$. En effet, par hydrolyse il fournit du bromo-6 méthoxy-3 toluène : C_6H_3OBr (III). Eb_{15} : 111°-112°, $d^{0} = 0,919$, $n = 1,5593$; après oxydation et hydrolyse du complexe, il conduit au bromo-6 hydroxy-4 méthoxy-3 toluène, C_6H_3OBr (IV) F. 79°,5, déjà connu qui, par débromuration catalytique, donne le créosol ou méthyl-4 gaïacol Eb_{15} : 107°-108° (V).

En traitant ce mono-magnésien par le gaz carbonique, on forme donc le sel bromomagnésien de l'acide bromo-5 méthoxy-2 méthyl-4 benzoïque (VI). Or, dans les produits d'hydrolyse du complexe carbonaté, on ne trouve pas trace de cet acide et on obtient uniquement l'acide transposé (Rt 45 0/0) qui est l'acide

bromo-5 méthyl-2 méthoxy-4 benzoïque $C_9H_9O_3Br$ (VII) F. 231°-232° qui, par débromuration, fournit l'acide méthoxy-4 méthyl-2 benzoïque (VIII) : F. 176° (SCHALL, *Ber. disch. chem. Ges.*, 1879, **12**, 824). Si la transposition ne s'effectuait pas on obtiendrait, après réduction, l'acide méthoxy-2 méthyl-4 benzoïque, F. 103° (BEHAL et TIFFENEAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1908, **3** (4), 731).



MM. G. BRUS et LEVAN THOI, *Étude de l'énolisation du pinonate de méthyle par les organo-magnésiens.*

MM. CLÉMENT, G. BRUS et E. CHAUVIN, *Dosage de l'insaturation des acides résiniques par oxydation perbenzoïque.*

L'ordre du jour épuisé, la séance est levée à 17 h. 30.

SÉANCE DU 26 MAI 1945.

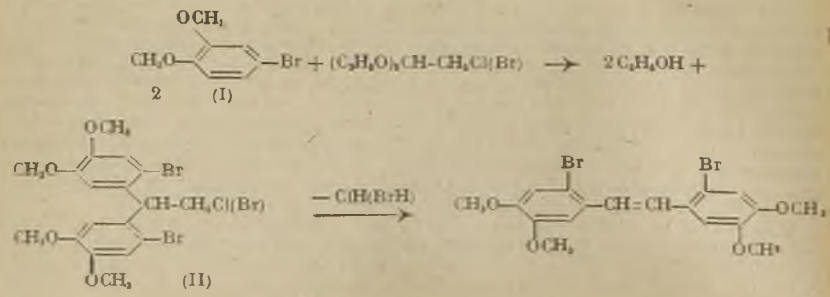
Présidence de M. BRUS, *Président.*

A l'ouverture de la séance, M. le Président se réjouit du retour de la paix, exalte les héros tombés pour la défense de la Patrie et invite les Sociétaires à un travail acharné pour que la France retrouve spirituellement et économiquement la place prééminente que son passé lui commande de conserver.

Les communications suivantes sont entendues :

Préparation et propriétés du dibromo-2.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5'-stilbène, par MM. R. QUELET et M. ANGLADE.

En vue d'étudier la possibilité de sa transformation en tétraméthoxy phénanthrène, les auteurs ont préparé le dibromo-2.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5' stilbène en utilisant les réactions suivantes :



α.α bis (bromo-2 diméthoxy-4.5 phényl) β-chloroéthane (II) ($C_{18}H_{18}O_4ClBr_2$). — Ce composé s'obtient en condensant le bromo-4 vératrol avec le chloracétal en présence d'acide sulfurique en solution acétique : aiguilles (alcool). F. 126°.

Oxydé par le permanganate ou par les réactifs chromiques, il donne des résines. Traité par le nitrate de cuivre en solution hydro-acétique, il fournit un produit inattendu : l'aldéhyde bromo-5 vératrique, F. 148°.

α.α bis(bromo-2 diméthoxy-4.5 phényl) β-bromoéthane ($C_{18}H_{18}O_4Br_3$) a été obtenu avec un rendement de 90 0/0 en remplaçant, dans la préparation précédente, le chloracétal par le bromacétal, F. 128°.

Dibromo-2.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5'-stilbène (III) ($C_{18}H_{18}O_4Br_2$). — Chauffé pendant 15 heures sur la pyridine à 180°-200°, le chlorure II subit une déchlorhydration et une transposition et donne le stilbène correspondant avec un rendement de 10 0/0 aiguilles (acide acétique), F. 206°, par ozonolyse, donne uniquement l'aldéhyde bromo-5 vératrique, F. 148°).

Le rendement est meilleur et atteint 50 0/0 en chauffant pendant 48 heures à 200°, en présence de diméthylaniline.

Aucun procédé de déchlorhydratation n'a permis d'obtenir l'éthylénique disymétrique.

Le dibromo-2.2' tétraméthoxy-4.4' stilbène s'obtient plus facilement en utilisant comme produit intermédiaire le bromure correspondant à la formule II. Le rendement atteint 70 0/0 après un chauffage de 8 heures à 180° sur la pyridine.

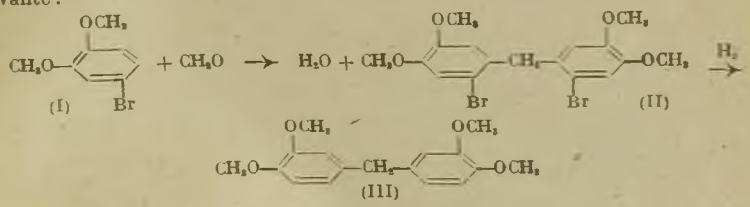
Mais, pas plus qu'après le chlorure, il n'a pas été possible d'isoler l'éthylénique disymétrique.

A partir du dibromo-tétraméthoxy-stilbène ainsi préparé, les auteurs ont cherché à provoquer une débromuration et une cyclisation conduisant au tétra-méthoxy-phénanthrène. Tous les essais effectués ont été négatifs.

Préparation du tétraméthoxy-3.4.3'.4'-diphénylméthane,
par MM. R. Quelet et M. Anglade.

Ce composé ne peut être obtenu dans de bonnes conditions par condensation directe du viratrol avec le méthanol. Il se forme, mais en très faible proportion, dans la chlorométhylation du vératrol, le produit principal étant constitué par du tétraméthoxy-2.3.6.7-dihydro-9.10 anthracène (1).

Les auteurs ont pu le préparer avec un excellent rendement en utilisant la voie suivante :



Le dibromo-2.2' tétraméthoxy-4.5.4'.5' diphénylméthane (II) $C_{17}H_{18}O_4Br_2$ s'obtient avec un rendement de 90 0/0 en abandonnant pendant 48 heures, à la température ordinaire, le mélange :

Bromoveratrol	43 g
Trioxyméthylène	3 g
Acide sulfurique à 66°	20 g
Acide acétique	30 g

Après traitement à l'eau et cristallisation dans l'alcool, on isole le produit, F. 99°-100°.

La débromuration s'effectue avec un rendement de 70 0/0 en réduisant par l'hydrogène sous une pression de 120 kg à 70° sur nickel de Raney en présence de potasse, F. 70°.

(1) Carré et Libermann, *C. R.*, 1934, 199, 791.

743 à 744

Activation du nickel de Raney par la soude,
par M. Marcel Paty.

MM. Delépine et Horeau (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1937, 4, 31) avaient signalé que l'hydrogénation des aldéhydes et des cétones était facilitée en ajoutant de

faibles quantités de soude à du nickel de Raney préalablement platiné. Moi-même (*Thèse Paris* 1940, p. 71) j'avais indiqué que la vitesse d'hydrogénation du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique était nettement accrue par la présence de soude, mais alors l'hydrogénation de la liaison C = N est accompagnée de déshalogénation, et l'on obtient un mélange d'amines primaire et secondaire sans brome.

Recherchant si cette activation était générale, j'ai étudié le rôle de l'addition de soude au nickel de Raney dans le cas de l'hydrogénation des corps suivants :

Un nitrile, le cyanure de benzyle;

Deux composés à liaison éthylénique, le triméthyléthylène et l'anéthol;

Un composé à liaison acétylénique, l'heptine vrai.

Les conclusions de cette étude sont les suivantes :

1° Pour le cyanure de benzyle, ainsi que pour les composés éthyléniques, la vitesse d'hydrogénation est nettement accrue par addition d'une faible quantité de soude. Mais, si l'on dépasse une certaine proportion d'alcali (qui semble liée à l'âge du catalyseur), la fixation d'hydrogène est au contraire ralentie;

2° Pour l'heptine, les résultats ont été tout à fait inattendus. Alors que la courbe donnant la vitesse d'absorption de l'hydrogène en fonction du volume absorbé présente deux maxima, ainsi que l'avait déjà montré M. G. Dupont (*Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, **3**, 1030), l'addition de soude à la solution alcoolique du carbure a pour effet de supprimer le premier maximum et de le remplacer par un palier d'autant plus long et d'autant moins fort que la proportion de soude est plus grande. La valeur du deuxième maximum n'est pas modifiée, sa largeur semble simplement accrue. L'explication de ce fait est l'objet de recherches en cours.

Pour expliquer le rôle activeur de la soude, on est conduit à admettre que celle-ci produit une libération de nouveaux centres actifs du catalyseur soit par destruction d'une petite portion de l'alliage Al-Ni restant inattaqué, soit par dissolution d'une fraction de l'oxyde d'aluminium subsistant dans le catalyseur, et qui forme des plages non métalliques dont la surface se trouve ainsi réduite. Si l'on dépasse une certaine proportion de soude, l'alumine ou l'aluminate formé enrobe plus de centres actifs qu'il n'y en a de libérés, d'où la diminution d'activité du catalyseur.

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 97. — Réduction de certaines amides et amides substituées. (Sur la question de l'électroréduction du groupement peptide dans les composés cycliques et à chaîne ouverte); par MM. N. GAVRILOV, A. W. KOPÉRINA et M. KLUTCHAROVA (24.2.39).

1. La liaison CO–NH des amides, des amides substituées et des dérivés acylés ou des peptides des aminoacides peut être hydrogénée à la cathode seulement dans le cas d'une configuration particulière de la molécule quant à la place de cette liaison.

2. Les acyles aromatiques des amoniacides ou les amines aromatiques ne peuvent être réduites que lorsque le noyau aromatique est lié au groupe CO de l'amide. La méthyl et diméthylamide de l'acide phénylacétique, ainsi que la phényl-acétyl-pipérazine font exception : le groupe pipérazine joue évidemment le même rôle que le groupe diméthylamine.

3. Les amides des acides aliphatiques ne sont pas réduites en règle générale, mais l'introduction des groupes méthyle ou phényle à l'azote de l'amide chez les acides formique et acétique permet la réduction de ces composés.

4. Il n'y a pas lieu de supposer qu'il se produit une réduction des polypeptides et des liaisons peptides dans les chaînes ouvertes des molécules protéiques.

5. La dicétopipérazine est réduite sur une cathode en plomb jusqu'à la pipérazine.

La réduction des dicétopipérazines à la cathode a été effectuée pour la première fois par G. Heimrod (1). Les di et les polypeptides ne sont pas hydrogénés dans ces conditions. Il a été montré par Tafel (2) et Kindler (3) que le réduction d'un groupe amide et d'un groupe amide substitué se produisait d'une manière toute particulière.

Cette différence de comportement des groupes cyclo-peptides et polypeptides (à chaîne ouverte) pendant une électroréduction nous a permis d'essayer la mise au point d'une méthode d'évaluation des formes cycliques dans les protéines natives d'après la quantité d'hydrogène absorbé.

Malgré les belles études de Tafel et de Kindler il restait encore beaucoup de points obscurs dans le mécanisme de la réduction des groupes CO-NH. Cela nous obligea de commencer l'élaboration de notre méthode par l'étude de l'électroréduction de certaines amides substituées, d'aminoacides acylés, etc.

Selon Kindler les amides des acides aliphatiques et à fonctions mixtes, gras-aromatiques, ne peuvent être réduites par le courant électrique, tandis que la benzamide et ses dérivés (amines benzoylées) se laissent facilement réduire sur une cathode en plomb sous une densité de courant relativement élevée. Cependant l'introduction de groupes méthyles à l'azote dans l'acide phénylacétique change son caractère; car tandis que l'amide de ce dernier ne peut être réduit dans les conditions données les amides des acides méthyl et diméthylacétique se laissent hydrogéner.

Nous avons répété et complété les essais de Kindler sur un assez grand nombre de composés et nous avons pu en tirer la conclusion que la réduction se produit directement sur le groupe carbonyle. Ordinairement il n'y a pas de réduction lorsque le composé peut être énolysé. Il semble que l'hydrogénation est empêchée par formation d'une liaison double entre deux carbones ainsi qu'entre carbone et azote (tautomérie cétimine).

Le groupe carbonyle peut fixer directement et entièrement de l'hydrogène tout en transférant son oxygène à une molécule d'hydrogène. La possibilité d'une telle réaction dépend des radicaux attachés à l'azote, de même que des groupes reliés au carbonyle. Nous avons effectué nos essais de réduction avec les composés suivants :

1. $C_6H_5CO\,NH_2$, benzamide, réduction jusqu'à l'amine de 95 0/0.
2. $C_6H_5CH_2CONH_2$, amide de l'acide phénylacétique, n'est pas réduit.
3. $C_6H_5CO\,NH\,CH_3$, N-méthyl-benzamide, réduction de 99,25 0/0.
4. $C_6H_5CON(CH_3)_2$, N-diméthyl-benzamide, réduction de 100 0/0.
5. $C_6H_5CH_2CO\,NHCH_3$, N-méthylamide de l'acide phénylacétique, réduction de 40,2 0/0.
6. $C_6H_5CH_2CO\,N(CH_3)_2$, N-diméthylamide de l'acide phénylacétique, réduction de 100 0/0.
7. $C_6H_5CO\,N(C_6H_5)_2$, N-diphénylbenzamide, réduction de 100 0/0.
8. $C_6H_5CH_2CO\,NH\,(C_6H_5)$, N-phénylamide de l'acide phénylacétique n'est pas réduit.
9. $C_6H_5CH_2CON\,(C_6H_5)_2$, N-diphénylamide de l'acide phénylacétique n'est pas réduit.
10. $C_6H_5CH_2CON<^{CH_2-CH_2}_{CH_2-CH_2}>CH_2$, pipéridine de l'acide phénylacétique réduction de 100 0/0.
11. $HCONH_2$, formamide, n'est pas réduite.
12. $CH_3CO\,NH_2$, acétamide, n'est pas réduite.
13. $HCON\,(CH_3)_2$, N-diméthyl-formamide, réduction de 52,7 0/0.

14. $CH_3CON(CH_3)_2$, N-diméthyl-acétamide, n'est pas réduite.
15. $HCON(C_6H_5)_2$, N-diphényl-formamide, réduction de 55,8 0/0.
16. $CH_3CON(C_6H_5)_2$, N-diphényl-acétamide, réduction de 66 0/0.
17. $CH_3CONH(C_6H_5)$, N-phényl-acétamide, réduction de 55 0/0.
18 $CH_3CH_2CON(CH_3)_2$, N-diméthylamide de l'acide propionique, n'est pas réduite.
19. $CH_3CH_2CON(C_6H_5)_2$, N-diphénylamide de l'acide propionique, n'est pas réduite.
20. $(CH_3)_2CHCON(CH_3)_2$, N-diméthylamide de l'acide isobutyrique, n'est pas réduite.
21. $CH_3CHCON(C_6H_5)_2$, N-diphénylamide de l'acide isobutyrique, n'est pas réduite.
22. $(CH_3)_3-CON(CH_3)_2$, N-diméthylamide de l'acide triméthylacétique, n'est pas réduite.
23. $C_6H_5CONHCH_2COOH$, benzoyl-glycine (acide hippurique), réduction de 100 0/0.
24. $C_6H_5CH_2CO\ NHCH_2COOH$, acide phénacéturique n'est pas réduite.
25. $CH_3CON(C_6H_5)\ CH_2COOH$, acéto (N-phényl)-glycine n'est pas réduite.
26 $CH_3CONH\ CH_2COOH$, acétyl-glycine, n'est pas réduite.
27. $(CH_3)_2CHCONHCH_2COOH$, diméthyl-acétylglycine, n'est pas réduite.
28. $(CH_3)_3C-CONHCH_2COOH$, triméthyl-acétylglycine, n'est pas réduite.
29. $NH_2CH_2CONHCH_2COOH$, glycyl-glycine, n'est pas réduite.
30. $NH_2CH_2CONHCH(CH_3)\ COOH$, glycyl-alanine, n'est pas réduite.

En étudiant cette liste on constate que les amides des acides aromatiques peuvent être réduites par un courant électrique seulement quand le groupe phényle est immédiatement lié au carbonyle de l'amide. Si le phényle se trouve séparé du carbonyle par un carbone la réduction n'a pas lieu. Nous avons pu confirmer l'influence observée par Kindler qu'exercent les groupes méthylés sur l'amide de l'acide phénylacétique. La pipéridine joue le même rôle. Dans les deux cas la substitution de l'hydrogène du groupe amide par du méthyle donne à l'amide de l'acide phénylacétique irréductible lui-même la faculté d'être réduit à 40 0/0. Le remplacement de deux hydrogènes par deux groupes méthyles ou par de la pipéridine provoque une réduction complète.

En règle générale les amides des acides gras ne sont pas réduites mais l'introduction de radicaux méthyles ou même phényles à la place d'un seul hydrogène à l'azote facilite essentiellement la réduction. Ceci n'a de valeur que pour les acides acétique et formique, car les amides de l'acide propionique substituées même par le phényle ou le méthyle ne subissent pas de réduction.

Parmi les acides aminés acylés, seul l'acide hippurique peut être réduit. Une substitution de l'hydrogène à l'azote d'une liaison peptide par du phényl n'influence pas la réduction.

Il faut noter la différence de caractère de la réduction des composés de la série aliphatique et aromatique. Pendant que les amides des acides aromatiques et leurs dérivés substitués possèdent une haute constante de réduction (*) et livrent des valeurs d'absorption d'hydrogène théoriques, les amides des acides alipahtiques ont une constante plus basse et ne se laissent réduire que jusqu'à 50-60 0/0. Nous expliquons ce phénomène par une plus grande facilité de saponification des amides aliphatiques. Par exemple, le rendement en amine d'après l'hydrogène est fortement influencé par le procédé de dissolution de l'acétanilide dans le dissolvant de de la cathode et la température durant la réduction; l'abaissement du rendement est en rapport direct avec l'augmentation d'acide acétique provoquée par l'hydrolyse. La capacité relativement faible des dicétopipérazines à être réduite dépend probablement aussi de l'hydrolyse s'effectuant dans la solution acide à la cathode.

Partie expérimentale.

Méthodes.

Une partie des amides déjà connues a été préparée selon les méthodes de la littérature originale. Les nouveaux composés ont été obtenus d'après les méthodes employées pour la synthèse de composés analogues connus. Nous indiquons leurs constantes après leurs descriptions. La cathode de plomb pour l'électroréduction était traitée selon Tafel (4), et préparée à neuf pour chaque essai. L'anode était aussi en plomb pur. L'une et l'autre avaient une surface égale à 4×6 cm². La réduction était effectuée dans une cellule poreuse, hermétiquement fermée qui renfermait, sauf la cathode un réfrigérant et un thermomètre pour régler la température.

On jugeait du degré de la réduction d'après la quantité d'hydrogène dégagé pendant l'électrolyse. L'intensité du courant était ajustée dans tous les essais à 9 A et avant chaque expérience un essai témoin était effectué dans les mêmes conditions mais sans la substance étudiée pour déterminer la quantité d'hydrogène dégagé en cm-min. Puis on introduisait la substance dans la cellule; les évaluations de l'hydrogène dégagé étaient faites toutes les 5 minutes. La différence entre la quantité d'hydrogène libéré sans substance et après l'introduction de celle-ci servait à déterminer la quantité d'hydrogène utilisé par la réduction et à calculer toute la cinétique du processus (*).

(*) A.-W. Kopérina, Vitesses de réduction de quelques amides et leurs dérivés.
(**) A.-W. Kopérina, Expériences non publiées.

Nous avons employé pour chaque essai exactement 0,01 mol. de substance. La solution anodique consistait en acide sulfurique à 20 0/0. La solution de la substance étudiée se trouvait à la cathode dans un mélange de 40 cm³ d'eau, de 30 cm³ d'alcool et de 5 cm³ d'acide sulfurique concentré (en tout 75 cm³ pour 0,01 mol. de substance).

Pour des substances difficilement solubles, nous avons employé dans des cas particuliers, de plus grandes quantités d'alcool ou d'eau et même parfois il a fallu effectuer la réduction en milieu d'acide acétique (par exemple pour le N-diphényl-benzamide). La composition de la liqueur à la cathode a été fixée presque dans tous les cas par expérience. Les autres conditions ne variaient pas. Intensité du courant — 9 A, ce qui donne pour une surface d'électrode 24 × 2 = 48 cm² une densité de 0,187 A/cm². Température de la réduction voisine de 40°. La réduction était continuée jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption d'hydrogène dans la cellule. En moyenne, la réduction de 0,01 mol. demandait près de 2 heures.

Après la réduction nous avons isolé dans la plupart des cas les produits de réaction de la liqueur cathodique ou, si la substance n'était pas réduite, l'amide initiale. Tous les essais étaient répétés deux fois.

Réduction des amides des acides aromatiques.

1. *Benzamide.* Obtenue selon Henle (5); F. — 128°. 1,21 g de la substance étaient hydrogénés dans une solution de 40 cm³ d'eau, 30 cm³ d'alcool et 5 cm³ d'acide sulfurique. Absorption d'hydrogène — 423,1 cm³ (théorie — 448 cm³); réduction de 94,4 0/0. Nous avons réduit en tout 9,68 g de benzamide. La solution acide provenant de la cathode a été évaporée dans le vide jusqu'à un petit volume et l'alcool benzylique ainsi que la benzamide inchangée ont été extraits par de l'éther dans un extracteur. Après distillation de l'éther il est resté 0,9 g ou 9,3 0/0 de substance solide. La solution épuisée par l'éther a été alcalinisée et l'amine entraînée par la vapeur d'eau dans de l'acide. La solution neutralisée a été concentrée jusqu'à petit volume, alcalinisée et épuisée de nouveau avec de l'éther. Après dessiccation et distillation de l'éther, la substance extraite a été soumise à la distillation. La principale partie passa entre 183°-185° (pour la benzylamine Eb. : 194°). Rendement — 6,05 g de benzylamine ou 70,7 0/0 de la théorie.

2. *L'amide de l'acide phénylacétique* a été préparée en faisant passer un courant d'ammoniac sec dans une solution éthérée du chlorure d'acide phénylacétique. Après recristallisation dans l'alcool F. — 158°. Tous les essais de réduction dans les dissolvants différents n'ont pas eu de succès. L'hydrogène n'était pas absorbé. L'amide a été isolée de la solution cathodique sans changement.

3. *La N-méthyl-benzamide* (6) a été obtenue par réaction entre la méthylamine et le chlorure de benzoyle en solution éthérée. Recristallisation dans l'alcool, F. 82°. Réduction dans une solution cathodique de composition normale.

La réduction de 0,01 mol. exigea 444,7 cm³ d'hydrogène ou 99,25 0/0 de la théorie. L'amine n'a pas été isolée.

4. *N-diméthyl-benzamide*, obtenue par réaction entre la diméthyl-amine et le chlorure de benzoyle en solution d'éther (7). Après une cristallisation dans l'alcool F. — 42°. La réduction de 0,01 mol. exigea 450 cm³ d'hydrogène (100 0/0). L'amine n'a pas été isolée.

5. *N-méthylamide de l'acide phénylacétique* a été obtenue selon Taverne (8) par action de méthylamine sur une solution de chlorure d'acide phénylacétique dans de l'éther. Après recristallisation dans le benzène F. 58°. La solution cathodique était composée de 5 cm³ d'acide sulfurique dans 60 cm³ d'alcool à 50 0/0. Absorption d'hydrogène pour 0,01 mol. de substance 180 cm³ ou 40,10 0/0 de la théorie. Les produits de réaction n'ont pas été étudiés.

6. *N-diméthylamide de l'acide phénylacétique* a été obtenue par action de diméthylamine sur une solution de chlorure d'acide phénylacétique dans de l'éther (8). Après recristallisation dans l'éther de pétrole. F. 43°,5. La réduction de 0,01 mol. de substance dans une solution cathodique ordinaire a exigé 435,5 cm³ ou 97-14 0/0 d'hydrogène.

7. *N-diphényl-benzamide* a été obtenue selon Hofmann (9) par action de diphénylamine sur une solution de chlorure de benzoyle dans de l'éther sec. Recristallisation dans l'alcool. F. 182°. Réduction dans de l'acide acétique. 0,01 mol. (2,73 g) de substance ont été dissous dans 60 cm³ d'acide acétique et additionnés de 10 cm³ d'alcool et 5 cm³ d'acide sulfurique. Il a été consommé pendant la réduction 443 cm³ d'hydrogène ou 100 0/0 de la théorie. Les produits d'hydrogénation n'ont pas été isolés.

8. *L'anilide de l'acide phénylacétique* a été obtenue par action de l'aniline sur le chlorure de l'acide phénylacétique dans une solution d'éther. Recristallisation dans l'eau. F. 117°. On n'a pas pu noter de consommation d'hydrogène pendant

les essais de réduction dans de différents dissolvants (alcool, eau, acide acétiq
Après les essais, l'amide était isolée des solutions à l'état inchangé.

9. *N-diphénylamide de l'acide phénylacétique*, obtenue par action de la diphén amine sur le chlorure de l'acide phénylacétique dans de l'éther. Cristallisation d l'eau, F. 74° (11).

Cette amide se comportait pendant la réduction de la même façon que l'anil de l'acide phénylacétique. Elle a été isolée inchangée après la réaction terminée.

10. *Phénylacétylpipérazine*, obtenue par action du chlorure d'acide acétique une solution éthérée de pipérazine en présence de bicarbonate de sodium. Ap la fin de la réaction la solution était filtrée et le résidu sur le filtre, formé par l'ex de soude et du chlorure de sodium, était lavé avec de l'éther sec. Après avoir cha l'éther on distillait la solution deux fois dans le vide. On a recueilli la fract passant entre 190° et 191° sous 17 mm. de pression.

La réduction de 0,01 mol. de cette amide dans le dissolvant habituel exi 426 cm³ ou 95,1 0/0 d'hydrogène. Les produits de réduction n'ont pas été étud

II. *Amides et amines substituées des acides gras.*

11. *Formamide* (Kahlbaum). Distillation sous 30 mm.; on a recueilli la fract 125°-126°. Il n'y avait pas de réduction ni dans l'alcool à différente concentrati ni dans l'acide acétique.

12. *Acétamide* (Kahlbaum). F. 82°. Ne subit pas de réduction.

13. *N-diméthyl-formamide*, obtenue par distillation d'un mélange de formiate potassium avec du chlorhydrate de diméthylamine sec (12). Le produit brut a distillé et la fraction passant à 153°-154° sous 757 mm. de pression recuei Dosage de l'azote selon Kjeldahl, 19,3 0/0. Théorie, 19,2 0/0. La réduction a effectuée dans le dissolvant ordinaire; consommation d'hydrogène, 237 cm³ 53 0/0 de la théorie. Les produits de réaction n'ont pas été étudiés.

14. *N-diméthylacétamide*, obtenue par action du chlorure d'acétyle sur la dir thylamine en solution éthérée anhydre en refroidissant fortement. La solut éthérée a été séparée du chlorhydrate de la diméthylamine par filtration et, ap départ de l'éther, soumise à une distillation. On a recueilli une fraction avec E 185°-186° sous 752 mm. (13). Azote selon Kjeldahl, 16,24 0/0, théorie, 16,09 (On n'a pas pu hydrogéner cette amide sur lacathode dans les dissolvants employ

15. *N-diphényl-formamide*, obtenue par échauffement de la diphénylamide a l'acide formique jusqu'à 120°-160° (14). Recristallisation de l'amide dans l'alc F. 73°-74°. Réduction dans une solution de 60 cm³ d'alcool, 10 cm³ d'eau et 5 c d'acide sulfurique. Absorption de 250 cm³ d'hydrogène ou 55,8 0/0 de la théor La solution cathodique diluée par de l'eau a déposé une huile qui a été dissoute épuisée par de l'éther. La solution éthérée séchée sur la potasse, filtrée et sépa de l'éther a été distillée à 292°-297° sous 738 mm. de pression. Point d'ébullit indiqué dans la littérature pour la diphénylamine, 296°,5 (15).

16. *N-diphényl-acétamide* a été obtenue par échauffement de diphénylamine d'anhydride acétique dans du xylène (16).

Après refroidissement de la solution on a recristallisé les cristaux déposés d le xylène. F. 102°-103°. La réduction a été produite dans le dissolvant ordina de la cathode car la substance n'est pas soluble dans l'eau; par contre, la solut alcoolique ne se laisse presque pas réduire. La consommation d'hydrogène a atte 150 cm³ pour 0,01 mol. ou 33,5 0/0 de la théorie. Les produits d'hydrogénat n'ont pas été isolés, mais la solution cathodique étendue par l'eau a déposé certaine quantité de diphényl-acétamide restée intacte pendant la réaction, F. 1(

17. *Acétanilide*, produit du commerce, F. 113°-114°. La réduction a été effect en solution aqueuse (71 cm³ d'eau + 5 cm³ d'acide sulfurique). En prése d'alcool la réduction ne progresse presque pas; dans le dissolvant ordinaire empl par nous elle est à peine remarquable. L'absorption d'hydrogène varie entre 3 et 72,6 0/0 selon le mode de dissolution de l'amide (avec ou sans échauffeme et selon la température de réduction. Nous avons trouvé dans la liqueur de cathode après la réduction l'acide acétique en quantité inversement proportionn à la quantité de substance hydrogénée selon les valeurs d'hydrogène absorbé. exemple quand l'absorption d'hydrogène atteignait 70 0/0 de la théorie, le déd blement de l'amide était 30 0/0 d'après l'acide acétique formé. Une absorption 35,3 0/0 d'hydrogène correspondait à une hydrolyse de 64,5 0/0 d'après l'ac acétique. C'est donc l'hydrolyse de l'acétanilide qui réduit les rendements en ami On n'a pas trouvé d'alcool éthylique dans les produits de réduction.

18. *N-diméthyl-propionylamide*, obtenue par action de diméthylamine sur chlorure de l'acide propionique. Il faut refroidir fortement pendant la réact 0,2 mol. de diméthylamine (9 g) refroidie à — 60° ont été dissous dans 100 c d'éther anhydre froid. Cette solution a été versée en remuant fortement dans solution éthérée de chlorure d'acide propionique (0,1 mol. ou 9,2 g dans 400 c

d'éther anhydre) refroidi à 10°. Le chlorhydrate de diméthylamine précipité a été essoré, l'éther chassé du filtrat et le liquide restant distillé. Presque tout passe entre 171°-175°. Rendement presque théorique. Le liquide a été distillé encore une fois avec une colonne de rectification et la fraction avec Eb_{745} : 174°,5-175°,8.

Analyse. — Trouvé : C 59,11; H 11,15; calculé : C 59,4, H 10,89. N selon Kjeldahl, trouvé : N 13,61, calculé : 13,86.

Cette amide n'a pas pu être hydrogénée à la cathode.

19. *N-diphényl-propionylamide*, obtenue par action du chlorure d'acide propionique sur la diphénylamine dans le benzène sec. 9 g de chlorure d'acide propionique et 17 g de diphénylamine ont été dissous dans 100 cm³ de benzène sec, le dissolvant a été chassé jusqu'à un volume de 50 cm³ et le mélange obtenu refroidi. Après 2-3 jours il se forme dans la solution de grands cristaux transparents. On recristallise la substance dans l'alcool, F. 64° (dans la littérature, 58°) (17).

Analyse. — Trouvé : C 79,35, H 6,95; calculé : C 80,0; H 6,67. Azote selon Kjeldahl, 6,21, théorie 6,22.

Après la réduction on a pu isoler l'amide de la solution cathodique sans changement avec F. 64°. Il n'y avait pas eu d'absorption d'hydrogène.

20. *N-diméthyl-isobutyryl-amide*, obtenue par action de diméthylamine (0,2 mol.) sur le chlorure d'acide isobutyrique (0,1 mol.) dans l'éther anhydre refroidi à 10°. On chasse l'éther et distille le reste. p. Eb_7 : 175°-176°.

Analyse. — Trouvé : 62,46; H 11,49; calculé : C 62,60; H 11,39. Azote selon Kjeldahl, trouvé : 12,04; calculé : 12,10.

L'amide n'a pas pu être réduite à la cathode.

21. *N-diphényl-isobutyryl-amide*. On mélange 0,1 mol. de chlorure d'acide isobutyrique dans 100 cm³ de toluène anhydre avec une solution de 0,1 mol. de diphénylamine dans 100 cm³ de toluène. On concentre la solution jusqu'à un volume de 100 cm³ et on le laisse refroidir. Il se forme de petits cristaux transparents. On recristallise la substance dans l'alcool, F. 90°.

Analyse. — Trouvé : C 80,03; H 7,48; calculé : C 80,38; H 7,11. Azote selon Kjeldahl, trouvé 5,59; calculé 5,85. L'amide, n'a pas pu être réduite.

22. *N-diméthyl-triméthyl-acétamide*, obtenue par action de diméthylamine sur le chlorure d'acide triméthylacétique. La réaction a été effectuée dans l'éther anhydre fortement refroidi, comme il a été décrit plus haut pour la préparation de substances analogues (voir diméthyl-propionylamide). Après élimination de l'éther, le liquide restant a passé entièrement entre 180°-181°. Après une seconde distillation avec une colonne de rectification on a recueilli la fraction avec Eb_{745} : 186°,6.

Analyse. — Trouvé : C 65,31; 11,94; calculé : C 65,11; H 11,63. Azote selon Kjeldahl, trouvé : C 10,67; H 10,85.

L'amide n'est pas réduite à la cathode.

III. *Aminoacides et leurs dérivés acylés et polypeptides.*

23. *Acide hippurique*, obtenu selon J. Baum (18). Après recristallisation dans l'eau F. 128°.

0,01 mol. d'acide hippurique a été réduit dans une solution de 40 cm³ d'eau, 30 cm³ d'alcool et 7 cm³ d'acide sulfurique. L'absorption d'hydrogène a atteint 443 cm³ ou 100 0/0 et 7 cm³ d'acide sulfurique. L'absorption d'hydrogène a atteint 443 cm³ ou 100 0/0 de la théorie. Après la réduction de 10,8 g d'acide hippurique l'alcool a été éliminé de la solution cathodique sous pression réduite. Le reste de l'acide hippurique et l'alcool benzylique ont été extraits de la solution par de l'éther pendant 12 heures. Après l'extraction le volume du liquide a été ajusté à 1 litre et l'acide sulfurique précipité par une quantité théorique de chlorure de baryum en solution. Le sulfate de baryum a été éliminé par filtration et lavé plusieurs fois par de l'alcool chaud et par de l'eau. Le filtrat et les eaux de lavage ont été concentrés dans le vide jusqu'à un petit volume, un nouveau précipité a été filtré et lavé et le filtrat évaporé dans le vide à sec. Le dépôt cristallin obtenu a été recristallisé deux fois. Rendement en chlorhydrate de benzylglycine, 10,38 g, 86 0/0. F. 215° (19). Azote total selon Kjeldahl, 6,99 0/0; théorie, 6,94 0/0.

24. *Acide phénacéturique*, obtenu selon Hotter (20) à partir du chlorure d'acide phénylacétique et de glycine par un procédé analogue à la synthèse de l'acide

hippurique. Recristallisation dans l'alcool, F. 146°. Azote selon Kjeldahl, 7,18 0/0; théorie, 7,25 0/0.

On ne note pas d'absorption d'hydrogène pendant l'essai de réduction. L'acide est isolé de la solution cathodique sans changement. Il fond après recristallisation à 146°.

25 *Acide phénylacéturique*, obtenu selon la méthode décrite par Hansdörfer (21) en chauffant un mélange d'aniline d'acide chloracétique et d'acétate de sodium anhydre. Après recristallisations répétées dans l'eau, la substance obtenue fondait à 195°.

Il n'y a pas d'absorption d'hydrogène pendant la réduction dans les différents solvants. L'acide a été isolé de la solution cathodique sans changement. F. 195°.

26. *Acétylglycine*, obtenue par la méthode commune pour la préparation des aminoacides acétylés, proposée par Knopp et Blanco (22). Rendement, 73 0/0. Après recristallisation, F. 206°.

On n'a pas réussi à réduire l'acétyl glycine à la cathode. La substance a été isolée sans changement de la solution cathodique, F. 206°.

27. *Diméthyl-acétyl-glycine*, obtenue par nous pour la première fois. On ajoute à 1 g de glycérine et 30 g de potasse anhydre dans 100 cm³ d'éther anhydre placés dans un ballon muni d'une ampoule à robinet et d'un réfrigérant ascendant, 15 g de chlorure d'acide isobutyrique. On chauffe pendant 2 heures jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de bulles de CO_2. Après élimination de l'éther on dissout la masse sèche dans de l'eau, acidule avec de l'acide chlorhydrique et épuise la solution aqueuse avec de l'éther pendant 30-35 heures. On chasse l'éther et on recristallise les cristaux blancs dans du chloroforme chaud, F. 103°-104°. La substance est facilement soluble dans l'eau, l'alcool, le chloroforme chaud, peu soluble dans l'éther et insoluble dans le benzène.

Analyse. — Trouvé : C 49,47; F 9,27; calculé C 49,65; H 9,55. Azote selon Kjeldahl, trouvé : 9,66; calculé : 9,66.

On n'a pas réussi à réduire la diméthyl-glycine. La substance a été isolée de la solution cathodique sans changement.

28. *La triméthyl-acétyl-glycine* a été obtenue par nous pour la première fois. On ajoute goutte à goutte à un mélange de 11 g de glycine et 30 g de potasse anhydre dans 110 cm³ d'éther se trouvant dans un ballon muni d'une ampoule à robinet et d'un réfrigérant ascendant une solution de 15 g de chlorure d'acide triméthylacétique. On chauffe le mélange jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement de bulles de CO_2, on chasse l'éther, dissout le résidu sec dans de l'eau et acidule légèrement avec de l'acide chlorhydrique. La triméthyl-acétylglycine est extraite de la solution aqueuse par de l'éther dans un extracteur. On chasse l'éther et recristallise les cristaux restés dans le ballon dans le chloroforme, rendement 23 0/0; F. 134°-135°. La triméthyl-acétylglycine est faciement soluble dans l'eau, l'alcool et le chloroforme chaud, peu soluble dans l'éther et insoluble dans le toluène.

Dosage (selon Libicht). — Trouvé : C 52,36; H 8,36; calculé : C 52,93; H 8,36. Azote selon Kjeldahl, trouvé : 8,32; calculé : 8,80.

On n'a pas réussi à réduire cette substance dans des conditions diverses. La triméthylacétyl-glycine a toujours été isolée de la solution cathodique sans changement.

29. *Glycyl-glycine*, obtenue selon Fischer (23). Il n'y avait pas d'absorption d'hydrogène pendant l'électroréduction, la substance n'était pas réduite.

30. *Glycyl-alanine*, obtenue selon Fischer (24). On n'a pas réussi à réduire ce peptide à la cathode.

31. *Dicétopipérazine*, obtenue selon Fischer (23). Il y a une absorption marquée d'hydrogène pendant la réduction de cette substance dans un mélange de 70 cm³ d'eau et 6 cm³ d'acide sulfurique. Les meilleurs résultats ont donné une consommation de 358 cm³ d'hydrogène pour 0,01 mol. de dicétopipérazine ou 40 0/0 de la théorie.

Après réduction la solution cathodique a été neutralisée avec de l'alcali à 10 0/0, additionnée de 5 g de MgO et l'ammoniac a été chassé selon Longi. On a trouvé 10 0/0 d'azote ammoniacal (de l'azote total). Après avoir chassé l'ammoniac on a ajouté dans la solution 10 cm³ de HONa à 30 0/0 et entraîné la pipérazine par un courant de vapeur. Cette opération a duré 40 heures. Le distillat (près de 8 litres) a été évaporé à sec sur un bain-marie. La substance cristalline déposée pendant l'évaporation a été lavée plusieurs fois à l'alcool chaud et recristallisée dans l'alcool dilué. Les cristaux obtenus donnent toutes les réactions caractéristiques pour le chlorhydrate de pipérazine. On a préparé le chloroplatinate et déterminé sa teneur en platine après l'avoir séché. Trouvé Pt 0/0 99,46; calculé 39,35.

(1) C. Heimrod, *Ber.*, 1914, **47**, 338. — (2) Tafel, *Ber.*, 1901, **34**, 1181; 1901, **34**, 258. — (3) Kindler, *Ber.*, 1927, 265, 389. — (4) Tafel. — (5) Henle, *Anleit. chem. Prakt.*, S. 83. — (6) Van Romburg, *R.*, 1885, **4**, 388. — (7) Taverne, *R.*, 1897, **16**, 34. — (8) *A.*, 1864, **132**, 166. — (9) Bischoff et Walden, *A.*, 1894, **279**, 125. — (10) Hausknecht, *Ber.*, 1889, **22**, 324. — (11) Verley, *Bull.* (3), 1893, **9**, 692. — (12) Tranchimont, *R.*, 1883, **2**, 332. — (13) Willm et Girard, *Ber.*, 1875, **8**, 1196. — (14) Beilstein, t. XII, p. 180. — (15) Kaufmann, 1909, **42**, 3482. — (16) Beilstein, t. ç^k, suppl. p. 196. — (17) J. Baum, *Z. Phys. Chem.*, 1895, **2**, 465. — (18) Beilstein, t. XII, p. 1060. — (19) Hotter, *J. prakt. Chem.* (2), 1888, **38**, 98. — (20) Hansdorfer, *Ber.*, 1889, **22**, 1797. — (21) Knopp et Blanco, *Z. Phys. Chem.*, 1925, **146**, 273. — (22) E. Abderhalden, *Phys. Prakt.*, p. 137–138. — (23) E. Fischer, *Ber.*, 1854, **37**, 2489.

(Viem. Institut Gorky de Médecine expérimentale
Laboratoire pour la chimie des protéines.)

N° 98. — L'électrolyse par étincelle (1er mémoire); par M. Pierre de BECO (1.2.40).

On a précisé l'état ou se trouvait, à l'heure actuelle, la question de l'électrolyse par étincelle, et décrit un appareillage d'une grande simplicité.

En général, quand on électrolyse une solution, les conducteurs d'amenée et de sortie du courant plongent à l'intérieur de l'électrolyte. Mais on peut également séparer le liquide de l'un ou de l'autre des conducteurs métalliques par une couche de gaz ou de vapeur, et faire passer le courant par une étincelle entre le liquide et l'électrode métallique. Les nouveaux phénomènes apparus sont des phénomènes d'électrolyse par étincelle.

On définira « l'électrolyse par étincelle » comme la décomposition chimique d'un électrolyte par un courant électrique, le courant passant entre la solution et l'une ou l'autre des électrodes métalliques, à travers une couche de gaz ou de vapeur, par l'intermédiaire d'une étincelle (*fig.* 1).

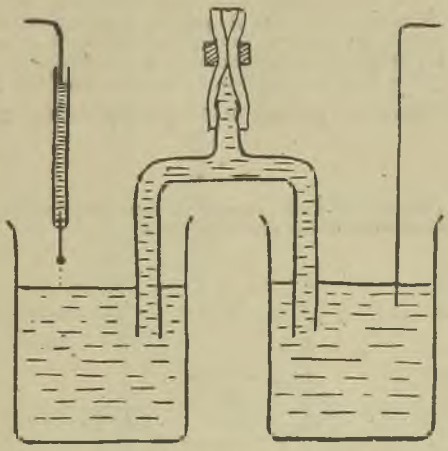


Fig. 1. — Électrolyse par étincelle.

La décomposition d'un électrolyte par passage du courant est, comme on le sait, régie par les lois suivantes :

1° Les sels se scindent en deux parties (ions) qui apparaissent toujours vers les mêmes électrodes (Loi qualitative de Davy et Berzelius);

2° *a)* Le poids du produit apparu à l'un des pôles est proportionnel à l'intensité et au temps de passage du courant;

b) Le poids du produit apparu à la cathode est proportionnel au poids équivalent du métal A/N où A est le poids atomique et N l'électrovalence du métal [Lois de Faraday (1)].

En électrolyse par étincelle, le passage du courant à travers le liquide et l'étincelle détermine deux séries de phénomènes.

1° *Les phénomènes faradiques.* — On sait qu'un électrolyte n'a qu'une seule manière de conduire le courant indépendante de la nature des électrodes.

Le passage du courant à travers l'électrolyte déterminera donc toujours une décomposition obéissant aux lois de Davy et Faraday.

En électrolyse plongeante, une quantité d'ions correspondant à la loi de Faraday arrive à chaque instant à l'électrode métallique et, puisque la conductibilité métallique est uniquement électronique, s'y décharge immédiatement. En électrolyse par étincelle, une quantité d'ions correspondant à la loi de Faraday arrive à la surface de séparation liquide-gaz, mais on ne peut présumer, *a priori*, si ces ions vont se décharger à la surface de séparation liquide-gaz, ou sortir du bain liquide et se décharger ailleurs.

Ainsi en électrolyse par étincelle :

a) On peut affirmer que le passage du courant à travers l'électrolyte a provoqué un phénomène faradique, ou « polaire » suivant la dénomination de M. Klemenc (6 à 21);

b) On ne peut *a priori*, présumer ni du mécanisme, ni de l'endroit de la décharge des ions.

2° *Phénomènes non-faradiques.* — Mais, de plus, de nouveaux phénomènes vont apparaître, dus à l'action de l'étincelle sur l'électrolyte, sur l'atmosphère gazeuse et sur l'électrode métallique. Ce seront des phénomènes non-faradiques, « apolaires » suivant la dénomination de M. Klemenc ou encore « dus à l'étincelle ».

En électrolyse plongeante, on calcule, à l'aide de la loi de Faraday, le poids théorique du corps à obtenir à l'un des pôles, et les rendements expriment le rapport du poids obtenu au poids théorique, ou, ce qui revient au même, le rapport entre la quantité de produits recueillis exprimée en équivalents électro-chimiques à la quantité de courant ayant traversé l'électrolyte exprimée en faradays.

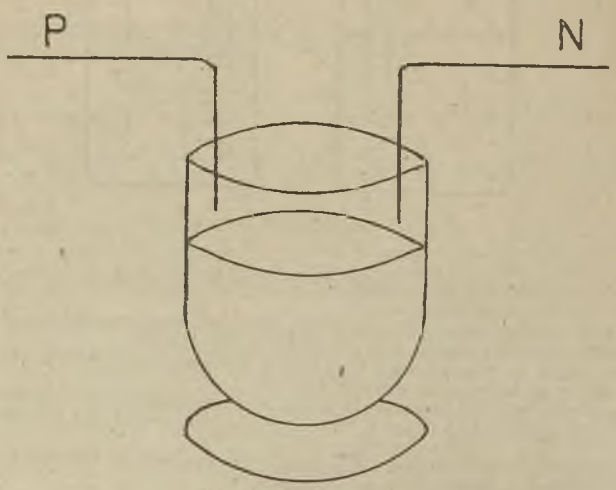
J'ai conservé cette définition du rendement pour tous les composés formés en électrolyse par étincelle, et quel que soit le mécanisme de formation du composé. Les rendements obtenus seront donc le rapport de la quantité de produits recueillis, exprimée en équivalents électro-chimiques, à la quantité de courant ayant traversé l'électrolyte exprimée en faradays.

Comme on vient de le voir, en électrolyse par étincelle, les composés sont produits non seulement par des réactions faradiques, mais également par des réactions dues à l'étincelle, aussi les rendements sont-ils parfois bien supérieurs à 100 0/0.

Il m'est souvent arrivé d'évaluer la quantité de courant, non en faradays, mais en cm³ d'hydrogène dégagés par un voltamètre à eau acidulée. On passe très facilement de l'une à l'autre de ces notations, en se rappelant que 1 cm³ d'hydrogène à 0° et 760 mm est dégagé par passage de 8 coulombs 61, soit $\frac{8,61}{96,540}$ faradays.

* * *

Dans ce travail, j'ai souvent parlé, comme de nombreux auteurs, de « vérification de la loi de Faraday en électrolyse par étincelle ».



Mais, comme on l'a vu, la loi de Faraday régit obligatoirement le passage du courant à travers l'électrolyte.

Cette locution, d'un usage courant, est donc impropre, et il vaut mieux parler de l' « établissement du bilan faradique ».

Enfin, dans toutes les expériences, à l'un des pôles de la solution l'électrode est plongeante, à l'autre pôle jaillit l'étincelle.

J'ai toujours étudié les réactions produites en solution dans le voisinage de l'étincelle, sans chercher à préciser les composés formés en même temps à l'électrode plongeante.

Aussi, quand, dans ce travail, je parle sans précisions particulières, de réactions au pôle négatif ou au pôle positif de la solution, s'agit-il toujours du pôle d'où jaillit l'étincelle.

Historique. — C'est Faraday (2) qui fit, le 4 juillet 1836, la première expérience d'électrolyse par étincelle.

Puis Gubkin (3), Klupfel (4), Makowetzky (5) abordèrent cette question.

En 1914 MM. Klemenc et Haber, en électrolysant des solutions d'acide sulfurique de toutes concentrations, montrèrent que, en électrolyse par étincelle, un grand nombre de réactions étaient dues à l'étincelle.

Ce sont les acides chlorique et perchlorique qui donnent, d'après MM. Klemenc et Eder (14), les écarts les plus considérables avec la loi de Faraday. Au pôle positif, les décompositions des acides chlorique et perchlorique atteignent respectivement 4.000 0/0 et 220 0/0 de la théorie; au pôle négatif, 700 0/0 et 20 0/0 (selon notre définition du rendement).

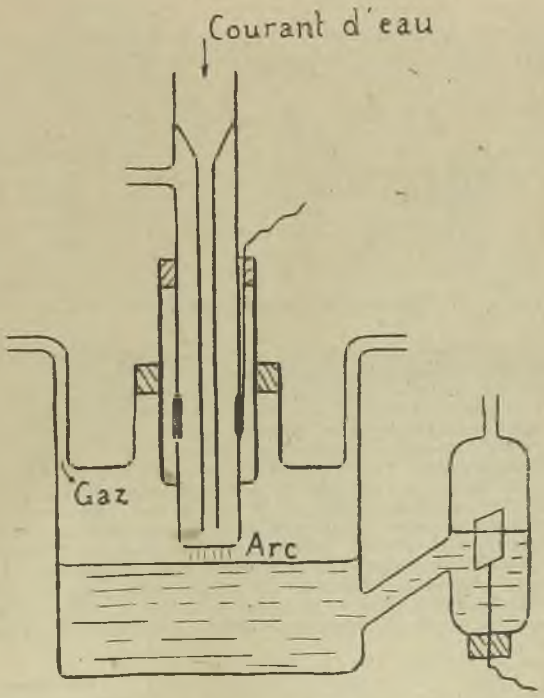


Fig. 3. — Appareil de Makowetzky.

On voit de suite que les phénomènes dus à l'étincelle sont beaucoup plus intenses à l'anode qu'à la cathode. Voici d'ailleurs des tableaux résumant les réactions dues à l'étincelle aux deux pôles.

Comme dans tous les travaux de M. Klemenc et de ses collaborateurs, ces résultats sont obtenus avec un arc éclatant sous pression de 12 à 15 mm de Hg à température inférieure à 10°.

1° *Electrolyse des solutions d'acide sulfurique* (11).

Normalité de H_2SO_4	Anode			Cathode			Total des oxydations		Rapport des rendements Anode/Cathode
	H_2O_2	SO_5H_2	$S_2O_8H_2$	H_2O_2	SO_5H_2	$S_2O_8H_2$	Anode	Cathode	
	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	
0,1	26		1	4	2	0	31	6	5
0,5	13	33	5	2	7	trace	51	9	5
1	23	72	13	4	16	4	108	24	4,5
2	46	132	20-40	3	27	6-13	207	40	5
4	30	208	140	4	29	39	378	70	5,3

2° *Réductions électrolytiques* (8, 9, 14).

Electrolyte	Cathode plongeante	Etincelle Cathode 0/0	Etincelle Anode 0/0
$HClO_3$ 1 M	Réduction faible avec Pt.....	500	2,600
$HClO_3$ 2,5 M...		650	4,050
$HClO_4$ 1 M.....	Pas de réduction sur Cu ou Pt	20	200
$KClO_3$ 0,26 M..	Faible sur électrodes usuelles.		
	Pas de réduction sur Pt ...	90	500
$NaClO_4$ 0,5 M..	Faible sur Ni ou Fe.....	Faible	
KNO_3	Donne NH_3, NH_2OH.....	Réduction en HNO_2, NO, NO_2	
$Fe_2(SO_4)_3$	Faible réduction.....	Forte réduction	
$H_2CrO_4)_3$.....	Réduction en $Cr_2(CrO_4)_3$.....	88 0/0	
$KCrO_3$.....	Faible reducttion sur Pt.....	90 0/0	

3° *Oxydations anodiques* (13).

	0/0 d'oxydation
SO_4H_2 2 N + SO_4Sn 0,03 m.	750
SO_4H_2 4,4 N + SO_4Fe 0,07 m.	770
SO_3Na_2 0,014 m.	480
SO_3NaH 0,011 m.	480
$S_2O_4Na_2$ 0,005 m.	320

Nature des dépôts cathodiques.

Dans toutes les réactions que l'on vient de voir, les oxydations ou les réductions anormales portaient sur des sels complexes ou peu stables.

D'autres travaux ont porté sur l'étude de l'électrolyse de sólutions de sels métalliques, la nature du dépôt cathodique et les rendements obtenus.

M. Guntherschulze (21), opérant sous pression de 1 à 2 mm de mercure, signala, le premier, en 1925, l'obtention systématique d'oxyde à la cathode avec des rendements souvent satisfaisants : de 70 à 120 0/0 pour $SO_4Cu.Pb(NO_3)_2.Ag(NO_3)$.

Des études qualitatives ont été faites par MM. Corbino (24) et Thon (25).

M. Klemenc et ses collaborateurs (7, 8, 9, 13) ont également électrolysé de nombreuses solutions de sels métalliques. Les nitrate, sulfate, acétate de cuivre, les nitrates d'argent et de plomb, donnent des précipités où la quantité de métal est en général tout à fait minime par rapport au reste : mélange d'hydroxydes et d'oxydes. L'anion intervient également dans la constitution du précipité; aussi pour les rendements, soustraient-ils de la masse totale la partie de sel métallique non transformée en oxyde et mise en évidence par l'analyse (Termes corr. du tableau) (8).

Electrolyte	Normalité	Coulombs	Rendements	Rendements Corr.
$Cu(NO_3)_2$	1/10	605	42	32
$CuSO_4$	1/10	551	52	31
$Pb(NO_3)_2$.....	1/7	704	78	68
$AgNO_3$.....	1/6	348	45	45
$Cu(CH_3CO_2)_2$ saturé....	1/20	759	56	—
$Cu(NO_3)_2$ + $NaCH_3CO_2$ ...	1/20 + 1/10	720	40	—
$CuSO_4$ + $NaCH_3CO_2$	1/10	640	48	—

Les caractéristiques de la décharge ont été étudiées par Makowetzky (5), Guntherschulze (22, 23), Braunbek (26) et tout récemment par MM. Klemenc et Milleret (17).

Des expériences préliminaires sur la spectroscopie de l'étincelle ont été faites par Becquerel (28, 29), Bouchotte (27), Lecoq de Boisbaudran (30, 31), Cousins (32). Mais l'étude complète de la structure même de l'étincelle fut faite par M. Pierre Jolibois (35, 42). Il exposa cette question lors de l'assemblée générale de notre Société en Mai 1938 (38). Il montra également alors comment on pouvait, à partir d'expériences sur l'électrolyse par étincelle et sur l'électrolyse avec électrodes à eau distillée, relier le mécanisme de la décharge d'ions aux électrodes aux théories modernes sur la constitution des électrolytes et l'hydratation des ions.

Fig. 4. — Spectroscopie de l'étincelle.

Objet de ce travail. — Tous les travaux de ces auteurs permettent de se faire une idée assez nette de la constitution spectroscopique de l'étincelle et de la nature de la décharge; par contre, les résultats qui concernent les réactions chimiques produites en électrolyse par étincelle sont très peu complets et peu satisfaisants; les études ont été faites sur un nombre de sels restreint et généralement dans la vapeur d'eau; à la cathode les rendements en oxyde s'espacent suivant les auteurs entre 30 et 120 0/0; aucun travail n'a été entrepris sur l'acidité que donnent les sels à l'anode.

En vue de préciser ces points particuliers, j'ai étudié l'influence de la nature des sels électrolysés, des conditions opératoires, de l'atmosphère en contact et des réactions secondaires dues à l'étincelle :

1° Au pôle négatif sur le rendement en oxyde;

2° Au pôle positif sur l'acidité obtenue, et j'ai cherché à définir les conditions dans lesquelles la loi de Faraday se vérifiait en électrolyse par étincelle.

D'autre part, j'ai voulu voir l'influence de la nature des sels électrolysés, du *p*H de la solution et de l'atmosphère en contact sur le rendement en eau oxygénée et les réactions d'oxydation au pôle positif.

Enfin, la formation électrolytique d'oxydes naissants en présence de solutions de leurs sels m'a amené à étudier la constitution chimique des précipités recueillis au pôle négatif et la formation des sels basiques.

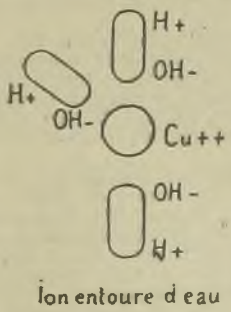


Fig. 5 — Ions entourés d'eau.

Appareillage.

Dans toutes mes expériences, j'ai utilisé le même type d'appareil. Voici la description de ses éléments essentiels :

1° *Appareillage électrique.* — Comme on l'a vu, la chute de tension provoquée par l'étincelle est assez élevée (de l'ordre de 800 volts au pôle positif).

Compte tenu de la résistance de stabilisation nécessaire pour que l'étincelle éclate sans à-coups, il faut donc une source de courant continu de plusieurs milliers de volts.

A. *Production du courant continu sous haute tension.* — Le courant du secteur (110 volts alternatif) passe par les appareils de transformation suivants :

a) Un alternostat Ferrix monté en auto-transformateur et donnant par réglage manuel toutes les tensions de 0 à 130 volts;

b) Puis un second transformateur haute tension de 3.000 volts.

La tension aux bornes du secondaire est parfaitement réglable grâce à l'alternostat.

c) Le courant alternatif sous haute tension ainsi produit passe ensuite par un redresseur : valve kénotron permettant de débiter jusqu'à 75 mA. Le chauffage du filament se fait sur le secteur à l'aide d'un petit transformateur 6 V. 5 ampères muni de sa résistance et isolé pour la haute tension.

d) Enfin, un condensateur de filtrage de capacité 1 microfarad est monté en parallèle sur le circuit haute tension.

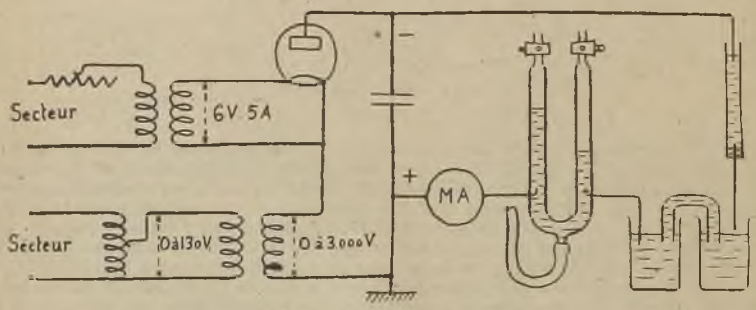


Fig. 6. — Appareillage.

B. *Circuit électrique.* — Le courant continu sous haute tension ainsi produit passe :

1° D'abord dans un milliampèremètre gradué de 0 à 100 mA.;

2° Puis dans un voltamètre à eau acidulée. L'électrolyte est constitué par une solution d'acide sulfurique à 10 g par litre.

Les électrodes sont en platine et les deux branches du voltamètre sont graduées de 0 à 50 cm³ en 1/10 de cm³. Un égaliseur de niveau permet de faire la lecture de la quantité d'hydrogène dégagé sous pression atmosphérique. Pour les calculs, on note la pression et la température et on ramène la quantité d'hydrogène dégagé à 0° et 760 mm;

3° Dans l'appareil électrolyseur proprement dit;

4° Enfin, retour par l'intermédiaire de la résistance liquide de stabilisation.

Cette résistance est constituée par une solution de CO_3Na_2 très diluée (N/2.000). Pour que la résistance soit stable, il faut que la solution soit toujours agitée. En effet, sans cela, par passage du courant, le Na^+ vient à la cathode; en dehors du voisinage des électrodes, la solution s'appauvrit en électrolyte et devient donc de plus en plus résistante.

On parvient à rendre la solution homogène à l'aide du dispositif suivant : la solution est contenue dans deux tubes de verre verticaux concentriques et de diamètres assez voisins (23 et 28 mm) (*fig.* 7). Les électrodes sont en graphite et plongent dans le tube intérieur, la distance anode-cathode étant réglable par un système à coulisse. Vers le haut et vers le bas, le liquide peut circuler librement du tube intérieur à l'espace annulaire; le tube intérieur est, en effet, percé de trous au voisinage des électrodes. Dans le tube intérieur, d'une part, la densité du courant est plus forte qu'entre les deux tubes, et, d'autre part, la solution n'est pas refroidie par contact avec l'atmosphère. Le liquide a donc tendance à chauffer plus dans le tube intérieur qu'entre les deux tubes et le thermosiphon ainsi amorcé balaye sans cesse les électrodes, et maintient la solution homogène. La résistance liquide se maintient fixe dès qu'elle a atteint sa température de régime.

2° *Appareil électrolyseur proprement dit.* — Il comprend les deux électrodes d'amenée et de sortie du courant, le tube à gaz, les vases électrolytiques contenant la solution et enfin le système d'agitation.

Electrodes. — Elles sont en platine. Dans le cas d'intensités très faibles, il faut, pour que l'étincelle puisse jaillir, que l'électrode se termine en pointe. Dans le cas de fortes intensités, pour éviter au pôle négatif un échauffement exagéré de l'électrode, celle-ci se termine par une petite sphère.

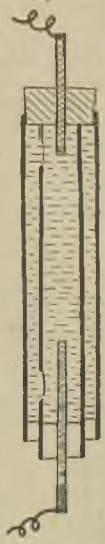


FIG. 7. — Résistance liquide.

L'échauffement de l'électrode, quand l'étincelle éclate au pôle négatif, est dû à la chute cathodique localisée au voisinage de cette électrode. Pour des intensités supérieures à 30 mA, le platine est porté au rouge blanc, se volatilise, et vient se déposer en couche très mince à la surface de la solution et sur les parois du tube à gaz. La quantité de platine ainsi volatilisée est toujours extrêmement faible : pour 100 cm³ d'hydrogène dégagée au voltamètre, on en a recueilli environ 15 mg.

Atmosphère en contact. — Sur presque toute sa longueur, l'électrode à étincelle est enfermée dans un tube parcouru par le courant de gaz désiré (hydrogène, oxygène, azote). On réalise ainsi très simplement l'atmosphère gazeuse en contact avec l'étincelle et avec la surface de la solution avoisinante (croquis).

Pour permettre une bonne agitation du liquide, et éviter les surchauffes locales, le tube à gaz est large $d = 30$ mm et plonge à peine dans la solution. Comme la vaporisation du liquide et le chauffage des gaz par l'étincelle suffit à éviter les rentrées d'air, la vitesse du courant gazeux est généralement petite (bulle à bulle au barboteur).

Vases à électrolyse. — Il est indispensable d'empêcher que l'acide formé au pôle positif au cours de l'électrolyse vienne réagir sur l'hydroxyde formé au pôle négatif, et vice-versa. On y parvient :

a) ou en répartissant la solution dans trois vases réunis par des siphons, les vases extérieurs recevant l'un l'électrode plongeante, l'autre l'électrode à étincelle;

b) ou encore, quand l'étincelle éclate au pôle négatif et que l'on obtient des oxydes insolubles, en reliant les vases anodiques et cathodiques par un siphon contenant en suspension l'oxyde du sel étudié. Ceci s'obtient facilement en faisant tremper du côté anodique le siphon dans une petite bouteille remplie d'oxyde préparé par une électrolyse antérieure (*fig.* 8 *et* 9).

Quand l'étincelle éclate au pôle positif, la chute cathodique est localisée au voisinage de l'électrolyte et les réactions produites provoquent un échauffement considérable de la solution avoisinant l'étincelle. Sans refroidissement, la température du vase anodique monte rapidement. Avec refroidissement extérieur à la glace et bonne agitation, on arrive à maintenir la température moyenne du bécher au-dessous de 10°.

Les béchers plongent également dans la glace dans le cas de solutions peu conduc-

trices. Le bécher dans lequel jaillit l'étincelle contient généralement de 200 à 400 cm³ de solution.

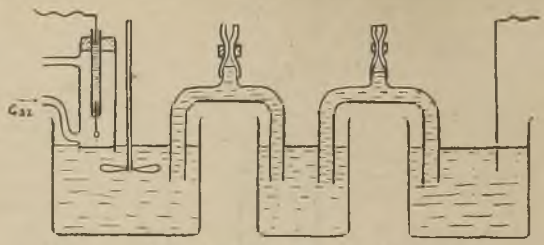


Fig. 8. — Électrolyseur à étincelle, 1er dispositif.

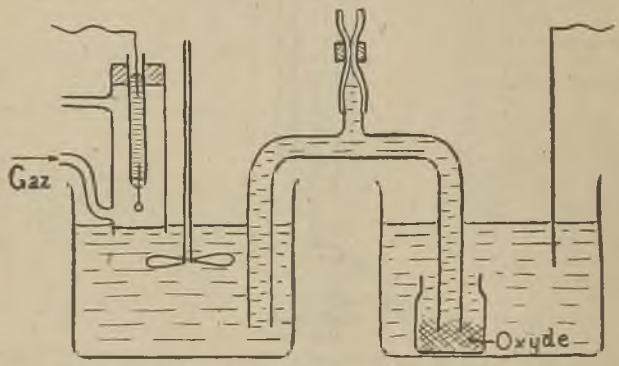


Fig. 9. — Électrolyseur à étincelle, 2e dispositif.

Agitation. — Dans l'électrolyse plongeante, la surface de contact électrode-solution est généralement grande et la densité de courant faible.

Les produits de décomposition électrolytique se mélangent alors facilement à la solution et l'agitation n'est pas indispensable.

Au contraire, dans l'électrolyse par étincelle, la zone de contact étincelle-solution est très réduite et la chaleur dégagée dans cette zone est considérable. L'agitation est donc indispensable pour que les sels de la solution et les éléments de la décomposition électrolytique ne réagissent pas sur les gaz en contact, sur les produits de la décomposition de la vapeur d'eau, ni ne se volatilisent, toutes réactions indépendantes de l'électrolyse proprement dite.

De plus, au pôle négatif, sans agitation, il peut arriver que l'oxyde formé s'accumule sous forme de grumeaux sous l'étincelle. L'étincelle, au lieu de jaillir directement sur la solution, vient toucher le précipité qui sert alors de cathode intermédiaire et donne immédiatement la formation de métal. Il faut donc réaliser un système d'agitation qui arrache le précipité de la zone négative et brasse le liquide. Mais il faut éviter que l'agitation ne donne des variations trop considérables de niveau risquant de désamorcer l'étincelle en augmentant les diffusions.

On y parvient en agitant par des palettes horizontales ou des hélices plates entraînées grâce à un petit moteur (vitesse : 60 tours-minute). Les palettes passent régulièrement sous l'étincelle à une distance maximum de 1 cm. Dès sa formation, le précipité est arraché de la zone du pôle et le brassage du liquide est excellent.

Mise en marche de l'appareil. — Elle comporte les manipulations suivantes :

1° Chasser l'air remplissant le tube à gaz par un courant rapide du gaz désiré;

2° Faire fonctionner l'agitation;

3° Allumer le filament du kénotron;

4° Mettre le contact de la haute tension. Régler la tension à l'aide de l'autotransformateur;

5° Amorcer, si c'est nécessaire, l'étincelle en enfonçant légèrement le tube à gaz;

6° Régler l'intensité à l'aide de la résistance liquide.

L'étincelle, une fois amorcée, se maintient très stable pendant toute la durée de l'électrolyse.

A la fin de l'expérience on note la quantité d'hydrogène dégagé, la température et la pression.

Influence de la pression et de la nature de la décharge électrique.

Mes expériences ont été faites à pression atmosphérique; l'appareillage en était simplifié, et l'on pouvait étudier aisément l'influence de l'atmosphère en contact. M. Klemenc (6 à 21) opérait vers 10° et sous tension de vapeur du liquide — et M. Gunterchulze (21) sous tension maxima de 1 à 2 mm en plongeant son appareil dans un mélange réfrigérant.

On peut alors se demander si mes résultats sont comparables à ceux des autres auteurs.

Il est certain qu'avec la pression et l'atmosphère en contact la nature de la décharge électrique se modifie et l'on aura suivant les auteurs, des étincelles, des effluves ou des arcs de toutes espèces.

De plus, comme le remarque M. Gunterschulze (21) : « plus petite est la tension de vapeur, d'autant plus grande sera la surface d'étalement de l'étincelle sur l'électrolyte, et d'autant plus petites seront la densité de courant et les perturbations dues à des élévations locales de température ».

Pratiquement, cependant, l'influence de la pression et de la nature de l'étincelle sur les phénomènes chimiques est généralement faible.

En effet :

a) La production d'eau oxygénée au pôle positif est, pour la plus grande partie, due à l'étincelle; or, Makowetzky (5) a montré que le rendement en eau oxygénée est indépendant de la pression et de l'atmosphère en contact (azote-oxygène);

b) Qualitativement et quantitativement, mes résultats ont toujours concordé avec ceux de M. Klemenc pour des phénomènes essentiellement influençable par l'étincelle; formation de MnO_2 à l'anode, absence de chlore en solution dans l'électrolyse des chlorures, pourcentage d'eau oxygénée dans des sulfates, etc...;

c) Enfin, pour l'étude du rendement faradique à la cathode, les résultats les plus voisins de ceux que j'ai obtenus sont donnés par M. Gunterschulze opérant sous très basse pression.

On peut donc comparer les résultats de mes travaux à ceux des différents auteurs, mais en tenant compte de ce que l'intensité des phénomènes chimiques peut varier avec la pression et la nature de la décharge.

Causes d'erreurs dues à cet appareillage.

Acidité que donne l'atmosphère en contact. — Dans mes expériences, l'atmosphère entourant l'étincelle était composée :

1° De vapeur d'eau et de ses produits de décomposition. Par action de l'étincelle l'eau est en effet vaporisée et décomposée;

2° Du gaz remplissant le tube où éclate l'étincelle;

3° D'air dissous par la solution et se dégageant au contact de l'étincelle.

L'étincelle provoque des réactions entre tous ces produits, et l'on comprend que sous courant d'azote ou dans l'air il se fasse une grande quantité d'acide nitrique, comme le signalait Makowetzky (5) dès 1911.

Même au pôle négatif, on peut mettre en évidence par leurs réactifs la formation d'acides nitreux et nitriques, dans l'air, sous courant d'azote ou d'oxygène.

Ces deux acides sont susceptibles de dissoudre les hydroxydes et de fausser le rendement. J'ai cherché à étudier le rendement de leur production dans le cas où la solution est alcaline, donc spécialement apte à les absorber. Dans ce but, j'ai électrolysé sans agitation des solutions de soude N/10 sous 30 à 40 mA.

Après électrolyse, on concentrait la solution (qui n'avait aucune odeur d'ammoniaque) et on dosait l'acide nitreux au permanganate et l'acidité totale par un dosage d'azote au Schlösing. Comme d'habitude, on calculait les rendements des acides formés en équivalents faradiques. Ils exprimaient ainsi directement la diminution par neutralisation du rendement de la formation de la soude obtenue à la cathode par électrolyse.

1° *Electrolyse dans l'air.*

cm³ hydrogène dégagé au voltamètre	Intensité	Rendem. NO_3H	Rendement Acidité totale
100	30 mA	22 0/0	42 0/0
150	40 mA	16	38
100	40 mA	20	40

2° *Electrolyse sous courant d'azote pur.*

La formation d'acide provient ici de l'action du courant gazeux d'azote sur les produits de décomposition de la vapeur d'eau.

cm³ hydrogène dégagé au voltamètre	Intensité	Acidité totale
170	30 mA	13 0/0
170	40 mA	12

La quantité d'acide formé ici reste considérable; il faut donc éviter d'opérer sous courant d'azote quand l'hydroxyde obtenue est soluble ou facilement attaquable par les acides.

3° *Electrolyse sans agitation sous courant d'oxygène.*

La formation d'acide nitreux et nitrique vient de l'air dissous en solution et des impuretés du courant gazeux.

cm³ hydrogène dégagé au voltamètre	Intensité	Acidité totale
90	40 mA	3 0/0
70	40 mA	3

L'acide n'est donc plus formé ici qu'en faibles quantités.

Causes d'erreur dues au voltamètre. — Comme on l'a vu, la mesure de la quantité de courant ayant traversé l'électrolyte était faite à l'aide d'un voltamètre contenant une solution d'acide sulfurique 10 g par litre.

Au pôle positif du voltamètre la formation d'oxygène est souvent accompagnée de celle d'ozone, d'eau oxygénée, d'acide persulfurique, et d'acide nitrique quand la solution contient de l'azote dissous.

On ne peut donc se baser pour les mesures sur l'oxygène dégagé.

Au contraire, au pôle négatif, une fois la solution et l'électrode saturées en hydrogène, le dégagement gazeux correspond à peu près à la théorie.

Cependant, avec ce type de voltamètre, il intervient toujours de nombreuses causes d'erreur : établissement des tensions de vapeur, gouttelettes d'eau sur les parois, hydrogène et oxygène dissous, graduation de la burette, etc... Au total, on doit s'attendre à avoir une erreur de 2 à 3 0/0 dans le calcul du rendement par lecture du voltamètre à eau acidulée.

Erreur due à la diffusion des produits obtenus. — Quand les produits obtenus sont solubles, la diffusion vers l'autre pôle entraîne une erreur assez importante.

La diffusion sera encore fortement augmentée par l'agitation de la solution.

Enfin, le gaz carbonique de l'air peut réagir sur les hydroxydes formés à la cathode et fausser le rendement.

Conclusion.

L'extrême simplicité de cet appareillage permettait d'effectuer les montages électrolytiques en des temps très courts, de ne pas avoir à surveiller l'appareil pendant toute la durée de l'électrolyse, et de pouvoir remplacer très rapidement tout élément abîmé.

Mais cet appareillage entraîne un certain nombre de causes d'erreur : diffusion, traces de vapeur nitreuses; cependant, comme on le verra, chaque cas particulier étudié entraîne de nouvelles causes d'erreurs importantes : sursaturation, cataphorèse, transport d'ions, etc...

Aussi, en électrolyse par étincelle, vaut-il mieux essayer d'établir la généralité des phénomènes observés, plutôt que de chercher à obtenir une précision très poussée. A ce point de vue, l'appareillage que j'ai adopté m'a donné toute satisfaction. Il permet, de plus, d'étudier très simplement l'influence de l'atmosphère en contact (hydrogène, oxygène) sur les produits formés par électrolyse.

N° 98 bis. — L'électrolyse par étincelle (2e mémoire). Réactions au pôle positif; par M. Pierre de BECO (4.2.40).

On a montré qu'au pôle positif :

a) La loi de Faraday était vérifiée pour l'acidité que donnent les chlorures, les sulfates, les nitrates et les phosphates. Dans d'autres cas, l'étincelle décomposait soit l'acide, soit même le sel;

b) La production d'eau oxygénée dépendait de la nature du sel en présence et du pH de la solution. En particulier, le rendement en eau oxygénée diminuait considérablement en solution alcaline ou en présence de chlorures;

c) Sous courant d'hydrogène, on observait encore la formation d'eau oxygénée, et, avec du sulfate manganeux, celle du bioxyde de manganèse hydraté.

I. Réaction d'oxydation au pôle positif.

Formation d'eau oxygénée.

Un des points les plus curieux de l'électrolyse par étincelle est la formation systématique et très abondante d'eau oxygénée quand l'étincelle éclate au pôle positif.

On n'observe pas de phénomène analogue en électrolyse plongeante ou plutôt, on admet, d'habitude, que l'eau oxygénée, toujours obtenue à l'anode en quantité inférieure au rendement faradique, se forme par décomposition d'un peroxyde intermédiaire : perborate, percarbonate, etc... En électrolyse par étincelle, rien de comparable, et Makowetzky (5) montra que l'eau oxygénée s'obtenait au pôle positif, à température ordinaire, quelles que soient l'intensité du courant, la pression, la nature de l'électrode et la longueur de l'étincelle.

Ce phénomène a été l'objet de nombreuses études théoriques dont on peut conclure que la formation d'eau oxygénée provient de la réaction : $2\ OH = H_2O_2$ qui se produit à la surface même de la solution sur un film liquide très mince.

En effet, l'eau oxygénée ne peut se produire à l'état de vapeur car :

a) Quand une étincelle éclate en phase gazeuse avec des teneurs comparables en hydrogène et en oxygène, il ne se forme pas d'eau oxygénée ; on observe bien un peu d'eau oxygénée par passage du courant sur la vapeur d'eau avec ou sans électrodes, mais à température inférieure à — 100° (45);

b) Le passage sur une solution d'acide sulfurique dilué, des gaz retirés du chemin de la décharge, ne laisse que des traces d'eau oxygénée (32);

c) Des produits à faible concentration et restant en solution font fortement diminuer le rendement en eau oxygénée : soude par exemple. De plus, les études de MM. Klemenc et Kalisch (16) sur la catalyse par l'acide chlorhydrique montrent que la réaction de formation d'eau oxygénée se fait sur un film liquide superficiel très mince.

Enfin, dans l'électrolyse des solutions d'acide sulfurique, la formation d'eau oxygénée est accompagnée — et sans variation discontinue — de celle des acides permono et disulfurique. Or, l'acide sulfurique ne sort pas de la solution, ces trois produits d'oxydation sont donc formés en phase liquide.

D'ailleurs, M. Pierre Jolibois (46) n'a pu former d'eau oxygénée en faisant circuler, suivant le dispositif qu'il a décrit, de la vapeur d'eau dans le compartiment cathodique d'un tube de Geisler, et en condensant ensuite la vapeur dans l'air liquide.

De plus, des études spectroscopiques faites par M. Pierre Jolibois (36 à 41), il résulte que :

a) « La réaction $2OH = H_2O_2$ se produit sur la tache cathodique à l'endroit même atteint par l'étincelle »;

b) « La présence (38, p. 1437) d'eau oxygénée dans le cas de l'électrolyse par étincelle est liée à la présence d'une grande quantité d'ions OH de deux provenances différentes : les uns sont libérés par l'électrolyse des molécules d'eau qui entourent les ions, les autres sont le résultat de la dissociation de l'eau suivant la réaction : $H_2O = OH + H$ à l'endroit même où l'étincelle frappe le dissolvant. »

Une des preuves expérimentales de la formation faradique d'eau oxygénée est donnée par des expériences récentes de M. Klemenc sur la comparaison des réactions d'électrolyse par étincelle en courant continu et en courant alternatif : « Le résultat obtenu à partir d'un même nombre de coulombs est légèrement plus fort en courant continu qu'en courant alternatif parce qu'en courant continu il se produit une oxydation polaire en eau oxygénée (19, p. 317) ».

But de l'étude. — J'ai voulu voir, d'une part, quelle était l'influence des anions et du pH sur le rendement en eau oxygénée ainsi produite et, d'autre part, quelles seraient les réactions obtenues en électrolyse par étincelle avec des solutions qui, en électrolyse plongeante, donnent normalement des peroxydes.

Enfin, j'ai voulu connaître quelle était l'influence de l'atmosphère gazeuse (H_2 et O_2) sur le rendement en eau oxygénée. Ces électrolyses se faisaient avec agitation du liquide sous 30 à 40 mA, intensité donnant, d'après Makowetzky (5), le maximum de rendement en eau oxygénée. La température était toujours maintenue inférieure à 10° par refroidissement extérieur du bécher anodique à la glace (les réactions, comme on l'a vu, font chauffer énormément la solution au voisinage de l'anode). Pour rendre les essais comparables, on arrêtait les électrolyses après passage du même nombre de coulombs : 40 à 50 cm³ de H_2 étaient dégagés au voltamètre.

Dosage de l'eau oxygénée au permanganate, dosage de l'oxydation totale par un réducteur approprié et retour par le permanganate.

Voici les résultats obtenus :

1° *Electrolyse d'une solution de SO_4Na_2 N/10.* — Le seul produit d'oxydation obtenu est l'eau oxygénée. Rendements : dans l'oxygène, 210 0/0 : dans l'hydrogène 140 0/0;

2° *Electrolyse d'une solution de NO_3K N/10.* — Rendements en H_2O_2 : dans l'oxygène, 210 0/0, dans l'hydrogène, 140 0/0;

3° *Electrolyse d'une solution de PO_4H_2K N/5.* — Rendement dans l'oxygène : 210 0/0. Même résultat au sulfate ferreux et par analyse directe au permanganate;

4° *Electrolyse de solutions d'acétate de sodium et d'acide acétique N/10.* — En électrolyse, par étincelle, l'acide acétique est détruit au pôle positif dans l'oxygène comme dans l'hydrogène; en effet, les solutions d'acétate de sodium ne donnent qu'une acidité anodique très faible.

De plus, dans l'oxygène comme dans l'air, il se produit une véritable combustion de l'acide acétique car, en électrolysant dans l'oxygène ou dans l'air un sel de cuivre en présence d'un grand excès d'acide acétique, l'auréole anodique augmente considérablement, ce qui ne se produit pas dans le gaz d'éclairage (expérience inédite de M. Pierre Jolibois).

Malgré la destruction de l'acide acétique, on peut mettre en évidence la formation d'eau oxygénée par l'iodure de potassium ou le permanganate. On est gêné, pour observer la fin du dosage de l'eau oxygénée par le permanganate, par une réaction secondaire, et il vaut mieux titrer par l'iodure de potassium avec retour par l'hyposulfite.

La réaction de l'eau oxygénée sur l'iodure de potassium est lente : j'ai alors titré comparativement, après trois quarts d'heure de contact avec l'iodure de potassium, l'iode formée dans le bécher anodique et celui que donne une prise de permanganate N/10.

Les nouvelles quantités d'iode formées au bout de 10 H dans le bécher anodique et dans le bécher contenant le sel manganeux, étaient très faibles et du même ordre. Il n'y avait donc probablement pas de réaction secondaire.

Les rendements dans l'oxygène ont été de 299 et 301 0/0 pour 12 et 15 cm³ d'H_2 dégagé au voltamètre.

Ainsi, les rendements sont très élevés et il est peu probable que les dosages soient faussés par une réaction secondaire; en tout cas, le titrage n'a pu être faussé par la présence d'acide oxalique, puisque les acétates ne donnent pas d'acidité anodique et que l'iodure de potassium est oxydé. Il est possible d'ailleurs qu'à côté de l'eau oxygénée, on ait un peu d'acide peracétique, qui se forme normalement par action de l'eau oxygénée très concentrée sur l'acide acétique pur (47).

5° *Electrolyse d'une solution de ClNa N/10.* — Mass et Hiebert (48) ont montré que les acides halogénés réagissent de la manière suivante sur l'eau oxygénée :

a) FH agit comme stabilisant, les autres acides halogénés provoquent sa décomposition à toutes concentrations;

b) A partir d'une certaine concentration, il y a en plus libération de l'halogène de l'acide.

La concentration critique d'acide chlorhydrique est de 15 0/0 d'HCl pur pour des solutions à 5 0/0 d'eau oxygénée. Au contraire, elle est très faible pour l'acide bromhydrique, nulle pour l'acide iodhydrique.

Rien d'étonnant alors qu'en électrolyse par étincelle, les bromures et les iodures donnent la formation de brome et d'iode, et qu'au contraire, les chlorures fournissent de l'acide chlorhydrique et de l'eau oxygénée.

On peut tirer très facilement au permanganate l'eau oxygénée formée. Voici les résultats obtenus :

Eau oxygénée dans l'oxygène : 90 0/0.

Eau oxygénée dans l'hydrogène : 80 0/0.

Ce faible rendement en eau oxygénée n'a rien de surprenant puisque :

a) Comme l'a démontré M. Klemenc (1), l'acide chlorhydrique a une action catalytique destructrice sur les réactions d'oxydation au pôle positif;

b) Comme le précisent Mass et Hiebert (48), l'acide chlorhydrique formé décompose l'eau oxygénée obtenue.

6° *Electrolyse de solutions à pH supérieur à 7.* — *a)* Electrolyse d'une solution de phosphate dipotassique à 175 g par litre.

Au départ, le *p*H de la solution est de 9.

En électrolyse plongeante, on obtient, avec un anode en platine, sous la même intensité, un rendement d'oxydation de 20 0/0 au sulfate ferreux par suite de la formation de perphosphate.

Avec étincelle on a, dans l'oxygène, un rendement de 125 0/0 en produit d'oxydation, aussi bien directement au permanganate que par le sulfate ferreux. Il n'y a plus de perphosphate, mais de l'eau oxygénée.

b) Electrolyse d'une solution de borax N/10.

Au départ de *p*H de la solution est de 9,5.

Le rendement en eau oxygénée dans l'oxygène a été de 95 0/0;

c) Electrolyse d'une solution de baryte N/10.

*p*H de 13.

On sait qu'en ajoutant de l'eau oxygénée à une solution fraîche de baryte en excès il précipite, plus ou moins rapidement, du peroxyde hydraté BaO_2nH_2O (49).

On se trouve donc dans des conditions très favorables pour stabiliser toute l'eau oxygénée formée.

En fait, en électrolyse par étincelle, dans l'oxygène, on trouve par analyse au permanganate après addition d'acide chlorhydrique :

1° En solution, un pourcentage d'oxydation nulle;

2° Dans le précipité, un pourcentage d'oxydation inférieur à 12 0/0.

On voit qu'il ne s'est formé que très peu de BaO_2; la réaction $2OH = H_2O_2$ ne se produit que faiblement en solution alcaline.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Nature du sel	Normalité	p_H au début de l'électrolyse	Atmosphère en contact	Rendement en H_2O_2 0/0	Rendement en O_2 total 0/0
SO_4Na_2	N/10	7	H_2	140	140
			O_2	210	210
NO_3K.....	N/10	7	H_2	140	140
			O_2	210	210
PO_4H_2K	N/10	4,8	O_2	220	220
CH_3CO_2H	N/10	2	O_2	300	300
ClNa	N/10	7	H_2	80	80
			O_2	90	90
PO_4HK_2.....	3 N	9	O_2	125	125
$B_4O_7Na_2$	N/10	9,5	O_2	95	95
$(OH)_2Ba$.....	N/10	15	O_2	10	10

Dans l'eau pure le rendement en eau oxygénée est, d'après M. Klemenc, de 35 0/0 (11, p. 368).

Formation de peroxydes.

L'électrolyse par étincelle ne donne, comme on l'a vu, de persels ni avec les borates, ni avec les phosphates, mais conduit à la formation d'eau oxygénée.

La production de peroxydes, en électrolyse par étincelle, m'était donc tout d'abord apparue comme une réaction secondaire résultant de l'action de l'eau oxygénée sur les sels (42).

Cependant l'électrolyse par étincelle de solutions concentrées de sels métalliques peut donner directement des peroxydes : M. Klemenc (10, p. 355), en particulier, a montré que, dans la vapeur d'eau, les solutions de $MnCl_2$, $(ClO_3)_2Mn$, $(NO_3)_2Pb$, NO_3Ag, SO_4Ag_2 et des sels de chrome trivalents, donnaient des peroxydes au pôle positif. Il ne s'en forme pas avec les solutions de nickel et de cobalt.

J'ai vérifié que dans l'hydrogène :

a) Une solution de SO_4Mn N/10 ne donne que de l'eau oxygénée au pôle positif;

b) Une solution de SO_4Mn N, neutre ou en solution d'acide sulfurique N/10, donne un dépôt abondant de MnO_2. Résultat d'autant plus intéressant qu'en solution neutre, l'eau oxygénée ne donne pas de peroxyde avec le sulfate de manganèse. Il s'agit donc d'une oxydation directe par les oxhydriles;

c) Il m'a été impossible d'obtenir un peroxyde avec le sulfate de cobalt, même en solution 5N et dans l'oxygène.

Conclusions.

Ainsi, la formation d'eau oxygénée au pôle positif varie essentiellement avec la nature du sel électrolysé, et, du point de vue du rendement, on peut distinguer trois catégories de sels :

1° *Sulfates, nitrates, phosphates monobasiques.* — Ils donnent dans les conditions

de mes expériences un rendement en H_2O_2 de 220 0/0 dans l'oxygène, et de 140 0/0 dans l'hydrogène.

Les anions de ces sels n'ont pas d'influence sur le rendement.

MM. Klemenc et Kantor (11, p. 368) ont montré de même que dans l'électrolyse des sulfates, les cathions, en dehors du cathion H + (acidité), n'influençaient pas le rendement.

2° *Acétates et acide acétique* conduisant, malgré leur destruction, à un rendement de l'ordre de 300 0/0 dans l'oxygène.

3° *Chlorures et sels à pH alcalin*, donnant un rendement beaucoup plus faible en H_2O_2 par suite des deux actions suivantes :

a) Catalyse négative de la réaction $2OH = H_2O$, catalyse d'autant plus poussée que le *p*H de la solution est plus élevé;

b) Destruction lente de l'eau oxygénée formée.

Les rendements en eau oxygénée varient également avec la nature de l'atmosphère en contact : dans l'hydrogène, les rendements sont en moyenne de 35 0/0 inférieurs à ceux qu'on obtient dans l'oxygène.

Ceci semble être une preuve que l'hydrogène moléculaire ou atomisé par l'étincelle, réagit partiellement sur les OH qui sont formés dans l'étincelle, et sur la tache lumineuse, c'est-à-dire dans tous les endroits où ce gaz peut accéder facilement.

Enfin, les conditions de formation des peroxydes sont tout à fait différentes en électrolyse plongeante et en électrolyse par étincelle. Dans le second cas, les persels sont difficiles à préparer, l'action catalytique du métal de l'électrode disparaît, mais il apparaît des réactions nouvelles dues à l'influence spécifique de l'étincelle.

II. Acidité formée au pôle positif.

Acidité proprement dite.

Par électrolyse des solutions, des ions en quantité équivalente à la loi de Faraday arrivent à la surface de séparation liquide-gaz.

Ces ions vont être en présence d'une part de la vapeur d'eau et du gaz de l'atmo-

Ces ions vont être en présence d'une part de la vapeur d'eau et du gaz de l'atmosphère en contact, et d'autre part des produits formés par l'étincelle : H_2O_2, H et OH, O, produits d'atomisation de l'atmosphère en contact, etc.

Il est d'un intérêt capital pour comprendre le mécanisme d'électrolyse par étincelle de savoir comment et quand on peut, malgré tous ces produits en présence, établir le bilan faradique.

En vue de cela Makowetzky (5) opérait dans les atmosphères d'azote : la différence entre tous les produits d'oxydation et de réduction à l'anode était équivalente à la quantité d'hydrogène dégagée au pôle négatif et la loi de Faraday s'appliquait.

Mais cette méthode a l'inconvénient de ne donner aucun éclaircissement sur les réactions qui se sont produites. C'est pourquoi j'ai jugé plus intéressant d'électrolyser des solutions de sels neutres et de mesurer l'acidité formée au pôle positif.

L'acidification anodique est, en effet, une des réactions les plus générales de l'électrolyse; avec électrodes plongeantes, par exemple, de nombreux sels donnent à l'anode d'une part un dégagement d'oxygène et d'autre part de l'acide qui se dissout dans la solution.

Cependant, même en électrolyse plongeante, quand on mesure l'acidité anodique ou l'alcalinité cathodique on ne trouve jamais une quantité de produits équivalente à celle de l'hydrogène dégagé au voltamètre.

Voici, par exemple avec notre appareillage (mais les deux électrodes plongeant dans la solution), les rendements en soude donnés par une solution de SO_4Na_2 N/10.

Les dosages ont été faits par une solution d'ClH N/10 avec l'hélianthine comme indicateur.

H_2 du voltamètre.....	10 cm³	27 cm³	38 cm³	50 cm³	70 cm³
NaOH mssuré....	104 9/0	100 0/0	95 0/0	93 0/0	92 0/0

L'hélianthine étant un indicateur à zone de virage acide, on comprend qu'au début la quantité de soude mesurée soit en léger excès sur la théorie. Mais le rendement tombe rapidement, au fur et à mesure que l'électrolyse se poursuit.

De même à l'anode, une solution de SO_4Na_2 N/10 donne en électrolyse plongeante un rendement de 90 0/0 pour 40 cm³ d'hydrogène dégagée au voltamètre.

Cette diminution du rendement est due aux deux causes suivantes :

1° La diffusion vers la cathode de l'acide anodique et vers l'anode de l'alcali cathodique et la neutralisation qui en résulte. L'agitation augmente encore cette diffusion;

2° La mobilité très élevée des ions H^+ de l'acide anodique et des ions OH^- de

l'alcali cathodique. Étant beaucoup plus mobiles que les ions constitutifs des sels, ils les remplacent dans la conduction à travers le liquide; en pure perte pour le rendement l'ion H^+ disparaît du bécher anodique et l'ion OH^- du bécher cathodique.

Ainsi les acides et les bases obtenues en électrolyse se détruisent en partie dès leur formation et les rendements qu'on obtient par acidimétrie ou alcalimétrie sont donc toujours inférieurs à la théorie.

Pour éviter ces inconvénients j'ai placé en série dans un circuit électrique l'électrolyseur proprement dit et un appareil de format identique, mais avec électrodes plongeantes, suivant le schéma indiqué (*fig.* 10).

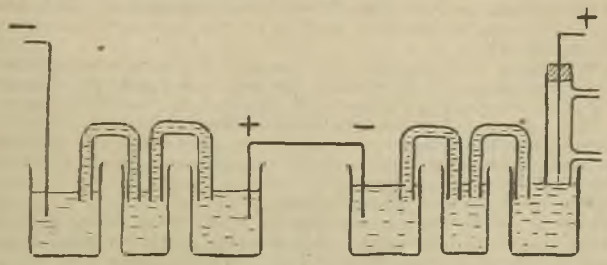


Fig. 10. — Électrolyseurs en série.

Avec cet appareillage la diffusion et le transport des ions sont de même ordre dans les deux électrolyseurs, et en électrolysant les mêmes solutions on peut donc comparer l'acidité obtenue dans les deux vases anodiques.

Les électrolyses se faisaient avec des intensités de 30 à 40 mA, la température étant maintenue inférieure à 10°, et l'on dégageait toujours de 40 à 50 cm³ d'hydrogène au voltamètre. Pour connaître l'influence de l'atmosphère en contact, le tube à gaz était parcouru par des courants d'hydrogène ou d'oxygène.

L'acidité obtenue était mesurée par une solution de soude N/10 avec un indicateur approprié.

Pour la détermination du rendement on comparait :

1° Les nombres d'équivalents dus à l'acidité en électrolyse plongeante et en électrolyse par étincelle;

2° Le nombre d'équivalents obtenus en électrolyse plongeante ou en électrolyse par étincelle au nombre d'équivalents donnés par le coulomètre en série.

Voici les résultats obtenus :

1° Électrolyse d'une solution de SO_4Na_2 N/10.

En électrolyse plongeante, les dosages au sulfate ferreux montrent qu'il ne se forme pas de persulfate : il n'y a, donc, avec anode plongeante qu'un dégagement d'oxygène et la formation d'acide sulfurique.

Dosage de l'acidité des solutions avec l'hélianthine comme indicateur.

Atmosphère en contact	Rendement plongeant	Rendement étincelle	Rapport des rendements $\frac{\text{étincelle}}{\text{plongeant}}$
H_2	91 0/0, 88 0/0	94 0/0. 92 0/0	103 0/0, 105 0/0
O_2	91 0/0, 88 0/0	95 0/0, 94 0/0	106 0/0, 108 0/0

Le léger excès d'acidité que l'on trouve en électrolyse par étincelle vient de l'acide nitrique donné au contact de l'étincelle par l'air dissous en solution. Au contact d'eau oxygénée l'acide nitreux ne pourrait subsister; d'ailleurs l'hélianthine n'est pas décomposée.

2° Électrolyse d'une solution de PO_4KH, N/10.

Hélianthine comme indicateur.

L'acidité est du même ordre que dans le cas du sulfate; l'effet tampon empêche de juger avec grande précision de la fin du virage.

3° Électrolyse d'une solution de NO_3K N/10.

On constate une odeur marquée de vapeurs nitreuses au tube à dégagement. Pas de décoloration de l'hélianthine.

Atmosphère en contact	Rendement plongeant	Rendement étincelle	Rapport des rendements $\frac{\text{étincelle}}{\text{plongeant}}$
H_2	86 0/0	72 0/0	85 0/0
O_2	86 0/0, 91 0/0	91 0/0, 99 0/0	107 0/0, 110 0/0

Ici l'influence de l'atmosphère en contact est très marquée : l'acidité, dans l'oxygène en léger excès sur celle qu'on obtient en électrolyse plongeante, baisse nettement dans l'hydrogène.

4° Électrolyse d'une solution de ClNa N/10.

Avec anode plongeante en platine, on obtient un dégagement considérable de chlore, et l'hélianthine est complètement décolorée.

En électrolyse par étincelle, la solution n'a aucune odeur de chlore et l'hélianthine y garde ses propriétés d'indicateur. Cependant, à la sortie du tube à gaz on sent une légère odeur de chlore. Dans la vapeur d'eau, M. Klemenc (14, p. 7) a observé les mêmes phénomènes : pas de chlore libre en solution mais du ClO_3 dans les gaz.

Résultat : dans l'oxygène : acidité de 88,85 et 80 0/0; dans l'hydrogène : acidité de 92 0/0 et 91 0/0.

Ainsi, en électrolyse par étincelle, et, bien qu'il se produise en même temps de l'eau oxygénée, une solution de chlorure de potassium donne à l'anode *une formation quantitative d'acide chlorhydrique* alors qu'en électrolyse plongeante on a un dégagement de chlore et une acidité résiduelle très faible.

Pour les chlorures, à l'inverse des nitrates, le rendement est plus élevé dans l'hydrogène. L'acide chlorhydrique s'oxyde en effet facilement et, au contraire, l'acide nitrique est aisément réductible.

5° Électrolyse des bromures et des iodures.

En électrolyse par étincelle, une solution de BrNa N/10 donne immédiatement a coloration du brome au pôle positif. Une solution de IK N/10 donne dans l'oxygène des rendements en iode de 95 et 73 0/0. Antérieurement, Klupfel (4) avait également observé la production quantitative d'iode au pôle positif. L'acidité disparaît donc : rien d'étonnant d'ailleurs, l'eau oxygénée détruisant les acides bromhydrique et iodhydrique dès leur formation.

6° Électrolyse des acétates.

On sait qu'en électrolyse plongeante les solutions diluées d'acétates alcalins donnent à l'anode de l'acide acétique et des hydrocarbures (réactions dites de Kolbe). Cette formation d'hydrocarbures s'interprète généralement par la décomposition d'un peroxyde intermédiaire instable (51).

Pour savoir ce que devenait l'acidité en électrolyse par étincelle, j'ai électrolysé des solutions d'acétate de sodium N/5 et N.

L'acide acétique obtenu était tiré par de la soude en présence de phtaléine, après avoir chassé par ébullition le gaz carbonique contenu dans la solution.

Résultats obtenus :

Atmosphère en contact	Concentration	Rendement étincelle	Rendement plongeant
O_2	N/5	10 à 15 0/0	55 à 75 0/0
	N	30	55
H_2	N/5	38	70

Ainsi, en électrolyse par étincelle, l'acide acétique est détruit dès sa formation. La destruction est plus importante dans l'oxygène que dans l'hydrogène.

Tous ces résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Nature du sel	Normalité	Atmosphère gazeuse	Rendement en acidité par rapport au coulomètre : plongeant	Rendement en acidité par rapport au coulomètre : étincelle	Rapport des rendements $\frac{\text{étincelle}}{\text{plongeant}}$
			0/0	0/0	0/0
SO_4Na_2	N/10	H_2	90	93	104
SO_4Na_2	N/10	O_2	90	97	107
NO_3K.....	N/10	H_2	86	80	87
NO_3K.....	N/10	O_2	86	92	108
PO_4H_2K	N/10	O_2	90	92	103
ClNa	N/10	H_2	Dég. de Cl	91	
ClNa	N/10	O_2	Dég. de Cl	85	
IK	N/10	O_2	nulle	nulle	
CH_3CO_2Na	N/5	H_2	70	30	
CH_3CO_2Na	N/5	O_2	55 à 75	10 à 15	
CH_3CO_2Na	N	O_2	80	30	

Décomposition des sels.

On a vu que l'acide obtenu à l'anode peut être entièrement décomposé par l'étincelle. C'est le cas des iodures ou des acétates. Mais en plus le sel lui-même peut être détruit en proportion considérable.

M. Klemenc a publié de nombreux travaux sur ces questions. Les tableaux de l'introduction résument les résultats obtenus par lui et ses collaborateurs.

On peut voir sur ces tableaux que la réduction du chlorate de potassium peut atteindre 500 0/0 du rendement faradique, l'oxydation des sulfites et bisulfites 0,14 M atteint 480 0/0, celle de l'hydrosulfite 0,005 M 320 0/0.

Conclusion.

Ces résultats montrent que, du point de vue de l'acidité obtenue, on peut distinguer trois catégories de sels :

1° Sulfates, nitrates, phosphates qui donnent au pôle positif une acidité vérifiant sensiblement la loi de Faraday.

Les acides formés sont soumis aux mêmes causes de décomposition qu'en électrolyse plongeante : diffusion, transport des ions.

Il est remarquable que les chlorures alcalins ne donnent aucune trace de chlore en solution et que l'acide chlorhydrique soit obtenu quantitativement.

Ainsi pour cette première catégorie le bilan de l'électrolyse est très facile à établir : Formation d'une part d'eau oxygénée en grande partie due à l'étincelle, et, d'autre part, d'acide dont la production suit la loi de Faraday;

2° Bromures, iodures, acétates donnant une acidité très faible; l'étincelle décomposant l'acide formé;

3° Sels facilement réductibles ou oxydables; ils jouent le rôle de récepteur par rapport aux produits de l'étincelle et augmentent considérablement le rendement des réactions d'oxydation et de réduction.

On voit également que l'atmosphère en contact peut exercer une légère action destructive sur l'acidité obtenue : l'acidité diminue dans l'oxygène pour les chlorures et les acétates et dans l'hydrogène pour les nitrates.

Ainsi, dans l'électrolyse par étincelle, la loi de Faraday est vérifiée d'une manière très satisfaisante au pôle positif pour les sels suivants : sulfates, nitrates, phosphates et chlorures et le produit de l'électrolyse est un acide dans le cas où ce dernier persiste en présence de l'étincelle et des produits qu'elle forme.

N° 98 ter. — L'électrolyse par étincelle (3e mémoire). — Réactions au pôle négatif et conclusions générales; par M. Pierre de BECO (1.2.40).

On a montré qu'au pôle négatif :

a) La formation d'oxyde au sein même de leurs solutions salines fournissait une nouvelle méthode, simple et générale, de préparation des sels basiques;

b) En faisant varier l'atmosphère en contact; on pouvait obtenir toute une gamme de produits peroxydés ou réduits;

c) Même en solution alcoolique, le chlorure cuivrique donnait la formation d'oxyde CuO et non de métal;

d) La loi de Faraday était vérifiée d'une manière tout à fait générale pour la formation d'oxydes.

Placard 5.

Nature des produits obtenus au pôle négatif.

Formation de sels basiques. — Tous les auteurs sont d'accord sur le fait que, en dehors des solutions des sels de métaux très nobles, l'électrolyse par étincelle de solutions de sels métalliques ne conduit pas au pôle négatif à un dépôt de métal, mais à la formation d'oxyde. Les oxydes ainsi formés au sein de leurs solutions salines peuvent réagir sur celles-ci et donner des sels basiques. L'électrolyse par étincelle fournit donc une nouvelle technique générale pour la formation de sels basiques.

D'autre part, au point de vue de l'étude du rendement faradique et de la compréhension des phénomènes qui se passent à la cathode, il était d'un très grand intérêt de connaître la nature des précipités et leur évolution en solution en fonction de la concentration et du temps de contact.

En vue de préciser ces points particuliers, j'ai étudié les solutions de chlorure de zinc, de sulfate de nickel, et de sulfate de cuivre :

1° *Cas du chlorure de zinc.* — De nombreux auteurs (52 à 60) ont étudié la formation des oxychlorures de zinc; pour des solutions de chlorure de concentration inférieure à 500 g pour 1.000 g de solution les auteurs attribuent aux sels basiques obtenus des formules variant entre Cl_2Zn, 5 OZn, 8 H_2O (Holland, André) (52, 57) et Cl_2Zn, 4OZn, 5H_2O (Feitknecht, Hayek) (58, 59).

En solutions plus concentrées, il se forme le sel basique Cl_2Zn, OZn, avec 1 ou $2H_2O$ de constitution.

J'ai étudié la nature des précipités obtenus pour des solutions de chlorure de zinc de concentration comprise entre 8 et 400 g pour 1.000.

Mode opératoire. — L'oxyde de zinc est nettement soluble dans les solutions de son chlorure; aussi est-il nécessaire de saturer d'oxyde la solution avant d'électrolyser. Pour réaliser un contact intime de la solution avec le précipité, on met le tout à tourner pendant une huitaine de jours dans des flacons bouchés; on filtre; la solution ainsi obtenue est prête pour l'électrolyse.

Electrolyse proprement dite. — Les électrolyses se faisaient dans l'oxygène (pour éviter l'acide nitreux), avec agitation du liquide; l'intensité du courant étant de 40 mA.

Nature des précipités obtenus. — Les solutions à 8 g pour 1.000 donnent immédiatement un précipité blanc sous forme de grumeaux épais.

Pour les solutions à 80 g pour 1.000, on doit attendre qu'il se soit dégagé de 5 à 10 cm³ d'hydrogène au voltamètre pour que prenne naissance un précipité contenant encore de légers grumeaux, mais dont la majeure partie est constituée d'une poudre blanche très fine.

Les solutions à 150 g pour 1.000 donnent, après dégagement de 15 à 20 cm³ d'hydrogène au voltamètre, une poudre blanche très fine adhérant aux parois du bécher.

Les solutions à 400 g pour 1.000 avaient été soigneusement saturées d'oxyde. Cependant, même après 10 heures d'électrolyse (150 cm³ d'hydrogène au voltamètre), on n'a pu recueillir aucune trace de précipité au fond du bécher cathodique. Pendant l'électrolyse, il se forme sous la cathode quelques traces de poudre blanche, mais elles se redissolvent immédiatement. Après trois ou quatre jours de repos, il se précipite un peu de poudre dont la formule correspond à celle d'un sel basique, mais on ne peut attribuer avec certitude la formation de ce produit à l'électrolyse plutôt qu'à l'évaporation de la solution, ou à des diminutions de solubilité par baisse de température.

Traces de métal dans le précipité. — Avec ces mêmes solutions en électrolyse plongeante et sur une cathode de platine, on obtient un dépôt noir de zinc métallique.

En électrolyse par étincelle, au contraire, les solutions diluées donnent à la cathode des dépôts entièrement blancs, les solutions très concentrées, filtrées de suite après électrolyse, ne laissent sur filtre aucune trace de solide. Il n'y a donc pas de formation de zinc métallique. Cependant, pour des intensités supérieures à 30 mA il se forme, comme cela a déjà été dit, sur les parois du tube à gaz et à la surface de la solution une couche de platine noir. Ce platine passe en partie dans le précipité et le noircit.

Mais le platine est insoluble dans l'acide chlorhydrique dilué, on peut donc en débarrasser très facilement le précipité, lors de l'analyse, par filtration après attaque par l'acide chlorhydrique.

Par calcination du filtre, on pèse la quantité formée : elle n'a jamais dépassé 5 mg.

Durée de l'électrolyse. — Pour faciliter les analyses, on désirait avoir de 200 à 300 mg de OZn dans le précipité; sous 40 mA, et en supposant un rendement de 85 0/0 en oxyde, le calcul montre que l'électrolyse doit durer de quatre à six heures. Pour que le précipité formé en fin d'électrolyse soit resté un temps suffisant en contact avec la solution, on agite encore deux heures après la fin de l'électrolyse. Quand on désire un contact plus prolongé et plus intime, on met la solution avec le précipité à tourner pendant une huitaine de jours dans des flacons bouchés.

Volumes des solutions. — Dans le cas des solutions concentrées, pour obtenir une saturation rapide de la solution en oxyde, et pour éviter des filtrations trop longues, on électrolyse au maximum 300 cm³ de solution.

Au contraire, pour des solutions à 8 g pour 1.000, le précipité d'oxyde étant formé aux dépens même de la solution, pour éviter une baisse trop importante de la teneur en zinc à la cathode, on électrolyse au moins 1.200 cm³ de solution.

Analyse. — Une fois la durée de contact de la solution avec le précipité jugée suffisante, on laisse décanter une demi-heure, puis on filtre le précipité sur verre fritté, en aspirant la solution à la trompe.

Pour les solutions, le dosage du chlore était fait par la méthode de Charpentier et Volhard, en présence d'acide acétique, celui du zinc par l'oxyde de mercure. Pour les précipités, le dosage du chlore était fait par gravimétrie à l'état de ClAg : celui du zinc à l'oxyde de mercure ou au phosphate suivant les indications très précises de Ball et Agruss (62).

Application de la méthode des restes. — Une fois les analyses de la solution et du précipité terminées, il suffit, à l'aide d'un diagramme, d'appliquer la méthode des

restes de Schreinemakers (60) pour savoir s'il s'est formé par électrolyse un oxychlorure ou de l'hydroxyde.

On a utilisé la représentation du diagramme triangulaire; les trois sommets du triangle représentent les corps pur Cl_2Zn, OZn, H_2O, et les coordonnées des points représentatifs de la solution et du précipité sont fournies par des parallèles aux trois côtés du triangle.

Pour obtenir avec certitude la formule du précipité théorique, il faut que le produit analysé contienne très peu de solution; de cette manière, sur le diagramme, les points caractéristiques du produit analysé et du précipité théorique sont voisins et le point de rencontre des droites : solution-précipité peut être déterminé avec précision grâce à un petit nombre d'expériences.

D'autre part, quand il se forme un mélange d'hydroxyde et de sel basique, la méthode des restes n'a plus grande signification; cependant, si le produit analysé ne contient plus que très peu de solution, sur le diagramme le précipité théorique se trouvera sur la droite solution-précipité très peu au delà du produit analysé; on voit donc que, si le produit solide analysé contient peu de solution, on peut, sans aucun lavage qui risque de détruire le précipité, connaître, avec une précision suffisante, la formule du précipité théorique.

Dans le cas de solutions concentrées, on voit sur le diagramme que le précipité obtenu sur verre fritté ne reste imprégné que de très peu de solution. Au contraire, pour les solutions à 8 g pour 1.000, le précipité grumeleux laissé sur filtre retient encore au moins 300 0/0 de solution. Il est alors nécessaire d'extirper la majeure partie de la solution contenue dans le précipité.

En passant le précipité sous presse entre feuilles de papier ou de toile avec des pressions de l'ordre de 4.000 kg par cm², le produit obtenu n'est plus imbibé que de très peu de solution.

Cette technique de la presse a été utilisée antérieurement par M. Chassevent (61) pour l'étude de l'oxychlorure de magnésium.

Résultats obtenus.

Constituants	Sel de Holland (57) Cl_2Zn, 5OZn, 8H_2O	Sel de Feitknecht, sel d'Hayek (58, 59) Cl_2Zn, 4OZn, 5H_2O
Cl_2Zn	198	247
OZn	591	589
H_2O	210	163

Dans ce tableau, et sur le diagramme, les proportions pondérales sont exprimées en millièmes.

Agitation après electrolyse	1er Essai 2 heures agitation		2e Essai 2 jours agitation		3e Essai 2 heures agitation	
Constituant	Solution	Précipité	Solution	Précipité	Solution	Précipité
Cl_2Zn	78,7	158	92	193	145,5	233
OZn	2,3	272,7	1,5	376	2,7	436
H_2O	914	569,3	906,5	431	851,0	331

Constituants	Solutions	1e Précipité 2 heures agitation	2e Précipité 2 heures agitation	3e Précipité 8 jours agitation	4e Précipité 8 jours agitation
Cl_2Zn	Toutes solutions à 8 g./1.000	48	167	52	170
OZn		149	553	143	521
H_2O		802	280	805	309

Solution à 8 g de Cl_2Zn pour 1.000; précipité lavé trois fois à l'eau glacée avec centrifugation intermédiaire : Analyse du précipité : Cl_2Zn = 200, OZn = 600, H_2O = 200.

Tous ces résultats sont, consignés sur le diagramme (*fig.* 11).

Interprétation des résultats. — Sur le diagramme on voit que :

A. — Pour des solutions à 80,09 et 145,5 g de Cl_2Zn pour 1.000, le précipité obtenu, après deux heures d'agitation comme après deux jours, a une formule très voisine de celle du sel basique de Hayek et Feitknecht (58, 59).

L'électrolyse par étincelle a donc permis de préparer sans difficulté ce sel basique.

B. — Pour des solutions à 8 g pour 1.000 :

a) La droite solution-précipités, obtenue après deux heures d'agitation de la

solution avec le précipité, ne laisse aucun doute sur le fait que, par électrolyse, il ne s'est formé ni de l'hydroxyde, ni le sel basique de Hayek (59);

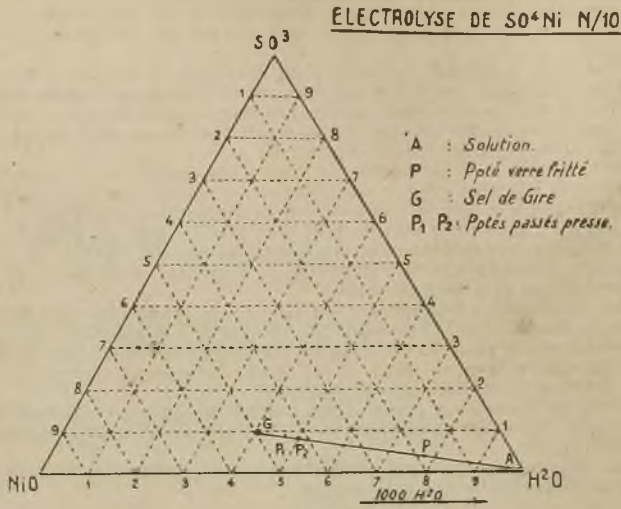


Fig. 11.

b) La droite solution-précipités, obtenue après huit jours d'agitation de la solution avec le précipité, s'écarte nettement de la droite précédente pour se rapprocher de la zone des oxychlorures. De plus, cette droite aboutit au sel basique obtenu par Holland, et aussi par André (62, 57) : Cl_2Zn, $5OZn$, $8H_2O$. Ceci montre qu'après huit jours d'agitation, le précipité, contenant primitivement beaucoup plus d'hydroxyde, s'est transformé au contact de la solution soit en un mélange de sel basique de Hayek (59) et d'hydroxyde, soit, ce qui est beaucoup plus vraisemblable, en sel basique de Holland et André (52, 57);

c) Après deux heures de contact avec la solution, le précipité d'électrolyse a été filtré, lavé trois fois à l'eau glacée avec centrifugation intermédiaire, puis séché dans le vide sulfurique.

Le produit ainsi obtenu est représenté par le point F sur le diagramme. Ce point est très voisin du point P_1 caractéristique du sel de Holland (57); ceci confirme que le précipité des solutions de Cl_2Zn à 8 g pour 1.000 est probablement le sel basique de Holland (57).

2° *Electrolyse des solutions de sulfate de nickel.* — J'ai électrolysé des solutions de sulfate de nickel sous courant d'azote avec agitation; l'intensité étant de 30 mA.

Nature des précipités obtenus. — Les solutions de SO_4Ni N/10 donnent un précipité grumeleux très abondant vert clair.

Les solutions de SO_4Ni N, même saturées d'oxyde antérieurement, ne donnent aucun précipité pendant l'électrolyse. Au bout d'une huitaine de jours il précipite une poudre très fine vert clair.

On a observé pour les solutions de chlorure de zinc ce même phénomène de sursaturation.

On peut affirmer que les précipités ne contiennent pas de nickel métallique. En effet, les électrolyses avec électrodes plongeantes conduisent à la cathode à un dépôt noir très lentement soluble dans l'acide chlorhydrique; ici, les solutions normales filtrées de suite après électrolyse ne laissent sur filtre aucun résidu, les solutions N/10 donnent un précipité vert-clair entièrement et rapidement soluble dans l'acide chlorhydrique dilué.

Analyse des précipités. — Je n'ai analysé que les solutions N/10; les solutions N m'ayant donné un poids de précipité trop faible.

Analyse, d'une part, de la solution; d'autre part, du précipité obtenu sur verre fritté, et enfin d'une partie du précipité passé à la presse sous pression de 4.000 kg-cm².

Dosage du nickel par électrolyse ou à la diméthyglyoxime.

Dosage du SO_3 à l'état de SO_4Ba.

Pour le premier essai, les analyses ont été faites deux jours après électrolyse; pour le deuxième essai, un mois après l'électrolyse.

Résultats des essais. — On a utilisé la représentation sur diagramme triangulaire. Les trois sommets du triangle représentent les corps purs : SO_3, NiO, H_2O. Les proportions pondérales des corps sont en millièmes.

	1er Essai			2e Essai	
Constituants	Solution	Solution + précipité	Précipité	Solution	Précipité
SO_3	3,6	40	90	3,6	83
NiO	3,4	180	456	3,4	417
H_2O	993	780	490	993	500

Formule du sel de Gire (63 à 66) :
SO_3, 5 NiO, $17H_2O$ soit : SO_3 = 105, NiO = 490, H_2O = 405.
Tous ces résultats sont consignés sur le diagramme (*fig.* 12).

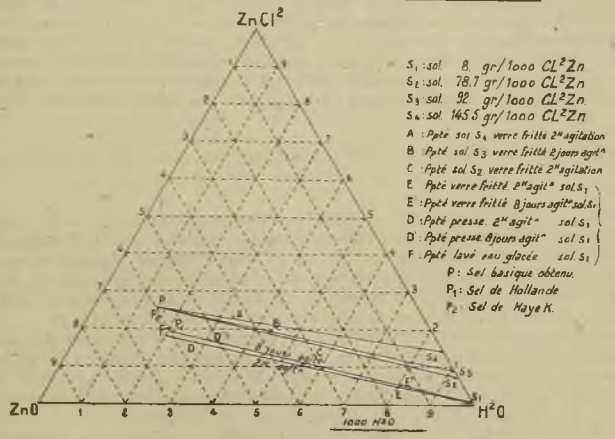


FIG. 12.

Sur le diagramme, le point G est caractéristique du sel de Gire (63 à 66) obtenu par action du magnésium ou de la magnésie sur les solutions même diluées de sulfate de nickel.

On voit que la droite APP_1P_2 qui joint la solution aux divers produits analysés est légèrement en dessous du point G.

De plus, le point P_1 correspond à un précipité où le rapport moléculaire SO_3/NiO est de 5,3.

On obtient donc avec des solutions N/10 un précipité légèrement plus basique que le sel de Gire : c'est très probablement un mélange de sel basique de Gire et d'hydroxyde.

Remarque. — M. Gire (63 à 66) signale, effectivement, que dans les solutions N/10 le sel basique est légèrement hydrolysé.

3° *Electrolyse des solutions de sulfate de cuivre.* — Dans l'électrolyse par étincelle des solutions de sulfate de cuivre N/10, la teneur en SO_3 du précipité laissé sur filtre est beaucoup trop considérable pour qu'il s'agisse d'une simple absorption du sel par l'hydroxyde; de plus, le précipité blanc-bleu obtenu est par lui-même caractéristique du sel basique tétracuivrique SO_3, 4CuO, $6H_2O$. J'ai donc jugé inutile de faire une étude systématique.

Conclusion. — De cette série d'expérience on peut conclure tout d'abord que l'électrolyse par étincelle fournit une nouvelle méthode simple et générale pour l'obtention des sels basiques

On évite l'apport de cathions étrangers au métal étudié, avantage certain sur la précipitation par les alcalis; la saturation de l'oxyde électrolytique en solution, et par conséquent, l'équilibre oxyde-solution, est plus rapide et plus poussé que lorsque cet oxyde vient de préparations spéciales.

Enfin, la vitesse de formation de l'oxyde est en partie réglable par l'intensité du courant.

Cependant, l'application de la méthode des restes est sujette à des causes d'erreur parfois difficilement éliminables; on ne peut éviter des traces d'acide nitreux; par contact avec l'air le gaz carbonique réagit également; des traces de platine passent dans le précipité, mais, surtout, dans les solutions très concentrées, il est très difficile de faire cesser les sursaturations et de saturer complètement la solution en oxyde.

Ce travail permet en plus de tirer des conclusions très importantes sur l'étude des produits obtenus en fonction de la concentration de la solution. D'abord, il n'apparaît pas de métal dans les électrolyses par étincelle sous courant d'azote ou d'oxygène et quelle que soit la concentration de la solution. D'autre part, on n'a pas observé, en dehors de la formation d'acides nitreux et nitriques, de phénomènes secondaires dus à l'étincelle : on n'a jamais obtenu que la formation d'oxydes qui précipitent ou saturent la solution.

Enfin, l'électrolyse par étincelle permet de saturer facilement la solution en oxyde et en sel basique. En particulier, les solutions de chlorure de zinc avaient été saturées antérieurement d'oxyde par huit jours d'agitation, cependant on n'a pu faire précipiter les solutions à 350 g pour 1.000 et les solutions à 80, 90 et 150 g, pour 1.000 ne commencent à précipiter qu'après dégagement d'au moins 10 cm³ d'hydrogène au voltamètre. Il est normal d'ailleurs qu'en électrolyse par étincelle l'oxyde commence par saturer entièrement la solution avant de précipiter puisque cet oxyde prend naissance aux dépens même de la solution et qu'il se forme lentement. Mais, comme on le verra plus loin, une des grandes difficultés pour obtenir, par simple pesée de l'oxyde précipité, un rendement électrolytique convenable en électrolyse par étincelle, vient de ces saturations ou sursaturations d'oxydes en solution.

Influence de l'atmosphère en contact sur la nature des précipités obtenus.

L atmosphère en contact peut agir sur les dépôts cathodiques, soit directement, soit par l'intermédiaire des produits qu'elle donne, au contact de l'étincelle, et qui passent en solution. Par exemple, dans l'air et sous courant d'azote, comme on l'a vu, des quantités considérables d'acides nitreux et nitrique, passent en solution et redissolvent l'hydroxyde. Dans ce travail, j'ai étudié l'influence des courants d'oxygène et d'hydrogène sur la nature des précipités obtenus à la cathode.

1° *Courant d'oxygène.* — Il facilitera, à la cathode, la formation des peroxydes. Sous oxygène, une solution neutre de sulfate manganeux donne à la cathode un dépôt grumeleux brun caractéristique du bioxyde de manganèse hydraté. De même, une solution de sulfate cobalteux laisse déposer un peroxyde noir qui, par action de l'acide chlorhydrique, donne un dégagement de chlore.

2° *Courant d'hydrogène.* — Il occasionne de légères réductions. Dans le cas du sulfate de cuivre on observe la formation du précipité blanc-bleu caractéristique du sel basique, mais avec quelques pellicules brunes dues à la réduction métallique. De même, pour le sulfate de cobalt, le précipité est un hydroxyde grumeleux bleu-brun, mais avec quelques points métalliques noirs. Dans le cas des solutions concentrées de chlorure de zinc, l'hydroxyde ne précipite pas, mais sursature la solution; sous courant d'hydrogène, il se forme alors une faible quantité de métal noircissant la solution. Enfin, dans le cas du sulfate manganeux, le précipité formé sous l'étincelle est l'hydroxyde manganeux entièrement blanc; au contact de l'air dissous en solution, il s'oxyde et brunit lentement.

Conclusion. — De cette étude résulte d'abord le fait important que, même sous courant d'hydrogène, on observe la formation des hydroxydes à la cathode. Les hydroxydes ne proviennent donc pas d'une oxydation par l'atmosphère en contact.

Mais l'atmosphère en contact est susceptible de modifier légèrement la nature des hydroxydes obtenus; ils se peroxydent dans l'oxygène et peuvent se réduire dans l'hydrogène; aussi, dans l'étude du rendement faradique au pôle négatif, est-il nécessaire de savoir choisir dans chaque cas particulier l'atmosphère gazeuse du tube à gaz.

Réactions dues à l'étincelle.

Comme on l'a vu, au pôle positif, la solution chauffe beaucoup; le liquide, à l'endroit atteint par l'étincelle, donne une auréole lumineuse très intense et il se forme beaucoup d'eau oxygénée.

Rien de tout cela à la cathode; et ni M. Klemenc (8), ni moi n'avons jamais observé la formation d'eau oxygénée à côté de celle des oxydes métalliques; de plus, les auteurs ont montré que sur le liquide la chute anodique est beaucoup plus faible que la chute cathodique. Les réactions dues à l'étincelle doivent donc être beaucoup moins intenses au pôle négatif qu'au pôle positif.

Cependant, l'étincelle provoque au pôle négatif la destruction d'un grand nombre

des molécules complexes : M. Klemenc et ses collaborateurs ont fait, sur cette question, de nombreuses recherches et il suffit de se reporter aux deux tableaux de l'introduction pour voir que :

1° Les chlorates, les nitrates, les bromates sont réduits.

Le rendement de la réduction des chlorates atteint 90 0/0.

2° Le rendement de la réduction de l'acide chlorique 2,5 M atteint 650 0/0, et celui de la réduction de l'acide perchlorique 20 0/0.

3° Enfin, pour les solutions d'acide sulfurique, le rapport $\frac{SA}{SK}$ de la somme des rendements en produits d'oxydation obtenus à l'anode et à la cathode (SO_4H_2, $S_2O_8H_2$, H_2O_2) est, en gros, du même ordre que le rapport des chutes cathodiques et anodiques $\frac{SA}{SK} = \frac{VK}{VA}$ le rapport des chutes cathodiques et anodiques variant de 5 à 10.

Electrolyse de solutions de chlorure cuivrique dans l'alcool éthylique.

En électrolyse plongeante, une solution de chlorure cuivrique dans l'alcool éthylique donne, sur une cathode de platine, un dépôt rouge de cuivre métallique. J'ai étudié la nature du dépôt cathodique en électrolyse par étincelle.

Mode opératoire. — Les solutions de chlorure cuivrique dans l'alcool sont vertes et le cuivre y est probablement à l'état de complexe; elles sont très peu conductrices; aussi, pour éviter que le siphon ne se désamorce par suite de l'échauffement de la solution, j'ai utilisé des solutions à 34 g de Cl_2Cu (N/2) dans 1.000 cm³ d'alcool à 90°. L'intensité se maintenait vers 30 mA. Dans l'oxygène ou dans l'air, l'alcool brûle complètement; aussi ai-je opéré sous courant d'azote; même dans l'azote, l'alcool est partiellement décomposé et il se forme un dépôt noir abondant de charbon.

Ce dépôt, encore plus abondant quand l'étincelle éclate au pôle positif, recouvre également l'électrode de platine, probablement par suite de la volatilisation puis de la décomposition de l'alcool, et le passage de l'étincelle est rendu difficile.

Le dépôt sur l'électrode augmente sans cesse et finit par toucher la solution.

On est donc obligé, de temps en temps, d'interrompre l'électrolyse et de nettoyer l'électrode.

La solution électrolysée contient un abondant précipité noir et possède une odeur marquée d'aldéhyde; on la filtre. Le précipité après lavage à l'eau est traité par 20 cm³ d'acide nitrique N; la dissolution nitrique ne donne aucune des réactions du cuivre, et ne précipite pas par la potasse à l'ébullition.

Le précipité des solutions de Cl_2Cu dans l'alcool ne contient donc pas de cuivre; c'est uniquement un dépôt de charbon dû à l'action de l'étincelle sur l'alcool.

Une fois filtrée, la solution est étendue de cinq à six fois son volume d'eau, puis on la fait bouillir. De verte, la solution devient bleue, et il précipite une poudre bleu vert caractéristique de l'oxychlorure de cuivre. Les solutions de Cl_2Cu dans l'alcool qui n'ont pas été électrolysées bleuissent, mais ne donnent aucun précipité.

A la cathode, dans l'électrolyse des solutions alcooliques de chlorure de cuivre, il se forme donc uniquement de l'hydroxyde cuivrique qui reste en solution, probablement à l'état de complexe.

Il faut éviter de laisser en contact la solution et le sel basique, car, au bout d'un certain temps, on observe la précipitation de quantités considérables de sels cuivreux. La décomposition par étincelle de l'alcool a, en effet, donné en solution des quantités considérables d'aldéhyde qui réduisent le chlorure cuivrique.

Pour récupérer sans réduction le sel basique, il faut distiller à sec la solution alcoolique, puis reprendre par l'eau bouillante et filtrer. Il reste sur filtre :

1° Un dépôt blanc brun insoluble dans l'acide nitrique, soluble dans les solvants organiques : c'est un produit de pyrolyse de l'alcool;

2° Un dépôt bleu vert légèrement colloïdal et entièrement soluble dans l'acide nitrique dilué. Par analyse, on trouve le sel basique Cl_2Cu, 3CuO. Les solutions électrolysées, reprises par l'eau donnent donc un précipité d'atakamite, oxychlorure tétracuivrique.

Le rendement de l'électrolyse en oxychlorure a été de 68 0/0, résultat presque satisfaisant étant donné la multiplicité des opérations.

Conclusion. — L'électrolyse par étincelle des solutions de chlorure de cuivre dans l'alcool conduit donc à la formation d'hydroxyde cuivrique, qui reste dissous en solution à l'état complexe.

A la cathode, le mécanisme d'électrolyse par étincelle des solutions salines alcooliques et aqueuses est donc identique et conduit à la formation d'hydroxyde.

Mais, de plus, l'alcool est décomposé et carbonisé par l'étincelle.

ÉTABLISSEMENT DU BILAN FARADIQUE AU PÔLE NÉGATIF.

Etablissement du bilan faradique.

Au pôle positif, la loi de Faraday est vérifiée d'une manière satisfaisante pour les sels dont les acides sont difficilement réductibles ou oxydables. Pour étudier les conditions de vérification de la loi de Faraday au pôle négatif j'ai électrolysé des solutions neutres de sels métalliques et mesuré la quantité d'hydroxyde apparue au pôle négatif; c'est en effet l'hydroxyde et non le métal qui, comme on l'a vu, se forme à ce pôle.

Un grand nombre de sels métalliques et d'hydroxydes sont difficilement décomposables par oxydation ou réduction; de plus, sur le liquide la chute anodique est beaucoup plus faible que la chute cathodique, l'action de l'étincelle doit donc être plus intense au pôle négatif et la vérification de la loi de Faraday facile. En fait les rendements trouvés par les auteurs sont très peu satisfaisants : les rendements de M. Guntherschulze (21) s'espacent entre 70 et 120 0/0 et ceux de MM. Klemenc et Hohn (8) entre 30 et 70 0/0.

J'ai repris la question, mais en tenant le plus grand compte de trois phénomènes qui m'ont paru devoir influencer très fortement le rendement :

1° L'action de l'étincelle sur les anions. Comme on le sait, les nitrates, chlorates, perchlorates et chromates sont réduits au pôle négatif. Les produits de décomposition (NO_3H par exemple) sont susceptibles de fausser le rendement. J'ai donc électrolysé uniquement des solutions de chlorures ou de sulfates métalliques;

2° L'influence de l'atmosphère en contact : l'oxygène est susceptible de donner des peroxydes, l'hydrogène de provoquer des réductions métalliques. Dans chaque cas particulier on a dû choisir l'atmosphère adéquate;

3° La solubilité. Au pôle positif tous les acides obtenus étaient solubles; au contraire la solubilité des oxydes obtenus est très variable; les causes d'erreur sur le rendement et les méthodes d'analyse ne sont évidemment pas les mêmes quand il s'agit de produits solubles ou de produits insolubles. Dans cette étude, j'ai donc distingué trois catégories de sels suivant la solubilité dans la solution des oxydes obtenus :

1° Sels donnant un oxyde très soluble en solution;

2° Sels donnant un oxyde très peu soluble en solution;

3° Sels donnant un oxyde assez peu soluble en solution.

L'appareillage a été décrit dans le chapitre II; pendant les électrolyses l'intensité était généralement maintenue entre 30 et 40 mA.

Pour éviter les sursaturations, la concentration de la solution était toujours inférieure à N/10.

a) *Obtention d'un oxyde soluble.* — C'est le cas de l'électrolyse des sels alcalins. On a étudié l'électrolyse des solutions de sulfate de sodium N/10 et mesuré la quantité de soude donnée au pôle négatif.

Causes d'erreur. — Les causes d'erreur sont les mêmes que pour l'acidité anodique : diffusion, transport d'ions. On a vu que, même en électrolyse plongeante, le rendement en soude est loin d'être équivalent à l'hydrogène dégagé au voltamètre.

De même que pour l'acidité du pôle positif il faut donc comparer :

1° Les nombres d'équivalents dus à l'alcalinité en électrolyse plongeante et en électrolyse par étincelle;

2° Le nombre d'équivalents en électrolyse plongeante ou en électrolyse par étincelle à celui que donne le coulomètre en série.

Dosage de la soude par l'acide chlorhydrique N/10 avec l'hélianthine comme indicateur. Avec cet indicateur l'action du gaz carbonique de l'air disparaît.

Le sulfate de sodium tamponne la solution et la zone de neutralisation est assez étendue, mais, puisqu'on opère par comparaison il suffit, pour avoir des résultats précis, de prendre un point de repère dans le changement de coloration.

Dès qu'on les rend acides les solutions électrolysées dans l'oxygène décolorent l'hélianthine; l'étincelle a donc produit de l'acide nitreux qui passe en solution. Dans l'hydrogène l'hélianthine n'est pas décolorée.

Les résultats sont consignés dans le tableau.

cm^3 H_2 au voltamètre	Atmosphère en contact	Rendement HONa plongeant	Rendement HONa étincelle	Rapport du rendement $\frac{\text{étincelle}}{\text{plongeant}}$
		0/0	0/0	0/0
17	O_2	98	95	97
32	O_2	92	86	93
40	O_2	94	90	95
30	H_2	92	95	103
30	H_2	91	95	105

La production d'alcali à la cathode suit donc la loi de Faraday; sa décomposition ultérieure suit les mêmes lois qu'en électrolyse plongeante, de même que la décomposition d'un acide à l'anode : la diffusion et le transport d'ions font diminuer l'alcanilité.

Dans l'oxygène, l'acide nitreux fait légèrement baisser le rendement; dans l'hydrogène, le rendement augmente au contraire : ceci est probablement dû à la production d'ammoniaque par réaction, en présence de l'étincelle, entre l'azote dissous en solution et l'hydrogène du tube à gaz.

b) *Obtention d'un oxyde très peu soluble.* — En fait, tous les hydroxydes sont légèrement solubles dans les solutions de leurs sels et, comme on l'a vu dans le chapitre précédent, commencent toujours pendant l'électrolyse par saturer la solution avant de précipiter. Mais, si on part d'une solution saturée par une électrolyse préliminaire et qu'on n'agite pas la solution, on ne modifie d'aucune manière la solubilité.

Dans ces conditions, on peut donc espérer avoir un bon rendement par simple mesure de la quantité d'oxyde précipité.

C'est ce que M. Pierre Jolibois et moi (41) avons vérifié pour les électrolyses de solutions de sulfate de cuivre, de sulfate d'argent et de sulfate de magnésium.

Causes d'erreurs. — *A priori*, le rendement électrolytique est modifié par l'action du gaz carbonique de l'air pendant l'électrolyse et les filtrations, la cataphorèse et la diffusion de l'oxyde vers l'anode et de l'acide vers la cathode.

Pour éviter cette diffusion, on a vu dans le deuxième chapitre qu'il suffisait de relier le vase positif au vase négatif par l'intermédiaire d'un siphon contenant en suspension de l'oxyde du métal précipité (*fig.* 9).

Les électrolyses ont été faites sous courant d'azote; il en résulte en solution la production d'acides nitreux et nitrique; mais, leur concentration étant très faible, ils sont sans influence sur des oxydes insolubles et qui précipitent immédiatement dans le fond du bécher.

L'intensité du courant était de 10 à 20 mA. Après électrolyse, on filtrait la solution et pour ne pas altérer le précipité par un lavage on l'analysait en présence de petites quantités d'eau mère.

Le précipité obtenu n'est pas de l'oxyde pur et contient toujours du sel absorbé, et même combiné quand il se forme un sel basique.

Or, dans le rendement, il faut tenir compte de la seule quantité d'oxyde attribuable au courant; on soustrayait donc du poids total d'oxyde le poids d'oxyde correspondant au sel neutre à l'aide des opérations suivantes :

On évalue par analyse directe le poids total d'oxyde MO; on en soustrait (grâce au dosage du SO_3 à l'état de SO_4Ba) le poids de l'oxyde combiné à SO_3 dans le rapport SO_3/MO et le résultat de cette différence est le poids d'oxyde attribuable au courant seul.

Voici les résultats obtenus :

A. *Electrolyse d'une solution de sulfate d'argent à 6 g par litre.*

H_2 0,760°	Poids Ag_2O	Poids Ag métal	Poids oxyde combiné SO_3	R. F.
16,3 cm³	151 mg.	29,5 mg.	10 mg.	102 0/0
24	184,1	55	5,5	95

N. B. — On séparait l'argent de l'oxyde d'argent en dissolvant l'oxyde dans l'acide acétique dilué.

On voit que le dépôt est constitué principalement d'oxyde d'argent. Une proportion d'environ 20 0/0 d'argent s'est déposée à l'état métallique par suite du manque d'agitation et de la réduction partielle de l'oxyde par l'hydrogène.

B. *Electrolyse d'une solution de sulfate de cuivre à 8 g par litre.*

H_2 0,760°	Poids de CuO total	Poids de CuO combiné SO_3	R. F.
19 cm³	101 mg.	28,8 mg.	104 0/0
32,9	162	50,9	95
19,9	101,5	34,2	94

La quantité énorme d'oxyde combiné à l'anhydride correspond à la formation du sel basique SO_3, 4CuO.

C. *Electrolyse d'une solution de sulfate de magnésium à 6 g par litre.*

H_2 0,760°	Poids MgO total	Poids MgO combiné SO_3	R. F.
24,4 cm³	47 mg.	5,2 mg.	94,7 0/0
38,9	77	7,1	99,1
26,6	54,4	7,4	97,4

Les vérifications de la loi de Faraday sont donc ici très satisfaisantes.

c) *Obtention d'un oxyde assez peu soluble.* — En fait, sans agitation on ne peut éviter les réductions métalliques; le véritable phénomène cathodique d'électrolyse par étincelle ne s'obtient donc qu'avec agitation. Mais, dès qu'on agite la solution, les rendements deviennent très mauvais : par exemple, des solutions de sulfatede nickel N/10 avaient été agitées deux jours avec un excès d'oxyde dans des flacons bouchés; électrolysées, elles ont donné des rendements compris entre 50 et 70 0/0. Si on fait bouillir avant et après électrolyse ces solutions de sulfate de nickel N/10 saturées d'oxyde, les rendements sont de 72 à 80 0/0; dans le cas de sulfate de cobalt les rendements trouvés sont de 50 à 72 0/0 et dans le cas du sulfate de thorium de 70 à 74 0/0.

On a vu dans le chapitre précédent que :

a) Les oxydes commencent toujours par saturer complètement la solution avant de précipiter;

b) Cette saturation est très rapide, alors qu'en agitant avec un excès d'oxyde en flacons bouchés elle est très lente;

c) Il arrive fréquemment que l'oxyde sursature temporairement la solution.

Rien d'étonnant donc que, sans précautions spéciales j'aie obtenu, comme bien d'autres auteurs, d'aussi mauvais rendements en oxyde.

Pour tenir compte de ces phénomènes de solubilité, j'ai utilisé deux techniques différentes :

a) Soit analyses d'une part de la solution et d'autre part du précipité;

b) Soit analyse du précipité seul mais dans des conditions où la solubilité est extrêmement bien définie.

Causes d'erreur. — L'oxyde étant en partie dissous, en partie précipité, les erreurs portent sur la solution et sur le précipité :

a) Sur la solution : Comme précédemment on évite la diffusion de l'acide anodique en prenant un siphon rempli de solution et contenant de l'oxyde en suspension; mais la solution contient toujours une quantité notable d'hydroxyde dissous et on ne peut éviter le transport d'ions OH vers l'anode;

b) Sur le précipité : La cataphorèse et le gaz carbonique de l'air faussent le rendement.

Voici les résultats obtenus :

A. — Étude du rendement par analyse de la solution et du précipité.

J'ai étudié le rendement en oxyde des solutions de sulfate de nickel et de sulfate de cobalt N/10.

1° *Electrolyse de solutions de sulfate de nickel N*/10. — Du point de vue analytique, on a tout intérêt à avoir la plus grande partie de l'oxyde de nickel formé par électrolyse dans le précipité, et non en solution. En effet, en solution comme dans le précipité, le poids d'oxyde dû aux électrolyses est la différence entre le poids total d'oxyde analysé et le poids d'oxyde combiné à l'anhydride dans le rapport SO_3/NiO. L'erreur absolue sur l'oxyde électrolytique est donc, pour la solution comme pour le précipité, la somme des erreurs absolues sur le SO_3 et le NiO.

Les dosages d'oxyde de nickel se faisaient par électrolyse ou à la diméthylglyoxime, ceux de l'anhydride sulfurique à l'état de SO_4Ba. Ces dosages sont excellents et, à condition d'avoir des quantités de SO_3 et NiO de l'ordre de 300 mg, on peut évaluer la somme SO_3 + NiO à 4 mg près.

Comme on ne précipite jamais plus de 300 mg de produit, l'évaluation de l'oxyde de nickel électrolytique précipité se fait donc à 4 mg près.

Au contraire, les erreurs absolues d'analyse de la solution sont beaucoup plus importantes. En effet, on électrolyse des solutions N/10, c'est-à-dire contenant 3,75 g d'oxyde de nickel et 4 g. d'anhydride sulfurique pour 1.000 cm³. Pour avoir des résultats précis, on analyse au maximum 300 mg d'oxyde de nickel et d'anhydride sulfurique, soit le 1/5 de la solution cathodique en général. Sur le prélèvement, les erreurs absolues sont celles du dosage, soit évaluation à 4 mg; pour la totalité de la solution, elles deviennent cinq fois plus fortes. On peut donc évaluer l'oxyde de nickel électrolytique de la solution à 4 mg × 5 = 20 mg près.

Pour arriver à faire précipiter la plus grande partie de l'oxyde de nickel, j'ai opéré de la manière suivante :

Mode opératoire. — On part d'une solution de SO_4Ni R. P. N/10. Pour la première

électrolyse le vase cathodique contenait 1 litre de solution; on laisse dégager 60 cm³ d'hydrogène au voltamètre; on produit ainsi beaucoup d'oxyde de nickel et, la solution se saturant rapidement, la plus grande partie de l'oxyde formé précipite. On prélève 200 cm³ de la solution cathodique pour l'analyse et on utilise le reste de la solution cathodique pour la deuxième électrolyse et ainsi de suite. De cette manière, dès la deuxième électrolyse, la solution est assez bien saturée en oxyde et la plus grande partie de l'oxyde de nickel donné par électrolyse précipite.

Voici les résultats obtenus sous courant d'azote :

Essais	Volume des solutions cathodiques	Temps de repos avant analyse	H_2 0,760°	NiO précipité	NiO sol.	R. F.
1°	1.000 cm³	21 heures	60	50 0/0	40 0/0	90 0/0
2°	700	24	55	90	3,2	93
3°	400	2	100	84	12,5	96

2° *Electrolyse d'une solution de sulfate de cobalt N/10.* — Dans les mêmes conditions que pour le sulfate de nickel une solution de sulfate de cobalt N/10 a donné un rendement de 94 0/0 en oxyde.

Conclusion. — Les rendements sont donc satisfaisants. On voit que pour la même solution de sulfate de nickel la quantité de NiO en solution est plus importante dans le troisième essai que dans le deuxième essai. Le deuxième essai avait, en effet, été analysé 24 heures après électrolyse et le troisième essai deux heures et le NiO saturait encore temporairement la solution pour le troisième essai.

B. — Étude du rendement par seule analyse du précipité.

Si l'on veut étudier le rendement par simple analyse du précipité, il faut que la teneur de la solution en oxyde soit la même avant électrolyse et au moment de l'analyse.

J'ai étudié l'électrolyse de solutions de chlorure de zinc et de chlorure de calcium.

1° *Electrolyse de solutions de chlorure de zinc N/10.* — Les solutions N/10 de chlorure de zinc donnent, comme on l'a vu, un précipité de sel basique contenant peut être un peu d'hydroxyde. Or, quand il se forme un sel basique la solution se sursature temporairement en oxyde, et pour l'étude du rendement faradique, il faut que la teneur de la solution en oxyde de zinc soit la même avant l'électrolyse et au moment de l'analyse.

On commence, en vue de cela, par former, dans une solution neutre de chlorure de zinc, une grande quantité de précipité par électrolyse. Puis, on agite le tout pendant cinq jours exactement dans des flacons bouchés; on filtre la solution qui est alors prête pour l'étude du rendement. On électrolyse à nouveau uniquement en vue du rendement électrolytique et on note la quantité d'hydrogène dégagé au voltamètre. On remet la solution et le précipité à agiter exactement cinq jours puis on dose le précipité obtenu.

Dosage de l'oxyde de zinc au phosphate et du chlore à l'état de ClAg; on électrolyse toujours au moins 1 litre de solution pour éviter des changements de solubilité ou de constitution du précipité par appauvrissement en sel de la solution.

La quantité d'hydrogène dégagée au voltamètre était toujours de 65 cm³.

Voici les résultats obtenus dans l'oxygène : rendements 86 0/0, 90 0/0, 89 0/0, 96 0/0, 93 0/0. Les rendements moyens sont de 91 0/0 avec une erreur de 5 0/0.

2° *Electrolyse d'une solution de chlorure de calcium N/10.* — La chaux formée au pôle négatif en électrolyse par étincelle peut évidemment se doser par alcalimétrie.

J'ai voulu voir s'il était également possible de la doser à l'état de carbonate.

On se base sur le fait que :

1° La teneur du CO_2 dans l'atmosphère varie assez peu;

2° La solubilité du CO_3Ca est très peu modifiée au contact de cette atmosphère où les teneurs en CO_2 ne varient que peu.

J'ai utilisé la même méthode que pour les solutions de chlorure de zinc. On forme par une électrolyse préliminaire dans une solution neutre de chlorure de calcium et sous courant d'azote une quantité importante de chaux; un courant de gaz carbonique, purifié par passage dans une solution de bicarbonate de potassium, la transforme pendant l'électrolyse en bicarbonate de chaux soluble.

On fait bouillir la solution contenant le bicarbonate; il précipite du carbonate de calcium. Puis on fait barboter en solution trois ou quatre jours un courant d'air froid. La solution ainsi saturée de carbonate de calcium est prête pour l'électrolyse.

On électrolyse, en vue de l'étude du rendement, exactement dans les mêmes conditions : courant d'azote, agitations, barbotage de CO_2 en solution, puis ébullition, barbotage trois ou quatre jours d'un courant d'air, filtration et dosage du précipité.

Rendements : 87 0/0, 90 0/0, 80 0/0.

Rendements faibles mais les causes d'erreurs dues à la méthode sont très nombreuses.

Conclusions.

Ainsi j'ai pu vérifier l'application de la loi de Faraday au pôle négatif en électrolyse par étincelle pour des solutions N/10 de SO_4Na_2, SO_4Mg, Cl_2Ca, SO_4Ni, SO_4Co, SO_4Cu, SO_4Ag_2 et Cl_2Zn.

Cette vérification présente donc un très grand caractère de généralité; comparée à la vérification obtenue en électrolyse plongeante, l'électrolyse par étincelle donne des résultats un peu moins précis mais possède la caractérisation très intéressante de pouvoir donner des produits sans réactions d'oxydation ni de réduction.

Dans le cas d'oxydes très peu solubles les rendements ont varié entre 93 et 103 0/0, dans les autres cas les rendements sont toujours plus faibles : généralement de 88 à 95 0/0 pour 60 cm³ d'H_2 au coulomètre.

Cette diminution du rendement s'explique par les causes d'erreurs suivantes :

a) Pour l'oxyde en solution : diffusion et transport d'ions OH^- vers l'anode et d'ions H^+ vers la cathode;

b) Pour le précipité : solubilité variable, sursaturation, cataphorèse, transformation en sel basique.

Ces phénomènes varient d'intensité avec la nature de la solution saline et chaque cas particulier doit donc entraîner une étude particulière.

Enfin, il faut noter que toutes les remarques faites sur la solubilité des oxydes dans les solutions de leurs sels et des difficultés qui en résultent dans l'application de la loi de Faraday, s'appliquent aux cas très fréquents où l'électrolyse donne des oxydes : par exemple, électrolyse plongeante de solutions très diluées, ou de solutions salines de métaux très électropositifs, ou encore électrolyse avec électrodes à eau distilée (33).

Conclusion générale.

A chaque chapitre de cette thèse, j'ai tiré des conclusions particulières des travaux entrepris.

Il me semble indispensable d'insister également sur les éléments nouveaux que ces travaux apportent, à deux points de vue : au point de vue théorique d'abord, pour l'étude de la nature des phénomènes électrolytiques et l'étude des réactions que donne l'étincelle avec le liquide et l'atmosphère en contact. Au point de vue pratique également, pour l'utilisation de l'électrolyse par étincelle dans les préparations des composés chimiques.

Jusqu'à présent, c'est avec électrodes plongeant dans la solution qu'ont été faits les travaux sur l'électrolyse. Aussi, la meilleure méthode pour comprendre ce que mes travaux sur l'électrolyse par étincelle présentent d'original et d'intéressant, me semble donc être de comparer mes résultats à ceux que j'aurais obtenus en électrolyse plongeante, et de voir les raisons pour lesquelles ces résultats diffèrent.

De ce point de vue, il est extrêmement intéressant tout d'abord, de comparer les résultats obtenus dans l'étude du rendement faradique. C'est, en effet, la loi de Faraday qui, comme on l'a vu, régit la conduction du courant à travers l'électrolyte. L'étude de l'établissement du bilan faradique sur les produits neutralisés permet ainsi de saisir directement les différences essentielles de la décharge sur une électrode de platine, ou en présence d'une étincelle.

1° *Comparaison des rendements faradiques au pôle négatif.* — En électrolyse par étincelle, la loi de Faraday a été vérifiée d'une manière satisfaisante pour tous les sels que j'ai étudiés.

Cette vérification est aussi générale qu'en électrolyse plongeante, mais plus délicate et moins précise.

Cependant, il existe une différence essentielle dans l'établissement du bilan faradique pour ces deux types d'électrolyses : en électrolyse plongeante, on vérifie généralement la loi de Faraday avec des corps obtenus par réduction du cathion électrolytique : métaux ou oxydes de degré d'oxydation inférieur à celui du sel électrolysé.

En électrolyse par étincelle, l'oxyde cathodique s'obtient, au contraire, sans réduction en solution aqueuse comme en solution alcoolique, et en présence d'atmosphères gazeuses oxydantes comme en présence d'atmosphères gazeuses neutres ou même réductrices. (La réduction en présence d'hydrogène n'étant que très faible.)

Ainsi qu'on l'a vu, c'est cette caractéristique de l'électrolyse par étincelle, comme de l'électrolyse avec électrodes à eau distillée, de donner des produits cathodiques sans réaction de réduction, qui a permis à M. Pierre Jolibois (38) de relier le mécanisme de décharge d'ions aux électrodes aux théories modernes sur la constitution des électrolytes et d'hydratation des ions.

2° *Comparaison des rendements faradiques au pôle positif.* — En électrolyse plongeante, comme en électrolyse par étincelle, la loi de Faraday est vérifiée d'une manière satisfaisante pour l'acidification anodique fournie par les sulfates, les nitrates et les phosphates; les iodures, dans les deux cas, donnent une acidité anodique nulle.

Mais, en électrolyse par étincelle, d'une part, l'acidification anodique des acétates est beaucoup plus faible qu'en électrolyse plongeante, et, d'autre part, les chlorures donnent la formation quantitative d'acide chlorhydrique sans qu'il reste de traces de chlore en solution.

Ces divergences de résultats entre ces deux types d'électrolyse se précisent encore lorsque l'on compare les réactions d'oxydation anodiques.

3° *Oxydations au pôle positif.* — En électrolyse par étincelle :

a) J'ai obtenu de l'eau oxygénée par électrolyse de solutions de sulfates, de nitrates, de phosphates, de chlorures et d'acétates.

La production d'eau oxygénée dépasse souvent très sensiblement le rendement faradique et dépend de la nature des sels en présence et du *p*H de la solution alcaline;

b) Je n'ai observé la formation de persels, ni avec des solutions de borates, ni avec des solutions concentrées de phosphate dipotassique;

c) Même sous atmosphère d'hydrogène, j'ai observé au pôle positif la formation d'eau oxygénée et, avec des solutions concentrées neutres ou acides de sulfate de manganèse, celle du bioxyde de manganèse.

En électrolyse plongeante, au contraire, on admet que l'eau oxygénée à l'anode, vient de la décomposition d'un peroxyde intermédiaire, et sa production n'atteint jamais le rendement faradique; de plus, c'est en solution alcaline qu'on observe les meilleurs rendements dans la formation des perphosphates, des perborates et des percarbonates.

Ces divergences de résultats viennent de ce que :

A. — En électrolyse par étincelle, de nouveaux phénomènes apparaissent, dus à l'action de l'étincelle.

En effet, aux deux surfaces de séparation liquide-gaz, les sels de la solution et les éléments donnés par la décomposition électrolytique, d'une part, subissent les influences thermiques et photochimiques de l'étincelle, et, d'autre part, se trouvent en contact avec la vapeur d'eau, l'atmosphère gazeuse et les produits de décomposition et d'atomisation de l'eau et du gaz par l'étincelle.

Mais, sur le liquide, la chute cathodique est beaucoup plus importante que la chute anodique, et c'est pourquoi les phénomènes non faradiques s'observent surtout avec le liquide cathodique.

En particulier, à l'anode, la formation d'eau oxygénée est due à la réaction : $2OH = H_2O_2$ (1) produite à la surface même de la solution.

A cette réaction participent non seulement les OH dus à l'électrolyse de la solution mais aussi ceux que donne la décomposition par l'étincelle de la vapeur d'eau suivant la réaction :

$$H_2O = H + OH \quad (2)$$

La réaction (1) est catalysée par les sels en présence et par l'acidité de la solution, et ne se produit que faiblement en solution alcaline. L'action des oxydrides sur eux-mêmes ou sur les sels de la solution est peu influencée par l'atmosphère en contact, et c'est pourquoi, même sous courant d'hydrogène, on observe la formation d'eau oxygénée ou de bioxyde de manganèse hydraté.

B. — En électrolyse par étincelle, l'action catalytique du métal de l'électrode disparaît.

Notamment, la réaction $2OH = H_2O_2$ est liée à l'absence de parois métalliques, et ne se produit donc pas en électrolyse plongeante.

Comme on vient de le voir, en électrolyse par étincelle de nouveaux composés chimiques se produisent non seulement par décomposition électrolytique, mais encore par action de l'étincelle sur le gaz, la vapeur d'eau, et les sels de la solution On comprendra l'intérêt pratique des préparations de corps en electroyse par étincelle en étudiant, d'une part, les prix de revient, et, d'autre part, la nature des précipités obtenus par cette méthode et en comparant aux résultats observés en électrolyse plongeante ou par tout autre procédé.

A. — Consommation d'énergie.

En électrolyse plongeante, l'énergie électrique est voisine de l'énergie chimique libérée, et la consommation d'énergie électrique pour un équivalent-gramme de corps formé à l'un des pôles, et sans réactions secondaires, est le produit d'un faraday par la tension mise en œuvre. On sait que cette différence de potentiel est de l'ordre du volt.

En électrolyse par étincelle, la réaction faradique exige une consommation d'énergie beaucoup plus importante qu'en électrolyse plongeante puisqu'on utilise la même quantité d'électricité, mais sous des tensions de plusieurs centaines de volts.

Mais il se produit en même temps des phénomènes non faradiques dont le rendement peut être beaucoup plus considérable.

En particulier, la formation d'eau oxygénée peut atteindre 250 0/0 du rendement faradique.

Cependant, on est encore loin de la consommation d'énergie théorique, et l'électrolyse par étincelle reste un procédé coûteux pour la préparation des corps.

B. — Il n'en est pas moins vrai que l'électrolyse par étincelle donne des composés :

1° Ne se produisant pas, sinon difficilement par d'autres méthodes;

2° Avec une vitesse de formation en partie réglable par l'intensité du courant;

3° Aux dépens même du solvant ou des sels contenus en solution, ce qui évite par conséquent l'apport de corps étrangers.

C'est de ce point de vue que la nature des produits que j'ai obtenus, au pôle négatif comme au pôle positif, présente un intérêt.

En effet :

A. — Au pôle négatif :

Les oxydes se forment aux dépens même des sels de la solution, et avec une vitesse de formation généralement lente; aussi n'y a-t-il précipitation qu'une fois la solution saturée d'oxyde. L'électrolyse par étincelle permet donc de pouvoir saturer rapidement une solution en oxyde.

D'autre part, l'oxyde naissant, en réagissant sur le sel dissous, donne des sels basiques. L'électrolyse par étincelle fournit ainsi une nouvelle méthode, simple et générale, de préparation des sels basiques. On évite l'apport de cathions étrangers au métal étudié, ce qui est un avantage certain sur la précipitation par les alcalis, et la réaction oxyde-solution est plus rapide que lorsque cet oxyde vient de préparations spéciales.

B. — Au pôle positif :

L'électrolyse par étincelle fournit un procédé coûteux mais commode pour obtenir de l'eau oxygénée en présence d'un très grand nombre de sels; de plus, on peut former des peroxydes avec des sels de manganèse, de plomb, d'argent et de cobalt.

Enfin, en agissant sur l'atmosphère en contact, on modifie la nature des oxydes obtenus; en particulier, on peut, sous courant d'oxygène, former à la cathode des peroxydes avec les solutions de sulfate manganeux ou de sulfate cobalteux; sous courant d'hydrogène, avec le sulfate manganeux, former l'hydroxyde manganeux blanc.

Du point de vue de la préparation des composés chimiques, l'électrolyse par étincelle se présente donc comme un procédé certes coûteux mais intéressant, et qui, dans bien des cas, évite l'apport d'impuretés difficilement éliminables.

(1) Darmois, *Conductibilité des électrolytes.* — (2) *Faradays Diary*, vol. III, p. 55, n°s 3307 et 3308, 4 juillet 1836. — (3) Gubkin, *Wied. Ann.*, 1887, **32**², 114. — (4) Klupfel, *Ann. Physik. und Chemie.*, 1905, **16**⁴, 574. — (5) Makowetzky, *Z. Elektrochem.*, 1911, **17**, 217. — (6) Klemenc et Haber, *Z. Elektrochem*, 1914, **20**, 485. — (7) Klemenc, *Z. Physik. Chem.*, 1927, **180**, 378. —(8) Klemenc et Horn, *Z. Physik. Chem.* (A), 1931, **154**, 385. — (9) Klemenc, *Z. Elektrochem.*, 1931, **37**, 742. — (10) Klemenc et Hohn, *Z. Physik. Chem.* (A), 1933, **166**, 343. — (11) Klemenc et Hohn, *Z. Physik. Chem.* (A), 1933, **166**, 343. — (11) Klemenc et Kantor, *Z. Physik. Chem.* (B), 1935, **27**, 359. — (12) Klemenc, *Z. Physik.*, 1935 **95**, 799. — (13) Klemenc, *XVe Congrès Chimie Indus.*, Bruxelles, p. 479, sept., 1935. — (14) Klemenc et Eder, *Z. Physik. Chem.* (A), 1937, **179**, 1. — (15) Klemenc, *Z. Physik. Chem.* (A), 1927, **179**, 394. — (16) Klemenc et Kalisch, *Z. Physik. Chem.* (A), 1938, **182**, 91. — (17) Klemenc et Milleret, *Z. Physik. Chem.* (B), 1938, **40**, 252. — (18) Klemenc et Heinrich, *Z. Physik. Chem.* (A), 1938, **183**, 217. — (1) Klemenc, *Z. Physik. Chem.* (A), 1939, **183**, 297. — (20) Klemenc, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1939, **240**², 167. — (21) Gunther-schulze, *Z. Elektrochem.*, 1925, **31**, 187. — (22) Guntherschulze, *Z. Electrochem.*, 1924, **30**, 289. — (23) Guntherschulze, *Z. Physik.*, 1924, **21**, 50; **23**, 334; **24**, 52. — (24) Corbino, *Atti. Acad. Lincei*, 1997, **5**, 377. — (25) Thon, *C. R.*, 1933, **197**, 1114. — (26) Braunbech, *Z. Physik.*, 1934, **91**, 184. — (27) Bouchotte. *C. R.*, 1867, **65**, 995. — (28) Becquerel, *C. R.*, 1867, **65**, 1097. — (2) Becquerel, *C. R.*, 1863, **66**, 121. — (3) Lecoq de Boisbaudran, *C. R.* 1873, **76**, 1873. — (31) Lecoq de Boisbaudran, *C. R.*, 1885, **100**, 1437. — (32) Cousins, *Z. Phys. Chem.* (B), 1929, **4**, 440. — (33) Jolibois, *C. R.*, 1934, **199**, 706. (34) Jolibois, *C. R.*, 1935, **200**, 1469. — (35) Jolibois, *C. R.*, 1936, **202**, 400. — (36) Jolibois et Bossuet, *C. R.*, 1936, **203**, 1497. —(37) Jolibois et Bossuet, *C. R.* 1937, **204**, 1189. — (38) Jolibois, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**², 1245 et 1429. — (39) Jolibois, *Ber.*, 1938, **3**, 73. — (40) Jolibois, *Z. anorg. Chem.*, 1938, **236**, 121. — (41) Jolibois et De Beco, *C. R.*, 1936, **202**, 1496. — (42) De Beco, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**⁵, 5. — (43) De Beco, *C. R.*, 1938, **207**, 623. —(44) De Beco, *C. R.*, 1939, **208**, 797. — (45) Geib, *Z. Phys. Chem.* (A), 1934, **169**, 161. — (46) Jolibois, *C. R.*, 1934, **199**, 53. — (47) Smit, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1930, **49**, 675. — (48) Mass et Hiebert, *Amer. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 307. —(4) Schœne, *Lieb. Ann.*, 1879, **192**, 196. — (50) Fichter et Mueller, *Helv. Chim. Acta* 1918, **1**, 297. — (51) Pichter et Krummenacher, *Helv. Chim. Acta* 1918, **1**, 146. — (52) André, *C. R.*, 1882, **94**, 963. — (53) Perrot, *Bull. Soc. Chim.*, 1895, **13**, 975. — (54) Mailhe, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, **25**, 786. — (55) Driot, *C. R.*, 1910, **150**, 1427. — (56) Dietrich et Johnston, *J. Amer. Chem.*, 1927, **49**, 1421. — (57) Holland, *J. Chem. Soc. London*, 1930, **133**, 643. — (58) Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 1930, **13**, 22. — (59) Hayek, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1932, **207**, 41 : **216**, 786. — (55) Driot, *C. R.*, 1910, **150**, 1427. — (56) Dietrich et Johnston, *J. Amer. Chem.*, 315; 1934, **219**, 296. —(6) Schreinemakers, *Z. anorg. Chem.*, 1904, **40**, 145. — (61) Chassevent, *Chimie et Industrie*, 30e novembre 1933. — (62) Ball et Agruss, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 120. — (63) Gire, *C. R.*, 1935, **200**, 1213. — (64) Gire, *C. R.*, 1936, **202**, 1183. — (65) Gire, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**⁵, 1241. — (66) Gire, *Bull. Soc. Chem.*, 1936, **3**⁵, 2173

N° 99. — Études sur l'absorption des hexènes par l'acide sulfurique; par A. KIRRMANN et E. SAITO (20.4.43).

On a étudié l'action à froid sur différents hexènes de l'acide sulfurique aux concentrations inférieures à celle qui provoque la polymérisation. Il y a toujours formation d'esters acide, et d'alcools. Pour le diméthyl-2.3-butène-1, il y a isomérisation en tétraméthyléthylène même à 0°.

Le résultat le plus frappant a été la formation de systèmes à trois phases liquides.

On a étudié particulièrement la vitesse de dissolution des hexènes. Souvent elle est grossièrement constante. On peut déterminer un seuil de concentration nécessaire pour l'acide. Les carbures se classent en deux groupes. Ceux qui peuvent former un alcool tertiaire présentent une valeur de seuil voisine de 50 0/0, les autres une valeur supérieure à 60 0/0.

L'action de l'acide sulfurique sur les carbures éthyléniques a fait l'objet d'abondants travaux*. Les plus nombreux concernent la polymérisation, par les acides très concentrés. D'autres ont eu pour but l'hydratation en alcools et utilisent des acides moins concentrés. Le présent travail apporte une contribution à l'étude des acides relativement peu concentrés, agissant sur quelques hexènes.

Le milieu réactionnel étant hétérogène, nous l'avons soumis à une violente agitation mécanique. Les études ont porté d'une part sur la vitesse d'absorption, d'autre part, sur les produits formés. Dans ce dernier domaine nous n'avons guère fait que généraliser les résultats déjà connus, mais les études sur les vitesses sont presque entièrement nouvelles. Le dispositif expérimental a été très simple et adapté à l'utilisation d'une faible quantité de matière. Ainsi on a pu effectuer des mesures nombreuses et explorer un assez grand domaine. En revanche, la précision des mesures n'a pas été poussée très loin. 2 à 3 cm³ d'hydrocarbure et 4 à 5 cm³ d'acide sont introduits dans un tube, placé lui-même dans un bain d'eau ou de glace. Un agitateur à 1500 tours par minute environ transforme très rapidement le mélange en une émulsion. A intervalles échelonnés, souvent de 10 à 20 minutes, on fait basculer l'appareil pour introduire le mélange dans un tube gradué, fixé par un rodage. La séparation des phases se fait en 1 à 2 minutes par centrifugation. On lit le volume à 1/20 cm³ près. Ainsi on peut tracer la courbe des niveaux de séparation en fonction du temps.

Dans quelques cas (hexène-1, cyclohexène, tétraméthyléthylène), on observe une diminution progressive de l'hydrocarbure. Les produits formés (alcools hexyliques et sulfates acides d'hexyles) se dissolvent dans l'acide sulfurique. D'autres fois, le phénomène se complique (hexène-2, méthyl-2-pentène-2). Peu après le début de l'expérience, on voit apparaître un système à trois phases liquides. Une couche complexe vient s'intercaler entre le carbure surnageant et la phase aqueuse.

Ce phénomène ne semble pas avoir été signalé. Il est assez inattendu, puisque les systèmes à trois liquides sont rares, et il complique l'étude. Cependant, la diminution de la phase légère définit encore une vitesse d'absorption tout à fait

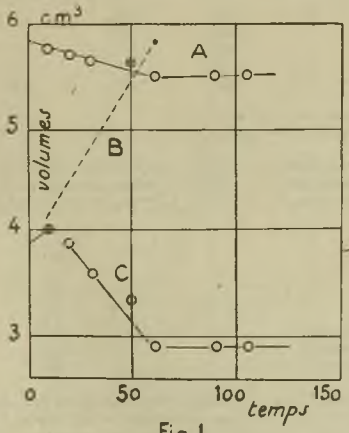


Fig. 1

4 cm³ acide à 52 0/0 $t = 20°,5$.
2 cm³ méthyl-2, pentène-2 (1).
A : volume total.
B : courbe de la vitesse de dissolution.
C : volume de la couche acide.

comparable à celle des exemples simples. L'observation de la deuxième interface permet de suivre l'augmentation de la phase moyenne, généralement visible dès la deuxième mesure (15 à 20 minutes). Le système à trois phases peut être stable Un échantillon de la couche moyenne, obtenu avec le méthyl-2-pentène-2, a été isolé et conservé. Il a évolué en formant encore trois phases qui se sont maintenues pendant plusieurs mois.

Le méthyl-2-pentène-2 présente un cas particulièrement curieux. Formant trois phases aux concentrations moyennes, il n'en présente plus que deux en dessous de 53 0/0. Le niveau supérieur change peu, mais l'abaissement de l'interface indique un accroissement de la couche organique. Son étude montre qu'elle se modifie profondément, et qu'elle correspond en fait, par sa composition, à la couche intermédiaire. C'est donc le carbure qui absorbe l'acide sulfurique.

On peut cependant définir une vitesse d'absorption de l'hydrocarbure. Quand on trace les courbes de variation des niveaux liquides, on observe des points anguleux assez nets, suivis de paliers (fig. 1). Ces points définissent le temps d'absorption totale, d'où l'on peut déduire une vitesse moyenne. Celle-ci possède une signification réelle dans l'hypothèse d'une vitesse effective assez constante. Or, cette constance approchée a été vérifiée expérimentalement dans les exemples d'absorption simple.

Au total, on peut définir une vitesse d'absorption au moins grossièrement constante dans chaque expérience et étudier sa variation en fonction de la concentration de l'acide et de la nature du carbure. Les mesures ont été faites d'une part à 0°, d'autre part, à la température du laboratoire.

Voici les résultats, indiquant les vitesses V, exprimées en 10^{-3} cm³ par minute, pour différentes concentrations C de l'acide sulfurique en g SO_4H_2 pour 100 g de solution.

		C	V		C	V
Hexène-1	0°	80,9	80	18°	80,9	80
		75,8	2		75,8	17
					72	6
					70	0,5
Hexène-2	0°			23°	76	70
		77	37		75	43
		76	21		74	29
		74	7		73	11
					72	8
Cyclohexène	0°	70	6	18°	70	40
		68	3,3		65	12
		67	1,3		62	3
					60	1,5
Méthyl-2-pentène-2	0°	54,1	17	18°	54,1	150
		53	10*	à	53	50*
				25°	52	16
					50	13
					48,7	7
Tétraméthyl-éthylène	0°	60	50	15°	60	65
		56,4	26		56,4	23**
		54,7	16		54,7	13**
		50,3	5			
Diméthyl-2.3-butène-1	0°	54,7	40	14°	60	45**
					54,7	10**

(*) Valeurs initiales, suivies d'accélération.
(**) Valeurs initiales, suivies de ralentissement rapide.

La vitesse d'absorption diminue très rapidement avec la concentration, et l'on peut définir, par extrapolation, un seuil de concentration de l'acide, capable d'agir sur l'hydrocarbure sous l'influence d'une agitation vigoureuse. Voici les valeurs du seuil :

	0°	Environs de 20°
Hexène-1	75 0/0	70 0/0
Hexène-2	73	69
Cyclohexène	67	60
Méthyl-2-pentène-2	52	46
Tétraméthyléthylène	48	
Diméthyl-2.3-butène-1	46	

Les différents isomères se divisent ainsi en deux groupes, suivant que, par hydratation, ils peuvent former un alcool secondaire ou un alcool tertiaire.

L'absorption est produite par une dissolution physique, immédiatement suivie de réactions chimiques, dont la première est la formation de sulfate acide d'hexyle, la seconde son hydrolyse en alcool hexylique. L'alcool a été isolé dans plusieurs cas. Le sulfate acide a été isolé comme sel de barium dans le cas de l'hexène-1 et décelé indirectement dans d'autres cas, en particulier par neutralisation des fonctions acide libre, suivie d'hydrolyse à chaud, qui consomme une nouvelle quantité

d'alcali. Les deux produits formés, alcool et éther-sel, peuvent ou se dissoudre dans la phase aqueuse ou constituer la phase intermédiaire.

L'hydrocarbure isolé après une action incomplète de l'acide sulfurique était en général le produit initial inattaqué. Mais dans le cas du diméthyl-2.3-butène-1, on observe sa transformation en tétraméthyléthylène, même à 0°. Il faut donc conclure que le sulfate acide formé peut subir, dans des conditions expérimentales très voisines, une scission régénérant soit le carbure initial, soit son isomère. La fixation d'acide sulfurique est donc réversible, même à froid, ce qui est bien conforme au ralentissement rapide de l'absorption observé pour les deux diméthyl-butènes (voir plus bas).

Voici quelques détails sur les expériences :

Hexène-1. — Ce carbure a été préparé par le bromure d'allyle et le bromure de propylmagnésium et purifié sur le sodium. L'acide sulfurique produit toujours une absorption simple, sans troisième phase (fig. 2 et 3). Dans une expérience de dissolution de 3 cm³ de carbure dans 4 cm³ d'acide à 75,8 0/0, la vitesse est restée

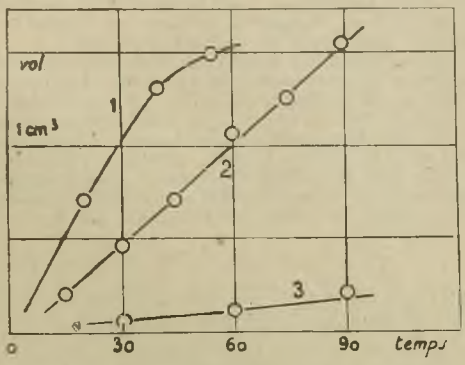


FIG. 2.

Hexène-1.

Influence de la température.

4 cm³ d'acide à 75,8 0/0
2 cm³ d'hexène-1

1 = 23° 2 = 18° 3 = 0°

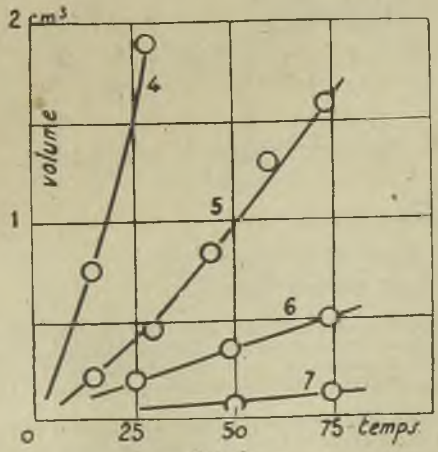


FIG. 3.

Hexène-1.

Influence de la concentration.

1 = 18° 5 cm³ d'acide
2 cm³ d'hexène-1
4 = 80,9 0/0 5 = 75,8 0/0 6 = 72 0/0 7 = 70 0/0

constante, aux erreurs expérimentales près, pendant 150 minutes (il reste alors 0,4 cm³) puis elle décroît progressivement, et il reste moins de 1/20 cm³ au bout de 200 minutes). L'addition d'eau à la solution sulfurique a permis d'isoler un alcool bouillant à 135° (hexanol-2). Dans une expérience avec un acide à 93 0/0 on a isolé le sel de barium de l'acide hexylsulfurique.

Hexène-2. — La deshydratation de l'hexanol-3 a été effectuée d'après Tuot (1) par SO_4Cu. Le spectre Raman du produit contient toutes les raies essentielles connues pour les hexènes-2 *cis* et *trans*. Il faut cependant envisager la présence d'hexène-3.

Les expériences d'absorption conduisent à la formation de trois couches, dont celle de l'hydrocarbure se sépare rapidement, ce qui permet une mesure de vitesse facile. Le produit intermédiaire, par contre, nécessite une centrifugation plus longue pour laisser déposer la couche aqueuse.

L'action de carbonate de potassium sur la partie organique, préalablement lavée à l'eau, forme un sel qui ne peut être dû qu'au sulfate acide d'hexyle. La distillation permet d'isoler un alcool bouillant à 135° (hexanol-2 ou -3). Un essai interrompu après dissolution des 2/3 du carbure a montré que l'isomère *cis* avait presque complètement disparu. C'est donc lui qui agit plus vite.

Cyclohexène. — Ce carbure a été obtenu par deshydratation sulfurique du cyclohexanol. L'absorption a toujours donné un système à deux phases liquides.

Méthyl-2-pentène-2. — Ce carbure a été préparé par déshydratation du méthyl-2-pentanol-2 par l'acide sulfurique et par l'acide toluène-sulfonique. Contrairement aux observations de van Risseghem (2) le carbure était mélangé d'un isomère caractérisé par son spectre Raman (701 f., 1216 m., 1653 aF). La dernière raie permet d'affirmer que c'est le méthyl-2-pentène-1. Les acides à 54 et 53 0/0 ont donné des systèmes à trois phases liquides. La courbe d'absorption présente un point d'inflexion; la vitesse n'est donc pas constante (fig. 4).

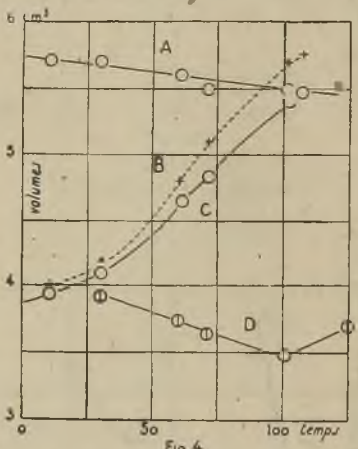


Fig. 4

4 cm³ d'acide à 53 0/0
2 cm³ méthyl-2, pentène-2 (1) à 0°
A : volume total.
B : courbe carbure absorbé en fonction du temps.
C : niveau supérieur de la couche intermédiaire.
D : volume de la couche inférieure (acide).

18,5 cm³ de la couche intermédiaire, lavés à l'eau ont fourni par distillation 2 cm³ d'un carbure dans lequel le spectre Raman indique un affaiblissement de la proportion de méthyl-2-pentène-1, dont l'action est donc plus rapide que celle de son isomère. On a d'autre part, isolé un alcool bouillant à 118°-120° (méthyl-2-pentanol-2).

Les acides de 52 à 48 0/0 ne forment plus que deux phases, mais la phase organique augmente (fig. 1) et contient de l'alcool et du sulfate acide. Ce produit a été soumis à une étude plus détaillée. Un dosage de double liaison permet de connaître la proportion d'hydrocarbure restant. Un titrage acidimétrique direct, un autre après hydrolyse par ébullition avec un excès de soude, permettent de calculer la quantité d'acide sulfurique libre et de sulfate acide d'hexyle. Connaissant l'hydrocarbure resté libre et celui transformé en sulfate, on en déduit par différence la part transformée en alcool. La phase aqueuse contient uniquement de l'acide

sulfurique, comme le prouve la concordance des concentrations déterminées par une mesure de densité d'une part, par titrage d'autre part. On peut ainsi établir un bilan total en fonction du temps et déterminer la vitesse réelle d'action d'hydrocarbure sur l'acide sulfurique (fig. 5). La quantité d'alcool augmente d'une façon continue. La proportion de sulfate acide, par contre, reste constamment assez faible, ce qui confirme son rôle comme produit intermédiaire.

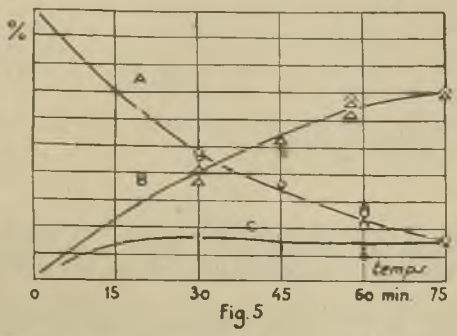


Fig. 5

Pourcentage du méthyl-2-pentène-2 sous forme de :
A : carbure libre.
B : alcool.
C : sulfate acide.
En fonction du temps.

Tétraméthyléthylène. — Ce carbure a été obtenu par deshydratation du diméthyl-butanol-2 au moyen de différents catalyseurs : acide sulfurique, cuivre réduit, sulfate de cuivre anhydre. Ce dernier donnerait, d'après Tuot (1), le carbure à l'état de pureté. En fait, nous l'avons obtenu, dans les trois cas, mélangé de son isomère, le diméthyl-2.3-butène-1, caractérisé par sa fréquence 1651.

La différence des points d'ébullition suffit pour séparer les deux constituants. Nous avons enfin pu obtenir le tétraméthyléthylène assez pur d'emblée, par déshydratation de l'alcool à basse température (30° à 40°) par un fort excès d'acide à 60 0/0.

L'action de l'acide sulfurique sur le carbure donne deux couches. A 0° les courbes d'absorption présentent l'allure habituelle. Mais à 15°, elles sont fortement concaves vers le bas, et pour les acides à 56 et 54 0/0, elles tendent rapidement vers un palier. Ainsi il n'existe plus de vitesse constante, et la valeur du seuil n'est plus définie dans les conditions de nos expériences.

La solution obtenue à 0° se sépare en deux couches à 15° pour redevenir homogène par refroidissement, manifestant ainsi la réversibilité du phénomène et la plus grande solubilité de ce carbure à froid.

Diméthyl-2.3-butène-1. — Ce carbure, obtenu en même temps que le précédent, possède le spectre suivant :

730 *af*, 748 *af*, 893 *m*, 958 *af*, 1105 *af*, 1306 *af*, 1651 F. C'est, de tous les isomères étudiés, celui dont l'absorption est le plus facile. Il se produit deux phases. Comme

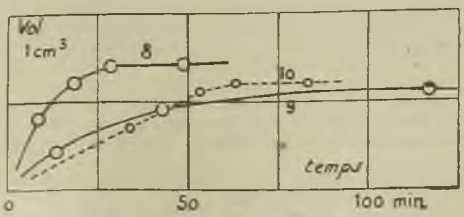


Fig. 6.

Diméthyl-2.3, butène-1.

8 4 cm³ acide 54,7 0/0
1 cm³ carbure à 0°
9 3 cm³ acide 50,3 0/0
3 cm³ carbure à 0°
10 4 cm³ acide 54,7 0/0
1 cm³ carbure à 14°

pour le tetraméthyléthylène, les courbes s'incurvent assez rapidement et tendent vers une saturation, même à 0°. On peut cependant déterminer encore un seuil d'action, voisin de 46 0/0 à 0°.

Le phénomène le plus frappant est la faible valeur de la vitesse de dissolution à la température ordinaire. Pour l'acide à 54 0/0 elle est quatre fois plus petite à 14° qu'à 0° (fig. 6).

L'absorption s'arrête très vite, au moins en apparence. En fait les phénomènes se compliquent. Après action prolongée d'un acide à 50 0/0, pendant 4 heures à 0°, on observe la formation du système à trois phases. Mais le carbure surnageant n'est plus le composé initial. C'est son mélange avec le tetraméthyléthylène. L'identification a été faite par le spectre. Cette isomérisation a été pratiquement totale, par l'action pendant 4 heures, d'un acide à 54,7 0/0.

(*) Pour la bibliographie, ainsi que pour des détails sur le présent travail, voir : E. Saito thèse d'Université, Strasbourg, 1943.

(1) Tuot, *C. R.*, 1933, **196**, 1231 ; 1940, **211**, 561. — (2) Van Risseghem, Thèse Bruxelles, 1937.

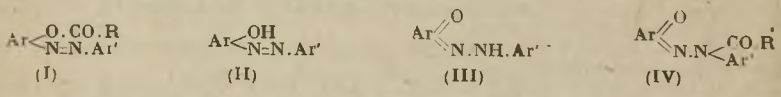
N° 100. — Sur la structure des dérivés acylés des colorants oxyazoïques d'après leurs spectres d'absorption. Série benzénique, par Mme P. RAMART-LUCAS, Mme M. GRUMEZ et M. M. MARTYNOFF (17.1.44).

Aucune méthode n'avait jusqu'ici permis de déterminer la structure encore si discutée des produits d'acylation des oxyazoïques. L'observation faite que les spectres des dérivés *o*-acylés (esters oxyazoïques) sont très voisins de ceux des composés azoïques obtenus en remplaçant, dans ces esters, le groupe O–CO–R par un H ou par un alcoyle, alors que les composés N-acylés (quinone-hydrazones) ont des absorptions très différentes, a permis aux auteurs d'établir, par l'analyse spectrale, la structure de nombreux dérivés acylés d'oxyazoïques.

Ils ont constaté que, quelles que soient la série étudiée (ortho ou para), la nature et la position des substituants sur les noyaux aromatiques, toutes les combinaisons étudiées dans la série benzénique ont la structure ester oxyazoïque.

Après avoir résumé brièvement les nombreuses recherches qui ont été poursuivies afin d'établir la structure des dérivés acylés des oxyazoïques (en particulier celle des dérivés ortho), par l'étude de leurs produits de réduction, et montré qu'une telle méthode est impuissante à déterminer si le groupe acyle est fixé à l'oxygène (forme ester I) ou à l'azote (forme quinone-hydrazone IV), l'un de nous a mis en évidence que cette structure peut être aisément connue par l'analyse spectrale (1).

D'après ce que l'on connaît de l'influence exercée sur l'absorption par l'estérification de la fonction phénol, il était en effet à prévoir qu'un ester tel que (I) doit avoir sensiblement le même spectre que l'azoïque obtenu en remplaçant la fonction ester par un H ou par un alcoyle et, par ailleurs, doit avoir une absorption très différente de celle de la N-acyl-quinone-hydrazone isomère (IV). C'est ce que l'expérience a entièrement vérifié.



Ces recherches avaient été entreprises afin non seulement de connaître la structure encore si discutée des composés formés par acylation directe des oxyazoïques, mais encore de rechercher l'influence qu'exerce la présence des substituants fixés sur les noyaux aromatiques, en ce qui concerne l'orientation de la réaction. On pouvait en effet se demander si, suivant la nature de Ar et de Ar', les oxyazoïques se comportent au cours de l'acylation, comme ayant soit la forme (II), soit la structure (III).

La question était d'autant plus intéressante que si l'équilibre entre les formes (II) et (III) est généralement admis, il n'a été jusqu'ici mis en évidence que dans le cas du benzène-azo-α-naphtol, et seulement par l'analyse spectrale (Kuhn et Bär) (2).

Nous avons mesuré l'absorption des produits d'acylation de nombreux ortho- et para-oxyazoïques de la série benzénique.

Contrairement à l'opinion de certains savants (voir le mémoire précédent), toutes les substances que nous avons soumises à l'analyse spectrale possèdent la structure ester (I), quels que soient le nombre, la nature et la position des substituants présents sur les noyaux aromatiques.

Ayant ainsi établi que tous les dérivés acylés possèdent bien la constitution (I), il reste à tenter d'expliquer les transpositions intramoléculaires qui s'effectuent soit au cours de l'acylation des oxyazoïques, soit quand on soumet les esters ainsi formés à l'action des réducteurs. On sait que ces transpositions sont à la base

des controverses qui ont été soulevées, concernant les formules que l'on doit attribuer aux oxyazoïques libres et à leurs dérivés acylés.

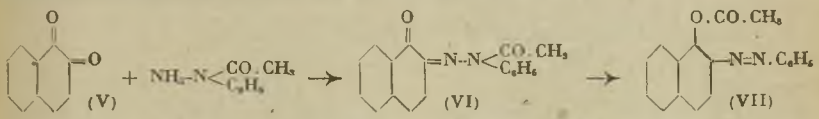
D'une part en effet, dans certains cas, l'oxyazoïque libre se trouve, d'après son spectre, surtout sous la forme (III) dans le mélange réactionnel (cas des ortho-benzène-azo-naphtols). Dans ce cas, par acylation, on devrait obtenir l'acyl-quinone-hydrazone (IV) alors que, comme nous l'avons établi il se fait uniquement l'ester (I).

D'autre part, les produits obtenus par réduction des esters ortho oxyazoïques correspondent surtout à ceux qui proviendraient normalement de l'acylquinone-hydrazone (IV).

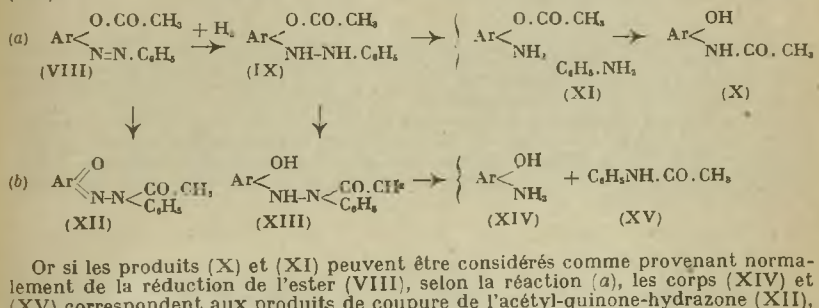
La formation d'un ester d'azophénol par acylation d'un composé qui se trouve surtout sous la forme (III), peut s'expliquer en admettant que, dans les conditions de l'expérience, ou bien la vitesse d'acylation est beaucoup plus élevée avec l'hydroxyle phénolique qu'avec le groupe -NH- et que l'équilibre (II) $\rightleftarrows$ (III) se déplace rapidement en faveur de la forme azophénol, ou bien encore que, s'il se forme l'acyl-quinone-hydrazone, celle-ci s'isomérise immédiatement en ester selon (IV) $\longrightarrow$ (I), comme le supposait Auwers.

Cette dernière hypothèse est appuyée par le fait que si par exemple, on traite l'ortho naphtoquinone (V) par l'acétylphénylhydrazine, il se forme uniquement un produit qui est identique à celui que l'on obtient en acétylant le β-benzène-azo-α-naphtol.

Or, ainsi qu'on le verra dans un prochain mémoire, ce composé possède d'après son spectre la forme ester (VII); il faut donc admettre que l'acétyl-quinone-hydrazone (VI), formée dans le permier stade de la réaction, s'isomérise aussitôt pour donner l'ester selon :



En ce qui concerne les transpositions intramoléculaires qui se produisent au cours de la réduction des esters ortho oxyazoïques, rappelons que cette réduction fournit généralement quatre produits de coupure. Par exemple, dans le cas d'un dérivé acétylé de la série benzénique (VIII), on peut isoler, après la réaction, une ortho-acétarylide (X), de l'aniline (XI), un ortho-aminophénol (XIV) et de l'acétanilide (XV).



Or si les produits (X) et (XI) peuvent être considérés comme provenant normalement de la réduction de l'ester (VIII), selon la réaction (*a*), les corps (XIV) et (XV) correspondent aux produits de coupure de l'acétyl-quinone-hydrazone (XII), suivant (*b*).

L'hypothèse la plus simple, permettant de rendre compte du phénomène, serait celle d'une isomérisation soit de l'ester en acétyl-quinone-hydrazone selon (VIII) $\longrightarrow$ (XII), soit encore de l'ester hydrazoïque (IX), qui constitue le premier stade de la réduction de l'ester (VIII), en dérivé N-acétylé (XIII).

L'existence d'une tautomérie entre un ester oxyazoïque et la forme N-acyl-quinone-hydrazone ne semble avoir été jusqu'ici ni observée ni même envisagée.

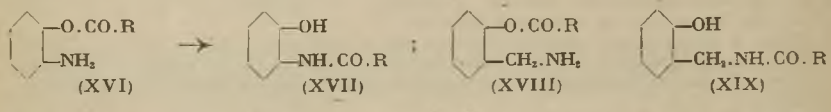
L'analyse spectrale de nombreux esters oxyazoïques de la série benzènique, effectuée en milieux neutres dans des conditions très diverses de concentration, soit sur des solutions fraîches, soit après un certain temps de contact, n'a pas permis de déceler la présence simultanée des deux formes dans aucune des solutions étudiées. Par ailleurs, on pouvait se demander si cette isomérisation n'avait pas lieu sous l'influence de l'acide acétique au sein duquel s'effectue ordinairement la réduction.

L'examen des spectres des solutions acétiques de chacun des esters étudiés, mesurés à diverses concentrations, sur des solutions fraîches et sur des solutions

ayant été chauffées au bain-marie pendant un certain temps, n'a pas permis d'élucider la question. Dans aucun cas il n'a été possible de constater l'apparition de bandes nouvelles permettant d'établir la présence d'une seconde forme.

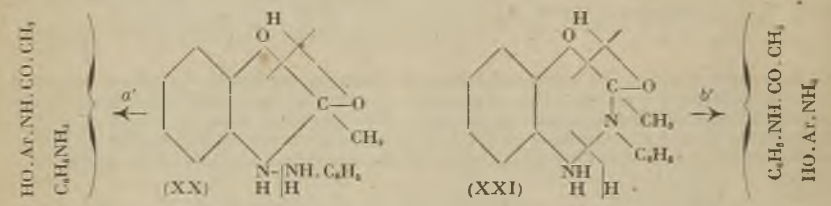
L'isomérisation de l'ester hydrazoïque (IX) en le dérivé N-acétylé (XIII) ne semble pas non plus avoir été constatée. Elle a été envisagée par Goldschmidt (3), puis par Auwers (4) afin, précisément, d'expliquer la formation d'acétanilide et d'ortho-aminophénol par réduction des dérivés acétylés des ortho-oxyazoïques auxquels ils attribuaient la structure (VIII). Toutefois, ces auteurs n'ont apporté aucun argument d'ordre expérimental à l'appui de leur hypothèse.

Ajoutons, que si la migration d'un groupe acyle d'un ester phénolique sur un atome d'azote situé en ortho vis-à-vis de cette fonction, selon (XVI) → (XVII), est très fréquente, nous n'avons trouvé aucun exemple d'une telle migration lorsque l'azote se trouve situé en β vis-à-vis du noyau. C'est ainsi qu'aucune transposition du type (IX) → (XIII) ou (XVIII) → (XIX) ne paraît avoir été observée.

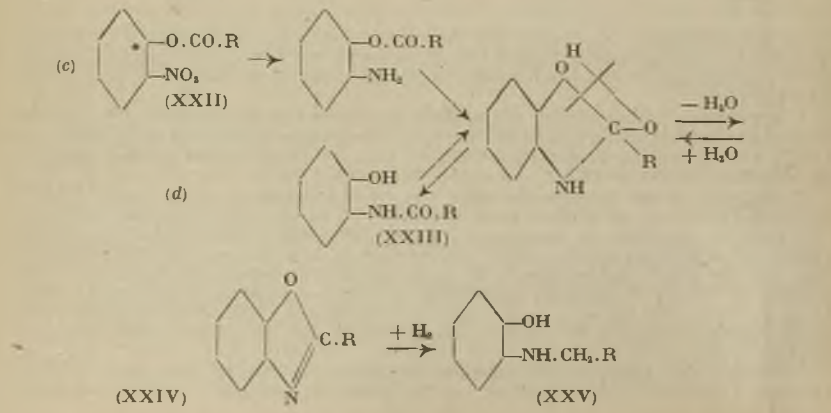


Il semble possible d'expliquer simplement la formation des quatre produits de réduction des esters (VIII) en admettant que l'hydrazoïque (IX), qui constitue le premier stade de la réduction, donne naissance, aussitôt formé, à des combinaisons cycliques (XX) et (XXI) qui, instables dans les conditions de la réaction, subissent une coupure réductive suivant (*a'*) et (*b'*).

Le schéma suivant résume ces diverses transformations :



La formation d'un dérivé tel que (XX) à partir de l'hydrazoïque (IX) et sa rupture en N-acétyl-aminophénol sous l'influence des réducteurs (réaction *a'*), se conçoit aisément d'après ce que l'on connaît de la synthèse et des propriétés des benzoxazols et de leurs dérivés. On sait en effet qu'on peut les obtenir soit en réduisant l'ester d'un orthonitrophénol (XXII) (selon *c*), soit à partir d'un N-acétyl-aminophénol (XXIII) (réaction *d*). D'autre part, le benzoxazole obtenu (XXIV) donne, par réduction, l'orthoaminophénol (XXV) et, par hydrolyse, régénère l'acyl-aminophénol qui a servi à le préparer. L'ensemble de ces réactions peut être représenté par le schéma :



Bien que les composés de la série des benzoxdiazines (XXI) soient très peu connus, il semble également raisonnable d'admettre que l'hydrazoïque (IX) peut donner naissance, par cyclisation au composé (XXI) qui, instable en présence de réducteur, se dissocie en acétanilide et ortho-aminophénol selon la réaction *b'*.

Spectres d'absorption.

Afin d'être en état de déterminer, de façon générale, la structure des dérivés acylés des oxyazoïques, il était tout d'abord nécessaire de soumettre au contrôle expérimental les hypothèses émises concernant le comportement spectral de ces composés, hypothèses qui peuvent être ainsi résumées :

1° Les spectres des dérivés O-acylés des oxyazoïques (I) sont tout à fait semblables à ceux des combinaisons obtenues en remplaçant le groupe -O.CO.R par un hydrogène ou par un radical alcoyle, et cela quels que soient le nombre, la nature et la position des substituants présents sur les noyaux aromatiques et quelle que soit la constitution de ces noyaux;

2° Les corps qui possèdent une fonction azoïque ont des absorptions nettement différentes de celles des quinone-hydrazones correspondantes.

C'est ce que l'expérience a vérifié.

Nous avons d'une part mesuré l'absorption de quelques dérivés substitués du benzène-azo-méthane (terme le plus simple de la série) et pour lesquels une tautomérie azophénol ⇄ quinone-hydrazone ne peut être envisagée.

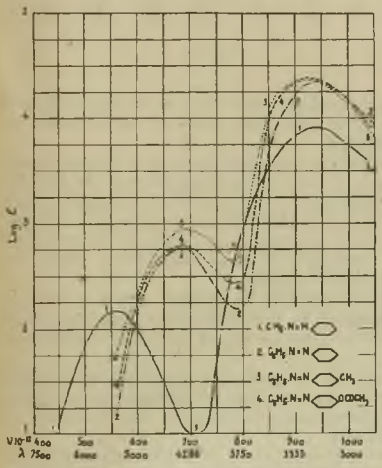


Fig. 1.

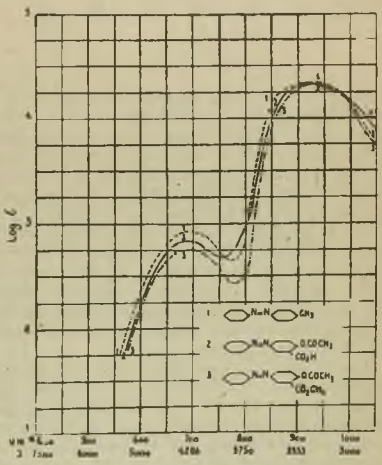


Fig. 2

Les résultats obtenus montrent que les spectres de toutes ces substances sont formés de deux larges bandes : l'une de faible intensité (soit A), est située dans le visible, l'autre, beaucoup plus intense (soit B), se trouve dans l'ultra-violet moyen (voir la courbe d'absorption du benzène-azo-méthane, fig. I, courbe I).

La variation d'absorption provoquée par le remplacement du groupe CH_3 du benzène-azo-méthane par un radical benzènique se traduit par un changement dans la position des bandes et dans l'intensité de leurs absorptions sans que la forme de ces bandes se trouve modifiée de façon essentielle (voir fig. I les courbes de l'azobenzène (2) et du 4-méthyl-azobenzène (3).

De même l'introduction de substituants tels que -COOH, $-SO_3H$, $-CO.CH_3$ sur le noyau ne donne lieu qu'à un glissement plus ou moins important des bandes sans que l'allure générale des spectres varie de façon notable (voir fig. 2).

La présence d'un groupe alcoxy en position 2 provoque l'apparition d'une seconde bande dans l'ultraviolet (voir tableau I et fig. 3 et 4). Il est assez difficile de déterminer avec certitude laquelle de ces bandes correspond à B. Toutefois il semble que ce soit celle qui se trouve le plus près du visible. Le déplacement de cette bande vers les grandes longueurs d'onde par rapport à la bande B de l'azo-

benzène peut s'expliquer par le couplage qui s'exerce entre le noyau aromatique et le groupe alcoxy.

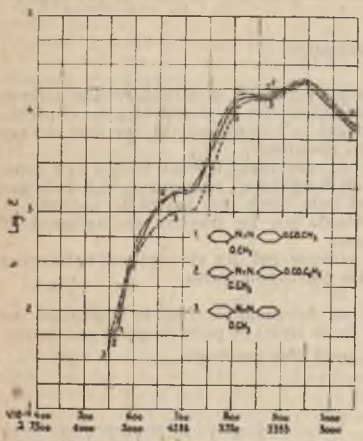


Fig. 3.

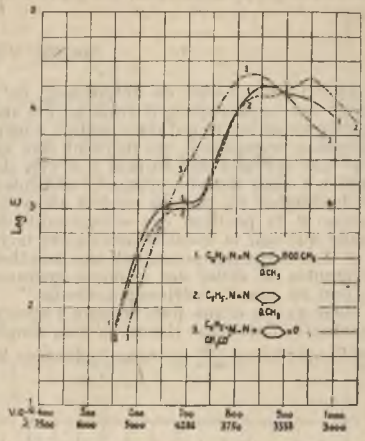


Fig. 4.

Si un alcoxy (ou un OH) se trouve en position 4 on observe une légère inflexion au voisinage de B (voir fig. 6 et 7), mais on ne peut discerner si cette inflexion correspond à l'existence d'une bande bien définie.

En définitive, sauf en ce qui regarde les dérivés ortho-alcoxylés, tous les composés soumis à l'analyse spectrale qui possèdent d'une façon certaine un groupe Ar.N=N– ont, en milieu neutre, des spectres qui présentent exactement la même allure que celui du benzène-azo-méthane. La variation d'absorption provoquée soit par un changement dans la constitution des noyaux aromatiques, soit par la présence des substituants sur ces noyaux, consiste surtout en une différence dans les positions des bandes A et B, leur aspect restant le même.

Par ailleurs, l'hypothèse d'après laquelle le spectre du dérivé acylé à l'O (1) est très voisin de l'azoïque obtenu en remplaçant le fonction ester soit par un H soit par un alcoyle s'est trouvée entièrement vérifiée (voir les courbes tracées sur les diverses figures).

Enfin, nous avons également étudié les spectres de quelques quinone-hydrazones et nous avons constaté qu'ils sont très différents de ceux des combinaisons azoïques (voir les fig. 4 et 9) qui contiennent respectivement les courbes des N-acétyl et N-benzoyl-phénylhydrazones de la benzoquinone.

Les résultats obtenus au cours de ces recherches ont rendu possible non seulement la connaissance de la structure des corps étudiés, mais aussi celle de l'influence qu'exercent sur l'absorption des esters oxyazoïques, le nombre, la nature et la position des substituants présents sur les noyaux aromatiques.

L'analyse spectrale de ces substances a été faite en solution dans l'alcool et, dans le cas des dérivés ortho, dans l'acide acétique. Les concentrations utilisées ont été généralement de N/2.000 et N/20.000. La position des maxima a été déterminée par Mme Guilmart au moyen de microphotomètre Sanié.

Nous avons résumé par des courbes (tracées en portant en ordonnées les logarihtmes des coefficients d'absorption et en abscisses les longueurs d'onde et les fréquences) les principaux résultats obtenus. Sur les tableaux I et II sont indiqués les maxima d'absorption exprimés en fréquences $\times 10^{-12}$ des bandes principales de chacun des produits étudiés.

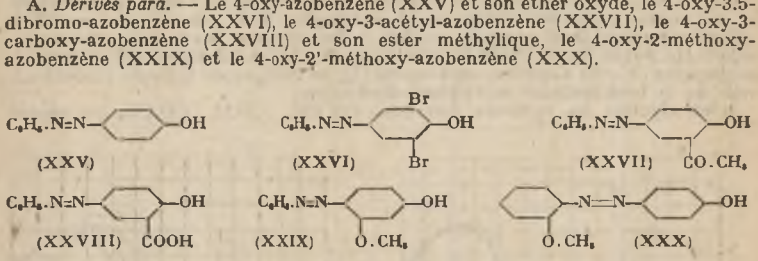
Substances étudiées.

Les dérivés acylés ont été généralement obtenus par acylation directe des combinaisons libres. Sauf en ce qui regarde le 2-acétoxy-5-sulfo-azobenzène, dont l'étude sera discutée dans un autre mémoire, ils ont tous, d'après leurs spectres, la structure ester (I).

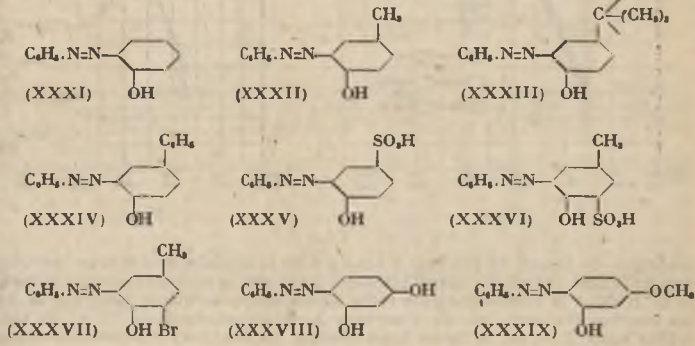
I. — *Oxyazoïques.*

Les oxyazoïques dont les esters soumis à l'analyse spectrale dérivent, ainsi que les substances dont les spectres ont été étudiés à titre de comparaison sont les suivants :

A. *Dérivés para.* — Le 4-oxy-azobenzène (XXV) et son éther oxyde, le 4-oxy-3.5-dibromo-azobenzène (XXVI), le 4-oxy-3-acétyl-azobenzène (XXVII), le 4-oxy-3-carboxy-azobenzène (XXVIII) et son ester méthylique, le 4-oxy-2-méthoxy-azobenzène (XXIX) et le 4-oxy-2'-méthoxy-azobenzène (XXX).

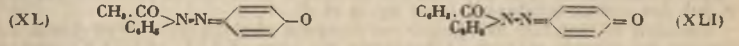


B. *Dérivés ortho.* — Le 2-oxy-azobenzène (XXXI), le 2-oxy-5-méthyl-azobenzène (XXXII), le 2-oxy-5-tert-butyl-azobenzène (XXXIII), le 2-oxy-5-phényl-azobenzène (XXXIV), le 2-oxy-5-sulfo-azobenzène (XXXV), le 2-oxy-3-sulfo-5-méthyl-azobenzène (XXXVI), le 2-oxy-3-bromo-5-méthyl-azobenzène (XXXVII), le 2.4-dioxy-azobenzène (XXXVIII) et le 2-oxy-4-méthoxy-azobenzène (XXXIX).



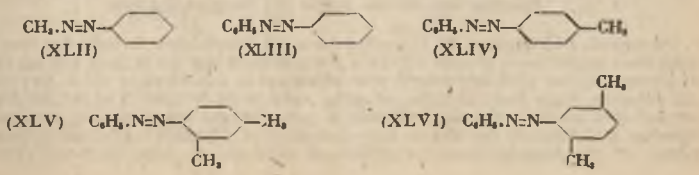
II. — *Quinone-hydrazones.*

La *p*-benzoquinone-acétylphérylhydrazone (XL) et la *p*-benzoquinone-benzoylphénylhydrazone (XLI) :



III. — *Azocarbures.*

Le benzène-azo-méthane (XLII), l'azobenzène (XLIII), le 4-méthyl-azobenzène (XLIV), le 2.4-diméthyl-azobenzène (XLV) et le 2.5-diméthyl-azobenzène (XLVI) :



Mesures d'absorption.

Spectres des dérivés acylés des 4-oxy-azobenzènes.

Les absorptions de tous les composés étudiés dans cette série sont très voisines (forme et position des bandes) de celles de l'azobenzène et du 4-méthyl-azobenzène et, par contre, nettement différentes de l'absorption de la *p*-benzoquinone-acétylphénylhydrazone. Il est par suite possible de leur attribuer la structure ester-oxyazoïque (I). Sur la figure 1 sont tracées les courbes de l'azobenzène (2), du 4-méthyl-azobenzène (3) etdu 4-acétoxy-azobenzène (4); on trouvera sur la figure 4 (courbe 3) celle de la benzoquinone acétylphénylhydrazone.

L'introduction de radicaux tels que $-CO.CH_3$, $-CO_2H$, $-CO_2CH_3$ ou encore

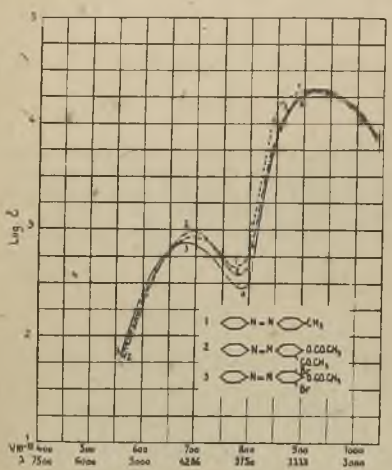


Fig. 5.

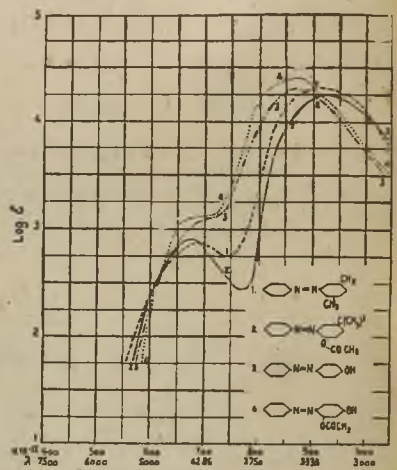


Fig. 6.

d'atomes de brome en position 3 vis-à-vis de la fonction azotée n'est accompagnée que de faibles variations dans l'intensité d'absorption et dans la position des bandes A et B dont la forme générale reste sensiblement la même (voir sur la figure 2 les courbes d'absorption du 4-acétoxy-3-carboxy-azobenzène (2) et de son ester méthylique (3) et, sur la figure 5, les courbes des 4-acétoxy-3.5-dibromo-azobenzène (3) et 4-acétoxy-3-acétyl-azobenzène (2).

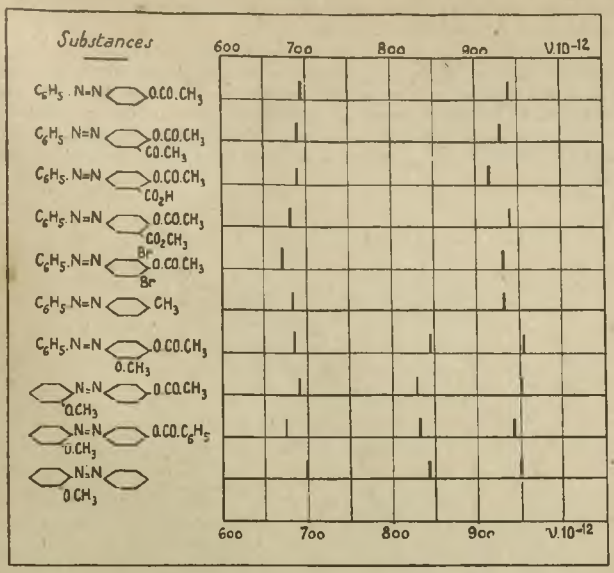
Nous avons signalé que la présence, dans ces composés d'un alcoxy en ortho provoque l'apparition d'une nouvelle bande et un déplacement de l'absorption ultraviolette vers le visible. Comme la position de A reste sensiblement la même que dans le spectre de l'azobenzène, il en résulte que, dans les spectres des dérivés ortho-alcoxylés, le minimum situé entre A et les bandes ultraviolettes ainsi que le maximum de A ne peuvent être mesurés avec autant de précision que dans le cas des autres substances (voir fig. 3 et 4).

Toutefois la structure azoïque de ces composés ne peut faire aucun doute. Les courbes des dérivés acétylés et benzoylés des corps (XXIX) et (XXX) sont, en effet, tout à fait semblables à celle du 2-méthoxy-azobenzène qui dérive de ces corps par suppression de la fonction ester, ce qui correspond à une même structure. Or la synthèse de ce méthoxy-azobenzène a été réalisée par une méthode qui ne laisse aucun doute sur sa constitution (voir fig. 3).

Spectres des dérivés acylés des 2-oxy-azobenzènes.

Ici encore, l'absorption de ces substances est très voisine de celle des combinaisons dans lesquelles le groupe ester e é remplacé soit par un H, soit par un alcoyle. Il s'ensuit qu'on peut également leur attribuer la constitution ester oxyazoïque. *La présence d'une fonction ester, en ortho vis-à-vis du groupe $-N = N-$, ne provoque aucun effet nouveau en cequi regarde le comportement des composés azoïques.* Les courbes d'absorption des 2-acé- toxy-5-méthyl- et 2-benzoyloxy-5-méthyl-azobenzènes ont été données dans un précédent mémoire (1), celle du 2-acétoxy-5-*tert*.

Tableau I.



butyl-azobenzène, déterminée par Schwarcz (5) est reproduite sur la figure 6 (courbe 2). On constate que toutes ces courbes ont la même allure que celle du 2-5-diméthyl-azobenzène, et que les positions des maxima des bandes A et B ne sont pas très différentes.

La présence d'un groupe SO_3H en ortho vis-à-vis du groupe acyloxy, celle d'un radical phényl en position 5 ou encore celle d'une seconde fonction ester en méta vis-à-vis de la première, n'exerce qu'une faible influence sur l'absorption, on observe seulement une légère variation dans les positions des bandes A et B (voir le tableau II). C'est ainsi que les courbes du 2-acétoxy-3-sulfo-5-méthyl-azobenzène (fig. 8, courbe 3), du 2.4-diacétoxy-azobenzène (fig. 9, courbe 2) du 2-acétoxy-5-phénylazobenzène (fig. 9, courbe 3), sont respectivement tout à fait semblables à celles du 2.5-diméthyl-azobenzène (fig. 8, courbe 1) et du 2.4-diméthyl-azobenzène (fig. 9, courbe 1).

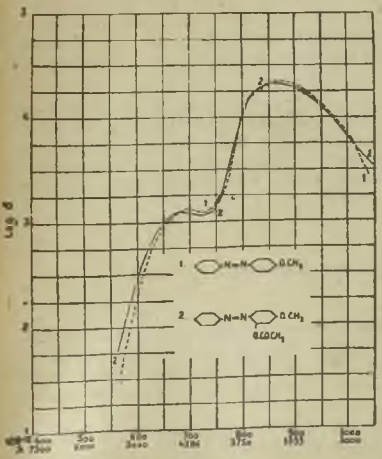


Fig. 7

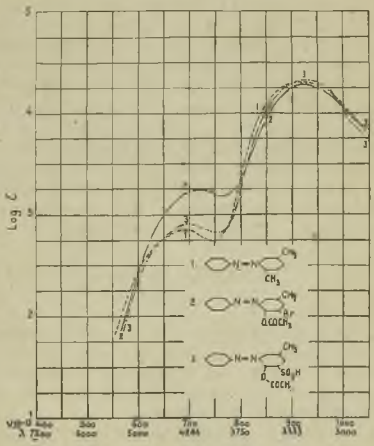


Fig. 8.

L'introduction d'un atome de Br en position 3 ne modifie pas, de façon sensible, la position des bandes A et B mais provoque une augmentation notable de l'intensité d'absorption de A (voir fig. 8, courbe 2).

Enfin, comme dans le cas des dérivés para, le remplacement d'un H du noyau par un hydroxyle ou par un groupe méthoxy est accompagné d'une augmentation de l'intensité d'absorption et d'un déplacement très notable de B vers les grandes longueurs d'onde, la bande A gardant sensiblement la même position.

Il s'ensuit que les deux bandes se trouvent rapprochées et qu'elles chevauchent partiellement l'une sur l'autre, ce qui a pour conséquence de rendre moins net le maximum de A.

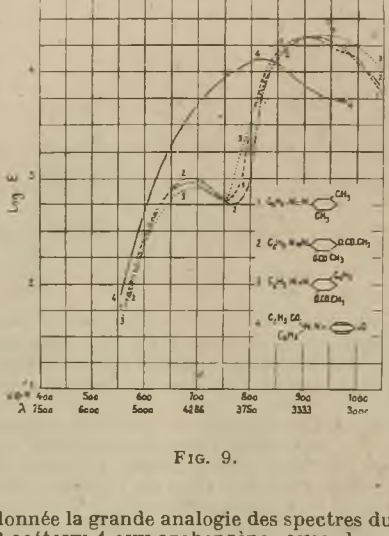


FIG. 9.

Cependant, étant donnée la grande analogie des spectres du 2-acétoxy-4-méthoxy-azobenzène et du 2-acétoxy-4-oxy-azobenzène avec les combinaisons azoïques obtenues en substituant le groupe OCO.R par un H (voir les courbes 3 et 4 de la fig. 6 ainsi que les courbes 1 et 2 de la fig. 7), la structure azoïque de ces corps ne peut ici encore faire aucun doute.

L'étude spectrale de tous les dérivés ortho-acylés a également été faite dans l'acide acétique afin de rechercher si, dans ce solvant, les esters oxyazoïques ne sont pas susceptibles de s'isomériser partiellement en acyl-quinone-hydrazones. Les résultats ont été négatifs; il n'a pas été possible de mettre en évidence, par l'analyse spectrale une telle tautomérie.

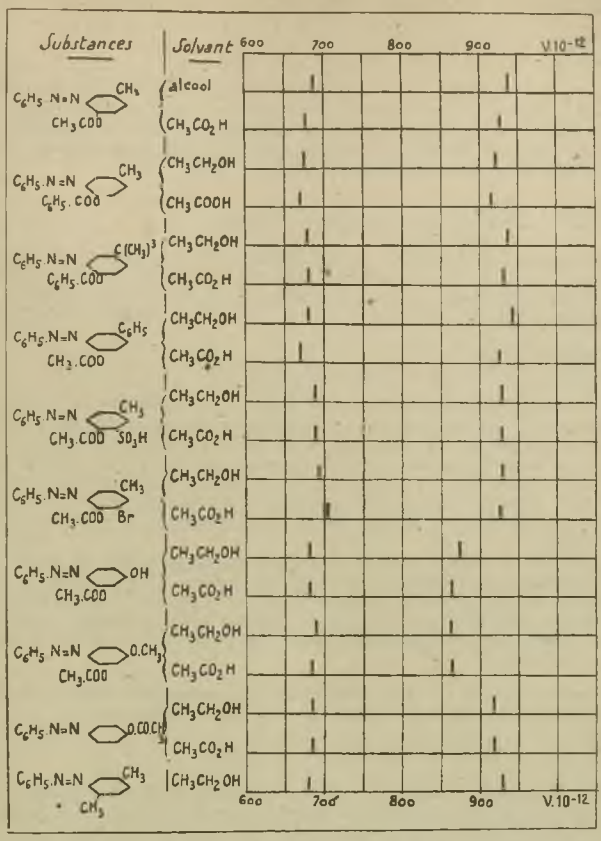
La différence d'absorption entre les solutions acétiques et alcooliques d'un même dérivé acétylé se traduit en effet par un léger déplacement des bandes et une faible variation de l'intensité d'absorption, la forme des bandes restant identique, ce qui représente l'effet normal d'un changement de solvant. Dans le tableau II sont indiquées les positions des maxima d'absorption des bandes des dérivés acétylés dans ces deux solvants. (Tableau II, p. suivante).

SYNTHÈSE ET PURIFICATION DES SUBSTANCES ÉTUDIÉES.

Toutes les substances étudiées ont été soigneusement purifiées par cristallisations en distillations répétées. Un bon nombre d'entre elles n'avaient pas encore été signalées. Parmi ces composés il en est qui dérivent d'oxyazoïques eux-mêmes inconnus et qui seront décrits dans un prochain mémoire (ces oxy-azoïques sont indiqués par un astérisque).

Nous avons représenté les dérivés acylés par les formules que l'on doit leur attribuer d'après leur analyse spectrale, formules qui sont parfois différentes de celles qui ont été données à ces dérivés par certains des auteurs qui les ont étudiés.

Tableau II.



Esters des oxyazoïques.

1° *Dérivés* p-*acylés.* — *4-acétoxyazobenzène.* — Obtenu par action de l'anhydride acétique sur le 4-oxyazobenzène, selon O. Wallach et L. Kiepenhauer (6), il cristallise dans l'alcool en feuillets orangés fondant à 89°.

4-acétoxy-3.5-dibromo-azobenzène. — Préparé en traitant le 4-oxy-3.5-dibromo-azobenzène par de l'anhydride acétique, conformément à J. T. Hewitt et W. G. Aston (7), ce corps, cristallisé dans CH_3COOH, se présente sous forme d'aiguilles orangées qui fondent à 143°-144°.

4-acétoxy-3-carboxy-azobenzène. — Nous avons obtenu cette substance en faisant agir l'anhydride acétique (15 g) sur le 4-oxy-3-carboxy-azobenzène (5 g). On chauffe le mélange à reflux pendant trois heures puis on précipite l'acétate formé avec de l'eau. Le précipité, soigneusement lavé, a été purifié par cristallisation dans l'alcool. Ce corps forme des cristaux orangés fondant à 143°-145°.

Dosage d'azote (Dumas). — Ce produit brûle assez difficilement, les combustions doivent être effectuées en le mélangeant avec de l'oxyde de cuivre pulvérisé.

Trouvé N 10,15 Calculé pour $C_{15}H_{12}O_4N_2$: N 9,86

4-acétoxy-3-carboxyméthyl-azobenzène. — Pour préparer cet ester on chauffe à reflux, pendant deux heures et demie, un mélange d'anhydride acétique (4,5 g) et de 4-oxy-3-carboxyméthyl-azobenzène (1,5 g). Par refroidissement le contenu du ballon se prend en masse cristalline jaune. Après le traitement habituel, on

recristallise le produit brut dans de l'alcool au sein duquel il se dépose en cristaux jaune-orangé, soyeux, fondant à 109°.

Dosage d'azote (Dumas).
Trouvé N 9,53 Calculé pour $C_{16}H_{14}O_4N_2$: N 9,39

4-acétoxy-3-acétyl-azobenzène. — Nous avons obtenu cet ester en portant à l'ébullition pendant deux heures et demi, de l'anhydride acétique (3 g) et 1,5 de 4-oxy-3-acétyl-azobenzène*. Après avoir traité le mélange comme à l'ordinaire, on purifie le produit brut par cristallisation dans de l'alcool légèrement étendu. Il cristallise alors en aiguilles orangées, brillantes, fondant à 69°.

Dosage d'azote (Dumas).
Trouvé N 10,21 Calculé pour $C_{16}H_{14}O_3N_2$: N 9,93

4-acétoxy-2-méthoxy-azobenzène. — Sa synthèse a été effectuée en chauffant pendant deux heures et demie, un mélange de 4-oxy-2-méthoxy-azobenzène (*) (4 g) et d'anhydride acétique (15 g). Cristallisé dans de l'alcool, ce corps se dépose en gros cristaux brillants, de couleur rouge orangé, fondant à 59°-60°.

Dosage d'azote (Dumas).
Trouvé N 10,11 Calculé pour $C_{15}H_{14}O_3N_2$: N 10,37

4-acétoxy-2'-méthoxy-azobenzène. — Cet ester a été préparé en faisant agir un excès de chlorure d'acétyle (2 g) sur le 4-oxy-2'-méthoxy-azobenzène (2 g) dissous dans de la pyridine (10 g). On abandonne le tout 24 heures à la température ordinaire, puis on le verse dans SO_4H_2 dilué. L'ester précipite sous forme d'une huile rouge brun, qu'on lave à l'eau et qu'on fait cristalliser dans de l'alcool légèrement dilué. Après trois cristallisations, il est constitué par de belles aiguilles jaune orangé fondant à 59° (projection sur le bloc Maquenne), facilement solubles dans l'alcool et l'acide acétique.

Le même acétate a été obtenu en chauffant à reflux pendant deux heures, un mélange d'anhydride acétique (21 g) et d'oxyazoïque (7 g). Après le traitement habituel, on dissout le produit obtenu dans de l'alcool et l'on fait bouillir la solution quelques instants avec du noir animal afin d'éliminer des traces de résines. Une deuxième cristallisation dans de l'alcool dilué fournit un produit identique au précédent.

Dosage d'azote (Dumas). — Les combustions doivent être effectuées en mélangeant la substance avec CuO pulvérisé car elle brûle difficilement.

Trouvé N 10,62 Calculé pour $C_{16}H_{14}O_3N_2$: N 10,37

4-benzoyloxy-2'-méthoxy-azobenzène. — Nous avons obtenu ce benzoate en traitant l'oxyazoïque (3 g) dissous dans de la pyridine (30 g) par un excès de chlorure de benzoyle (9,5 g). Le mélange, maintenu à 40° pendant 12 heures a ensuite été versé dans SO_4H_2 dilué. Le produit brut est lavé à l'eau et traité par du noir animal au sein de l'alcool. Par refroidissement de sa solution alcoolique, il se dépose des cristaux orangés. Après trois cristallisations ces cristaux fondent à 85°.

Comme le produit précédent, il brûle difficilement et sa combustion doit s'effectuer au sein de CuO finement pulvérisé. La combustion difficile des esters oxyazoïques semble être due à la présence dans leur molécule de la fonction ester; en effet, les oxyazoïques libres et leurs ethers oxydes brûlent en général aisément.

Dosage d'azote (Dumas).
Trouvé N 8,38 Calculé pour $C_{20}H_{16}O_3N_2$: N 8,43

2° *Dérivés ortho-acylés.* — *2-acétoxy-5-méthyl-azobenzène.* — Ce corps a été préparé en chauffant à l'ébullition un mélange d'anhydride acétique et de 2-oxy-5-méthyl-azobenzène, selon K. v. Auwers et M. Eckardt (8). Par cristallisation dans l'alcool il se présente sous forme d'aiguilles orangées fondant à 86°-87°.

2-benzoyloxy-5-méthyl-azobenzène. — Il a été également obtenu d'après les indications de K. v. Auwers et M. Eckardt (8), par action du chlorure de benzoyle sur l'oxyazoïque libre. Purifié par cristallisation dans l'alcool, il forme des aiguilles jaunes fondant à 113°.

2-acétoxy-3-brom-5-méthyl-azobenzène. — Obtenu par action de l'anhydride acétique sur l'oxyazoïque d'après J. T. Hewitt et N. A. Philipps (9) il est décrit par ces auteurs comme constitué par des cristaux rouges fondant à 83° et par Auwers (10) comme ayant le P. F. 81°. Il s'agit sans doute de déterminations faites en chauffant progressivement le produit. Nous avons en effet trouvé que le point de fusion instantané pris par projection sur le bloc Maquenne, est de 94°.

2-acétoxy-3-sulfo-5-méthyl-azobenzène. — Pour obtenir cet ester on a chauffé

à reflux pendant une heure, un mélange d'anhydride acétique (30 g) et d'oxyazoïque (10 g). Après quelques instants de chauffage, on voit apparaître des cristaux jaune-orangé et le contenu du ballon se prend en masse. On soumet le mélange au traitement habituel pour enlever l'excès d'anhydride acétique et l'on cristallise le produit dans de l'eau. Les cristaux orangés brillants ainsi obtenus contiennent deux molécules d'eau de cristallisation.

Dosage d'azote (Dumas).
Trouvé N 7,36 Calculé pour $C_{15}H_{14}O_6N_2S$, 2 H_2O : N 7,57

Dosage de H_2O. — Ce dosage a été effectué en chauffant le produit à 180° pendant 18 heures.

Trouvé H_2O 10,92 Calculé pour $C_{15}H_{14}O_6N_2S$, 2 H_2O 10,77

Le produit anhydre est rouge et n'a pas de point de fusion net.

Dosage d'azote du produit anhydre (Dumas).
Trouvé N 8,11 Calculé pour $C_{15}H_{14}O_6N_2S$: N 8,38

2-acétoxy-5-phényl-azobenzène. — Cet acétate a été obtenu en traitant une solution de 2-oxy-5-phényl-azobenzène (5 g) dans la pyridine (50 g) par un excès de chlorure d'acétyle (3 g). Après 24 heures de contact à la température ordinaire, on verse le mélange dans SO_4H_2 dilué et l'on purifie le produit brut par lavage à l'eau, puis par cristallisations répétées dans de l'alcool. L'acétate pur est formé de beaux cristaux jaune d'or aux reflets métalliques et fond à 89°. Il est facilement soluble dans l'alcool.

Ainsi que les autres esters il brûle difficilement et son analyse nécessite l'emploi de CuO finement divisé.

Dosage d'azote (Dumas).
Trouvé N 8,93 Calculé pour $C_{20}H_{14}O_2N_2$: N 8,86

2-acétoxy-5-sulfo-azobenzène. — Il a été préparé en chauffant pendant une heure au bain-marie, un mélange d'anhydride acétique (3 g) et de 2-oxy-5-sulfo-azobenzène (1 g). On détruit l'excès d'anhydride acétique par de l'alcool, on évapore à sec, reprend par de l'alcool et filtre à chaud pour éliminer un produit noir résineux qui se forme toujours en quantité assez importante. Le filtrat alcoolique est alors évaporé à sec et le résidu recristallisé dans de l'eau légèrement chlorhydrique. On obtient ainsi des cristaux jaunes très solubles dans l'eau et dans l'alcool.

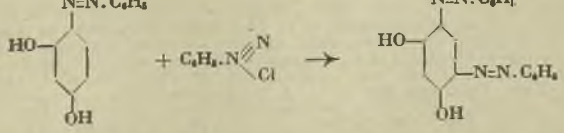
Dosage d'azote (Dumas) (en présence de chromate de Pb).
Trouvé N 8,53 Calculé pour $C_{14}H_{12}O_5N_2S$: N 8,75

2-acétoxy-4-oxy-azobenzène. — Cette substance a été obtenue en condensant la monoacétylrésorcine avec le chlorure de benzènediazonium. Pour éviter la saponification de la fonction ester on doit opérer en présence de CO_3Na_2. Le sel de diazonium est préparé en dissolvant 18 g d'aniline dans 30 cm³ d'eau et 42 cm³ de ClH pur et en ajoutant à cette solution 14 g de NO_2Na dissous dans 25 cm³ d'eau. On le verse, en agitant fortement, dans une solution alcoolique glacée de monoacétylrésorcine (30 g d'acétate dans 600 cm³ d'alcool). Une coloration rouge apparaît aussitôt. Lorsque tout le sel de diazonium a été introduit, on ajoute au mélange 14 g de CO_3Na_2 dissous dans 60 cm³ d'eau ce qui provoque la formation d'un précipité rouge orangé très peu soluble dans l'alcool. Le filtrat alcoolique, additionné d'une grande quantité de H_2O, abandonne la totalité du 2-acétoxy-4-oxy-azobenzène sous la forme d'un précipité orangé fondant à l'état brut vers 145°. On le purifie dans de l'alcool à 75° au sein duquel il se dépose sous forme de beaux cristaux « rouille » fondant à 154°-155°. Il est facilement soluble dans la soude et dans les solvants organiques.

Dosage d'azote (Dumas).
Trouvé N 11,15 Calculé pour $C_{14}H_{12}O_3N_2$: N 10,94

Le composé rouge orangé peu soluble dans l'alcool, purifié par cristallisation dans un mélange d'alcool et de chloroforme fond à 213°.

L'analyse et les propriétés de cette substance correspondent au 2.4-dioxy-1.5-diazobenzène que O. Wallach et B. Fischer (11) ont obtenu en condensant le chlorure de benzènediazonium avec le 2.4-dioxy-azobenzène selon :



Dosage d'azote (Dumas).
Trouvé 17,53 Calculé pour $C_{12}H_{14}O_2N_4$ N 17,61

Afin d'identifier cette substance de façon définitive, nous en avons préparé le dérivé diacétylé qui fond également à la température indiquée par O. Wallach et B. Fischer, à savoir 183°-184°.

Il faut donc admettre que, malgré toutes les précautions prises, la monoacétorésorcine s'hydrolyse partiellement au cours de la réaction. La résorcine ainsi mise en liberté se condense avec le chlorure de benzènediazonium pour donner le bisazoïque. Cette réaction secondaire se fait en quantité notable ce qui diminue considérablement le rendement en 2-acétoxy-4-oxy-azobenzène.

2-acétoxy-4-méthoxy-azobenzène. — Pour obtenir ce corps on chauffe à l'ébullition, pendant 2 heures, un mélange d'anhydride acétique (6 g) et de 2-oxy-4-méthoxy-azobenzène (2 g). On élimine comme à l'ordinaire l'excès d'anhydride acétique et le produit est cristallisé dans de l'alcool où il se dépose sous forme d'aiguilles orangées. P. F. 79°-80°.

Dosage d'azote (Dumas).
Trouvé N 10,66 Calculé pour $C_{15}H_{14}O_3N_2$: N 10,37

3° *Dérivés* o-p-*diacylés.* — *2.4-diacétoxy-azobenzène.* — La synthèse de cet ester a été réalisée en suivant les indications données par H. Goldschmidt et A. Pollak (12). On condense le 2.4-dioxyazobenzène avec un excès d'anhydride acétique mais contrairement à ces auteurs nous n'avons pas ajouté d'acétate de sodium au mélange réactionnel. Il forme des aiguilles orangées fondant à 106° (Goldschmidt indique 104°).

Quinone-hydrazones.

p-*benzoquinone-acétylphénylhydrazone.* — Préparée par condensation du chlorhydrate d'α-acétylphénylhydrazine avec la *p*-benzoquinone suivant les indications de Mac. Pherson (13), cette substance, après plusieurs cristallisations dans un mélange de benzène et de ligroine, se présente sous la forme d'aiguilles jaunes fondant à 118°.

p-*benzoquinone-benzoylephénylhydrazone.* — Ce composé s'obtient en traitant la *p*-benzoquinone par le chlorhydrate d'α-benzoylphénylhydrazine selon Mac. Pherson (13). La durée de contact préconisée par cet auteur semble être insuffisante quand on opère à la température ordinaire, nous l'avons prolongée jusqu'à 10 heures. Cristallisé dans le benzène, ce produit est constitué par des prismes jaunes qui fondent à 171°.

Azocarbures.

Azobenzène. — Nous avons étudié l'absorption de ce produit sur un bel échantillon commercial soumis à des cristallisations répétées. Ce sont des paillettes orangées fondant à 68°.

4-méthyl-azobenzène. — Préparé selon P. Jacobson et W. Lischke (14), en traitant par de la soude pulvérisée un mélange de *p*-toluidine et de nitrobenzène porté à la température de 170°-180°; ce produit, après plusieurs cristallisations dans l'alcool, se présente sous la forme de beaux feuillets jaune brun à reflets d'or de point de fusion 67°.

2.4-diméthyl-azobenzène. — La synthèse de ce produit s'effectue également, selon P. Jacobson (15) en condensant la *m*-xylidine asym. avec le nitrobenzène en présence de soude pulvérisée. C'est une huile orangée bouillant à 192°-193° sous 24 mm.

2.5-diméthyl-azobenzène. — Cet azocarbure ne semble pas avoir été signalé. Nous l'avons obtenu, avec un bon rendement en introduisant peu à peu 20 g de soude pulvérisée dans un mélange de 22,6 g de *p*-xylidine et de 20 g de nitrobenzène porté à 180°. L'introduction doit durer 20 minutes pendant lesquelles on agite le mélange énergiquement, la température restant fixe. La masse refroidie est traitée par de l'eau chlorhydrique et le résidu est entraîné à la vapeur d'eau. Il faut distiller au moins 8 litres d'eau pour arriver à un entraînement à peu près complet du produit. C'est une huile orangée distillant à 198°-201° sous 25 mm.

Dosage d'azote (Dumas).
Trouvé N 13,17 Calculé pour $C_{14}H_{14}N_2$: N 13,33

(1) P. Ramart-Lucas, *Bull. Soc. Chim. France.* — (2) R. Kuhn et F. Bär, *Lieb. Ann.*, 1935, **516**, 143. — (3) H. Goldschmidt et O. Löw-Beer, *Ber.*, 1905, **38**, 1098. — (4) K. v. Auwers et E. Wolter, *Lieb. Ann.*, 1931, **487**, 79. — (5) L. Swarcz, *Thèse de Doctorat*, Paris, 1939. — (6) O. Wallach et L. Kiepenhauer, *Ber.*, 1881, **14**, 2617. — (7) J. T. Hewitt et W. G. Aston, *J. Chem. Soc.*, London, 1899, **77**, 716. — (8) K. v. Auwers et M. Eckardt, *Lieb. Ann.*, 1908, **359**, 368. — (9) J. T. Hewitt et N. A. Philipps, *J. Chem. Soc. London*, 1901, **79**, 164. — (10) K. v. Auwers, *Lieb. Ann.*, 1909, **365**, 299. — (11) O. Wallach et B. Fischer, *Ber.*, 1882, **15**, 2814. — (12) H. Goldschmidt et A. Pollak, *Ber.*, 1892, **25**, 1342. — (13) Mac. Pherson, *Am.*, 1899, **22**, 371. — (14) P. Jacobson et W. Lischke, *Lieb. Ann.*, 1898, **303**, 368. — (15) P. Jacobson, *Ber.*, 1895, **28**, 2557.

N° 101. — Synthèses dans la série de l'hydroxy-3-pipéridine. I. Éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine et phényl-1-hydroxy-3-pipéridine ; par R. PAUL (26.10.44.)

On étudie et discute le mécanisme de la synthèse de *l'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine* à partir de l'époxy-1.2-chloro-5-pentane, du dichloro-1.5-pentanol-2, et du chlorure de tétrahydrofurfuryle.

On décrit également la synthèse de la *phényl-1-hydroxy-3-pipéridine.*

Les matières premières pour ces synthèses étant des dérivés immédiats de l'alcool tétrahydrofurfurylique, dérivé lui-même du furfural, on peut dire que ce dernier corps est un bon point de départ pour la préparation des deux hydroxy-3-pipéridines précédentes.

En étudiant la cyclisation des dérivés 1.2.5 du pentane, on a pu constater que lorsque la chaîne carbonée peut se fermer sur un atome d'oxygène pour engendrer un cycle hexatomique ou un cycle pentatomique, c'est toujours ce dernier qui se forme. Autrement dit, dans cette série, la formation des dérivés tétrahydrofuranniques, si elle n'est pas la seule possible, est infiniment plus facile que celle des dérivés tétrahydropyranniques. Un exemple typique est fourni par l'action des agents alcalins sur les deux monochlorhydrines isomères dérivant du pentane triol-1.2.5 :

$$ClCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2OH \quad (1)$$
$$HOCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2Cl \quad (2)$$

Le premier de ces composés devrait pouvoir donner, semble-t-il, aussi bien l'époxy-1.5-pentanol-2 (form. A) que l'alcool tétrahydrofurfurylique (form. B) :

$$(A) \quad \underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2}_{O} \qquad \underbrace{CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH_2OH}_{O} \quad (B)$$

En fait, l'expérience montre que ces deux chlorhydrines conduisent à un seul et même alcool, l'alcool tétrahydrofurfurylique.

On peut se demander si les choses se passeront de la même façon lorsqu'à l'oxygène, on substitue d'autres atomes (S, Sc...) ou radicaux (>N-R, >P-R...) pouvant participer à la formation d'un cycle.

En particulier, il était intéressant de voir comment réagiraient des molécules susceptibles de se cycliser, soit sur un atome d'azote (série de la pyrrolidine et de la pipéridine), soit sur un atome d'oxygène (série du tétrahydrofuranne et du tétrahydropyranne).

Nous n'avons pu obtenir les quatre aminoalcools chlorés isomères qui nous auraient permis de résoudre complètement le problème :

$$ClCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2NH_2$$
$$ClCH_2-CH_2-CH_2-CH-NH_2-CH_2OH$$
$$HO-CH_2-CH_2-CH_2-CH-NH_2-CH_2Cl$$
$$H_2N-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2Cl$$

Par contre, l'étude de certains dérivés des séries :

$$ClCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2NR_2$$
$$ClCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2-NH-R$$

nous a donné quelques résultats assez significatifs qui font l'objet de cette note.

* * *

La matière première utilisée au cours de ce travail est l'époxy-1.2-chloro-5-pentane que l'on obtient assez facilement par action de la potasse pulvérisée sur une solution éthérée de dichloro-1.5-pentanol-2. Comme tous les oxydes d'éthylène, l'époxy-1.2-chloro-5-pentane réagit aisément sur les amines grasses primaires et secondaires pour engendrer des aminoalcools; nous admettrons, à la suite des travaux de M. Fourneau, que le groupement aminé se fixe sur le carbone primaire (3).

Nous admettrons provisoirement, malgré l'absence de documents sur la question, que les amines aromatiques s'ajouteront de la même façon aux oxydes d'éthylène.

1. — Lorsqu'on fait réagir *une* molécule de diéthylamine sur *une* molécule d'époxy-1.2-chloro-5-pentane, on obtient un produit solide entièrement soluble dans très peu d'eau. En saturant cette solution de potasse, *il ne se sépare aucune couche insoluble :* ce seul fait est déjà fort instructif.

Une première hypothèse, peu vraisemblable, mais qu'on ne pouvait éliminer *a priori* consisterait, en effet, à admettre une réaction entre l'amine et le chlore :

$$2(C_2H_5)_2NH + ClCH_2-CH_2-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \longrightarrow ClH : (C_2H_5)_2NH + (C_2H_5)_2N-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2}$$

Comme il faut, pour cette réaction, *deux* molécules de diéthylamine pour *une* d'époxyde, nous aurions dû retrouver dans le produit de l'opération, la moitié de l'oxyde d'éthylène mis en œuvre, insoluble dans l'eau. Comme il se serait formé aussi du chlorhydrate de diéthylamine, lors du traitement à la potasse, il aurait dû se séparer une certaine quantité de diéthylamine. Nous avons vu qu'il n'en était rien.

Admettons maintenant la fixation de l'amine sur la fonction époxyde :

$$(C_2H_5)_2NH + ClCH_2-CH_2-CH_2-\underset{\diagdown O \diagup}{CH-CH_2} \longrightarrow ClCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}$$

Deux modes de cyclisation sont à envisager pour cet amino-alcool. D'après ce qu'on sait de la facile formation des cycles tétrahydrofuranniques, on pouvait fort bien espérer obtenir la diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine :

$$Cl-CH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2-N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}H_2C-CH_2\\H_2C\quad CH-CH_2N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\\O\end{matrix} . ClH$$

Le produit de la réaction eut été en effet entièrement soluble dans l'eau; mais la potasse eut déplacé la diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine qui, nous l'avons vérifié, est insoluble dans les solutions alcalines concentrées. Cette hypothèse est donc à rejeter également.

Le second mode de cyclisation de l'aminoalcool conduit à un cycle pipéridinique :

$$ClCH_2-CH_2-CH_2-CHOH-CH_2-N\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix}CH_2\\H_2C\quad CHOH\\H_2C\quad CH_2\\N\\H_5C_2\quad Cl\quad C_2H_5\end{matrix}$$

Seule, cette hypothèse est en accord avec les phénomènes de solubilité précités, car on sait que la plupart des chloroéthylates d'aminoalcools sont solubles dans l'eau, et qu'ils ne sont point altérés par les alcalis, même concentrés, *à froid*. Elle est d'ailleurs confirmée par les faits suivants :

Lorsqu'on porte à l'ébullition la solution du corps précédent, saturée de potasse, on observe un dégagement régulier d'éthylène, en même temps qu'il se sépare un aminoalcool dont l'analyse et les propriétés s'accordent avec la formule de l'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine :

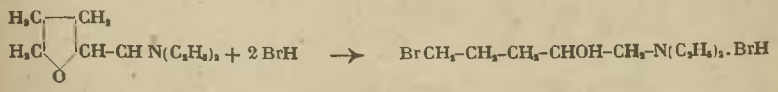
$$\begin{matrix}CH_2\\H_2C\quad CHOH\\H_2C\quad CH_2\\N\\H_5C_2\quad Cl\quad C_2H_5\end{matrix} + HOK \longrightarrow ClK + H_2O + H_2C = CH_2 + \begin{matrix}CH_2\\H_2C\quad CHOH\\H_2C\quad CH_2\\N-C_2H_5\end{matrix}$$

A la place de l'époxy-1.2-chloro-5-pentane, on peut encore utiliser le dichloro-1.5-pentanol-2, à condition de mettre en œuvre deux molécules de diéthylamine :

$$2(C_2H_5)_2NH + ClCH_2-CHOH-CH_2-CH_2-CH_2Cl \longrightarrow (C_2H_5)_2NH.ClH + \begin{matrix}CH_2\\H_2C\quad CHOH\\H_2C\quad CH\\N\\H_5C_2\quad Cl\quad C_2H_5\end{matrix}$$

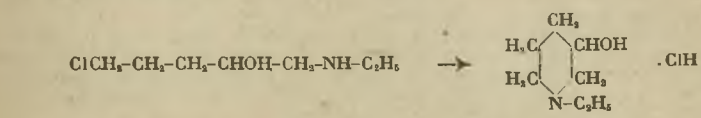
mais le rendement final en hydroxy-3-éthyl-1-pipéridine est moindre, sans toutefois qu'on ait pu déceler une cyclisation en 1.4.

Nous avons voulu voir encore si le remplacement du chlore par le brome modifierait le sens de la cyclisation. Le bromo-1-diéthylamino-5-pentanol-2 a été préparé par action de l'acide bromhydrique sur la diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine :



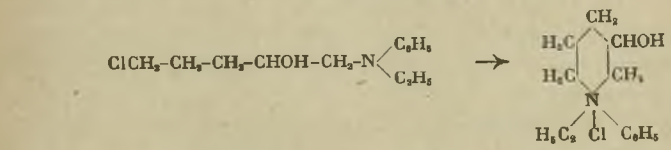
Lorsqu'on veut mettre l'aminoalcool en liberté, il se cyclise spontanément en donnant un bromure d'ammonium quaternaire, que la potasse bouillante décompose en éthylène et éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine.

II. — Avec la monoéthylamine, l'époxy-1.2-chloro-5-pentane donne exclusivement l'éthyl-1-hydroxy-3-pidéridine :

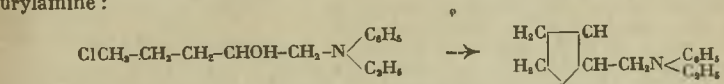


Le noyau pipéridinique se forme encore ici plus facilement que le noyau hydrofurannique.

III. — L'éthyl-N-aniline réagit, molécule à molécule, sur l'époxy-1.2-chloro-5-pentane, quoique moins facilement que la diéthylamine. Par analogie avec ce qui avait été observé dans le cas de cette dernière amine, on pouvait croire que l'aminoalcool résultant aurait subi la cyclisation pipéridinique :

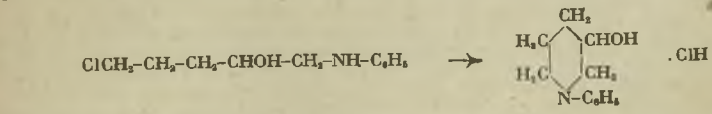


En réalité, l'action de la potasse concentrée bouillante sur le produit de la condensation n'entraîne aucun dégagement d'éthylène; il s'élimine seulement une molécule d'hydracide en 1.4 avec formation d'éthyl-N-phényl-N-tétrahydrofurfurylamine :



La formation du cycle tétrahydrofurannique est donc ici plus facile que celle du cycle pipéridinique.

IV. — L'aniline réagit également sur l'époxy-chloropentane et l'aminoalcool formé se comporte cette fois comme dans le cas de la monoéthylamine. C'est-à-dire que, sous l'action des alcalis, il se forme la phényl-1-hydroxy-3-pipéridine :



à l'exclusion de la phényl-N-tétrahydrofurfurylamine qu'on aurait pu envisager d'après le cas précédent.

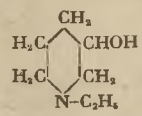
* * *

De tout ceci, *et sous réserve que nos essais en cours confirmeront le sens de l'addition des amines aromatiques à l'époxychloropentane*, on peut conclure que lorsqu'une même molécule peut engendrer un cycle tétrahydrofurannique ou un

cycle pipéridinique, c'est ce dernier qui a le plus de chance de se former. Toutefois, la réactivité de l'atome d'azote, réactivité qui dépend de la nature et du nombre des radicaux qui lui sont liés, demeure le facteur déterminant le sens de la cyclisation.

Partie expérimentale.

Ethyl.1-hydroxy.3-pipéridine. —



1° *Par action de la diéthylamine sur l'époxy-1.2-chloro-5-pentane.*

On chauffe à 100°, en tube scellé, un mélange de 12 g d'époxy-1.2-chloro-5-pentane et de 7,5 g de diéthylamine, additionnée d'une trace d'eau. Très vite apparaissent de petits cristaux blancs, qui finissent par envahir toute la masse. Au bout de 6 heures, on laisse refroidir et le contenu du tube, entièrement solidifié, est dissous dans le moins d'eau possible.

Cette solution est saturée d'hydroxyde de potassium solide et on le chauffe à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant à l'extrémité duquel est adapté un tube à dégagement. Il se sépare peu à peu un liquide insoluble, en même temps que se dégage de l'éthylène presque pur (98 0/0). On continue l'ébullition jusqu'à ce que le dégagement de gaz ait cessé.

On sépare la couche insoluble pesant 12 g et on la sèche sur quelques fragments de potasse fondue. Par rectification, on recueille 10 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine bouillant à 97°-98° sous 21 mm (corr.).

C'est un liquide incolore, peu mobile, d'odeur vireuse, mais non désagréable. Très soluble dans l'eau, on peut le séparer presque intégralement de ses solutions par addition d'un excès de soude, ou mieux de potasse.

$D^{23}_{15} = 0.966$ $N^{23}_{D} = 1,47427$ R.M. = 37,55 trouvé R.M. = 37,79 calculé.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C_7H_{15}ON$, N % 10,85 Trouvé, N % 10 86 et 10,92.

Le rendement, compté à partir de l'époxy-1.2-chloro-5-pentane est de 77 0/0.

2° *Par action de la diéthylamine sur le dichloro-1.5-pentanol-2.*

On chauffe en tube scellé pendant 12 h à 120°, un mélange de 15,7 g de dichloropentanol (M/10) avec 14,6 g de diéthylamine (2 M/10). Après refroidissement, le contenu du tube, presque entièrement solidifié, est dissous dans le moins d'eau possible, et on sature de potasse.

Le mélange est chauffé au bain-marie bouillant pour distiller la diéthylamine libérée; on renverse ensuite le réfrigérant et on porte à l'ébullition comme dans le cas précédent, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de dégagement d'éthylène.

De la couche insoluble qui s'est séparée au cours de cette dernière phase, on isole 6 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine entre 95° et 98° sous 20 mm. Le rendement est donc de 46 0/0. Il se forme en outre des produits à point d'ébullition plus élevé (peut-être des dérivés diaminés) qui n'ont pas été étudiés.

3° *Par action de l'acide bromhydrique sur la diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine.*

a) La diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine a été préparée en chauffant en tube scellé, pendant 40 heures à 150°, 24 g de chlorure de tétrahydrofurfuryle avec 44 g de diéthylamine et 2 g d'iodure de sodium. On filtre le chlorhydrate de diéthylamine et le filtrat est chauffé jusqu'à 70° pour éliminer l'excès de diéthylamine. Le résidu est repris par l'acide chlorhydrique et on lave à l'éther la solution obtenue pour la débarrasser du chlorure de tétrahydrofurfuryle qui n'a pas réagi. On sature ensuite de potasse, et on sèche la couche insoluble qui se sépare, sur quelques fragments de potasse fondue.

Par rectification, on isole 25,5 g de diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine, sous forme d'un liquide incolore, et d'odeur assez agréable. Il bout à 83° sous 18 mm. Le rendement est de 81 0/0.

$D^{20}_{15} = 0.891$ $N^{20}_{D} = 1,44300$ R.M. = 46,71 trouvé R.M. = 47,14 calculé.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C_9H_{19}ON$, N % = 8,91. Trouvé, N % = 8,85 et 8,98.

b) A une solution de 16 g (M/10) de diéthyl-N-tétrahydrofurfurylamine dans 8 g d'acide acétique cristallisable, on fait absorber 17 g (2 M/10) de gaz bromhydrique sec; on maintient ensuite le tout à 100° durant 3 heures.

Le produit de la réaction se dissout dans l'eau en donnant une solution limpide; on ajoute alors, en refroidissant, et goutte à goutte, de l'ammoniaque, jusqu'à ce qu'une nouvelle goutte ne provoque plus de trouble. Il se précipite une huile dense que l'on sépare rapidement de la couche aqueuse. Au bout de quelques minutes, cette huile s'échauffe spontanément et se prend en une masse translucide, de bromoéthylate d'éthyl-N-hydroxy-3-pipéridine.

Cette masse est dissoute dans un peu d'eau, et on traite la solution par la potasse à l'ébullition jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'éthylène, comme dans les deux cas précédents.

On isole finalement 9,6 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine bouillant à 93° sous 13 mm. Le rendement est de 74 0/0.

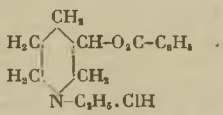
4° *Par action de la monoéthylamine sur l'époxy-1.2-chloro-5-pentane.*

On chauffe en tube scellé pendant 4 heures à 100° un mélange de 10 g d'époxychloropentane avec 4,5 g de monoéthylamine.

En traitant par l'hydroxyde de sodium en excès le liquide épais ainsi obtenu, on isole 8 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine. Le rendement est de 74 0/0.

Aucune confusion n'est possible avec le produit de la cyclisation en 1.4, l'éthyl-N-tétrahydrofurfurylamine, qui bout à 62° sous 12 mm.

Ester benzoïque de l'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine (Chlorhydrate).



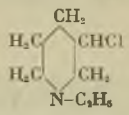
A une solution de 1,3 g d'éthyl-hydroxypipéridine dans 4 fois son volume de benzène, on ajoute, peu à peu, 1,4 g de chlorure de benzoyle. Le mélange s'échauffe et le chlorhydrate de l'ester benzoïque précipite.

On l'essore, on le lave à l'éther de pétrole et on le fait recristalliser dans l'alcool absolu. Il forme de belles aiguilles groupées en rosaces et fusibles à 204° (bloc Maquenne, P. F. inst.). Peu soluble dans le benzène et l'acétone; insoluble dans l'éther de pétrole.

Dosage du chlore. — Calculé pour $C_{14}H_{20}O_2NCl$, Cl % = 13,17. Trouvé, N % = 13,38.

Cet ester possède des propriétés anesthésiques.

Chloro-3-éthyl-1-pipéridine. —



1re *méthode.* — Dans un petit ballon muni d'un bon agitateur râclant, et renfermant 13 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine, on ajoute, goutte à goutte, 12 g de chlorure de thionyle. On chauffe ensuite la masse vers 100°-120°, sans cesser d'agiter, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz sulfureux.

Le produit de la réaction est dissous dans l'eau et l'amine est libérée par addition d'un excès de potasse caustique. On extrait à l'éther et sèche sur le sulfate de sodium. Par distillation, on isole 9 g d'éthyl-1-chloro-3-pipéridine bouillant à 75° sous 20 mm. Rendement : 60 0/0.

C'est un liquide incolore, jaunissant lentement à l'air, peu soluble dans l'eau et possédant une odeur de moisi.

$D_4^{19,5} = 0,996$ $N_D^{19,5} = 1,46807$ R.M. = 41,17 trouvé R.M. = 41,13 calculé.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C_7H_{14}NCl$, N % = 9,49. Trouvé, N % = 9,71.

Son iodométhylate, qui se forme très facilement, fond vers 210° après recristallisation dans l'alcool.

2e *méthode.* — On dissout 10 g d'aminoalcool dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré, et après avoir refroidi la solution obtenue à 0°, on la sature de gaz

chlorhydrique. Le liquide est ensuite chauffé en tube scellé pendant 10 heures à 150°.

A l'ouverture du tube, on constate une certaine pression et à la surface du liquide flotte une pellicule goudronneuse que l'on sépare. La solution claire est saturée avec précaution d'hydroxyde de sodium en poudre et on décante la couche ambrée.

De celle-ci, on extrait 3.1 g d'éthyl-1-hydroxy-3-pipéridine inaltérée et 6.9 g d'éthyl-1-chloro-3-pipéridine. Rendement 60 0/0.

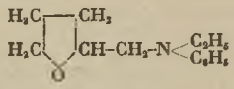
Picrate d'éthyl-1-chloro-3-pipéridine.

A une solution alcoolique bouillante de 3,2 g d'acide picrique, on ajoute 2,1 g d'éthyl-1-chloro-3-pipéridine. Par refroidissement, il se dépose des cristaux jaune pâle, que l'on fait recristalliser dans l'éthanol absolu.

F = 156-157° (bloc Maquenne - P.F. inst.)

Dosage d'azote. — Calculé pour $C_{13}H_{18}N_4O_7Cl$, N % = 14,83. Trouvé, N % = 14,71.

Ethyl-N-phényl-N-tétrahydrofurfurylamine.



On chauffe, durant 12 heures, à 125° un mélange de 12 g d'époxy-1.2-chloro-5-pentane (M/10) et de 12 g de monoéthylaniline (M/10). Le contenu du tube est devenu très visqueux, mais n'a pas cristallisé. On chasse alors dans le vide les réactants qui n'ont pas réagi et le résidu est dissous dans très peu d'eau.

En saturant de potasse la solution obtenue, il se sépare immédiatement une couche huileuse, dont le volume n'augmente pas par chauffage prolongé à l'ébullition. On n'observe pas non plus de dégagement d'éthylène.

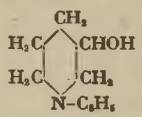
La partie insoluble dans l'eau est décantée, séchée sur quelques fragments de potasse fondue et rectifiée. On isole ainsi 10 g d'un liquide incolore, peu mobile, bouillant à 176°-177° sous 20 mm. Ses constantes et sa teneur en azote s'accordent bien avec la formule de l'éthyl-N-phényl-N-tétrahydrofurfurylamine.

$D^{22}_{15} = 1,052$ $N^{22}_{D} = 1,55962$ R.M. = 62,93 trouvé R.M. = 62,93 calculé.

Dosage d'azote. — Calculé pour $C_{13}H_{19}ON$, N % = 6,82. Trouvé, N % = 6,83

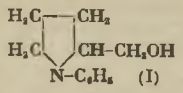
Cette amine présente une fluorescence violette très nette.

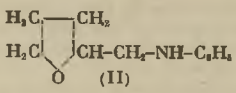
Phényl 1-hydroxy 3-pipéridine. —

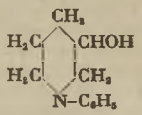


Un mélange de 17 g d'époxy-1.2-chloro-5-pentane et de 14 g d'aniline a été chauffé pendant 12 heures à 120°. En traitant la masse visqueuse résultant par une solution saturée d'hydroxyde de potassium, il se sépare une huile insoluble qu'on sèche et rectifie. On isole ainsi 13 g d'un liquide incolore bouillant à 176° sous 16 mm.

Ses constantes et sa teneur en azote s'accordent avec l'une des trois formules suivantes :


(I)


(II)


(III)

On a trouvé en effet :

$D^{15}_{15} = 1,099$ $N^{15}_{D} = 1,57856$ R.M. = 53,49 Dosage d'azote. — N % = 7,84

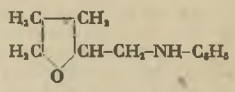
Or, pour les trois composés précédents, la teneur en azote est de 7,90 0/0; les formules I et III correspondent à une même réfraction moléculaire de 53,58, tandis que, pour la formule II, cette grandeur serait de 53,33.

Divers essais, qui feront l'objet d'une prochaine note, nous font considérer la formation d'une phénylpyrrolidine (formule I) comme fort improbable.

La formule II doit être écartée également : nous avons préparé, par une autre voie, la phényl-N-tétrahydrofurfurylamine, et ses constantes sont nettement différentes de celles que nous avons trouvées pour le corps précédent. Nous pouvons donc considérer celui-ci comme répondant à la formule III qui en fait la phényl-1-hydroxy-3-pipéridine.

Le rendement est de 51 0/0.

Phényl-n-tétrahydrofurfurylamine. —



On chauffe à 160°, pendant 9 heures, un mélange de 24 g de chlorure de tétrahydrofurfuryle avec 60 g d'aniline. Le produit de la réaction, partiellement cristallisé, est traité par une solution concentrée d'hydroxyde de sodium ; en rectifiant l'huile insoluble qui se sépare, on recueille 25 g de phényl-N-tétrahydrofurfurylamine bouillant à 155°-156° sous 10 mm. (Rt : 70 0/0) et 11 g de produits non identifiés bouillant au-dessus de 200° sous la même pression.

La phényl-N-tétrahydrofurfurylamine est un liquide incolore présentant une fluorescence violette marquée, et beaucoup plus mobile que la phényl-1-hydroxy-3-pipéridine.

$D_{15}^{11} = 1,075$ $N_D^{11} = 1,56456$ R.M. = 53,58 trouvé R.M. = 53,35 calculé

Dosage d'azote. — Calculé pour $C_{11}H_{15}ON$, N % = 7 90. Trouvé, N % = 8,09

(1) Mémoire à l'impression. — (2) R. Paul, *Ann. de chimie* (X), 1932, 18, 386. — (3) V. Grignard, *Traité de chimie organique*, t. 12, p. 397.

(Faculté Libre des Sciences d'Angers.)

N° 102. — Hydrolyse du chlorure mercurique ; par Émile CARRIÈRE et Maurice LAFITTE (16.12.44).

Pour une concentration comprise entre 0,1029 et 0,00040 $\frac{\text{mol. g.}}{\text{litre}}$ l'hydrolyse peut s'interpréter pour l'équation :

$$Cl_2Hg + 2H_2O \rightleftharpoons \left[Cl_2Hg(OH)_2\right]^{--} H_2^{++}$$

la constante d'hydrolyse à 20° étant de $4,8 \times 10^{-13}$. Pour une concentration comprise entre 0,0004 et 0,000012 Cl_2Hg $\frac{\text{mol. g.}}{\text{litre}}$ l'hydrolyse peut s'interpréter par l'équation :

$$Cl_2Hg + OH_2 \rightleftharpoons \left[Cl_2Hg(OH)\right]^{-} H^{+}$$

la constante d'hydrolyse à 20° étant $6,4 \times 10^{-7}$.

Analyse de chlorure mercurique chimiquement pur.

Le chlore est dosé pondéralement sous forme de chlorure d'argent. Le mercure est dosé sous forme de sulfure mercurique en le précipitant à l'aide d'hydrogène sulfuré gazeux, la solution présentant un *p*H de l'ordre de 2, par emploi de violet de méthyle comme indicateur. Les précipités de chlorure d'argent et de sulfure mercurique sont recueillis dans de petits creusets filtrants en verre fritté. Ces précipités sont séchés à l'étuve, à 130° pour le chlorure d'argent, à 110° pour le sulfure mercurique.

Trouvé Chlore 26 Calculé Chlore 26,1
Trouvé Mercure 73,8 Calculé Mercure 73,9

Purification de chlorure mercurique altéré.

Nous avons purifié du chlorure mercurique altéré par un long abandon à l'air. L'analyse du produit ayant séjourné cinq jours, dans un dessicateur à acide sulfurique, a donné les résultats suivants :

Cl 0/0 = 24,7 Hg 0/0 = 72,9

Les résultats de l'analyse peuvent s'interpréter en admettant la formation du complexe $ClHg(OH)$, 3,5 H_2O de poids moléculaire 315,5, renfermant :

Cl 0/0 = 11,2 Hg 0/0 = 63,4

L'application de la règle des mélanges au calcul du chlore comme au calcul du mercure, indique qu'il y aurait une molécule du corps complexe mercurique, pour 9,5 molécules du chlorure mercurique.

Pour purifier ce chlorure mercurique altéré, 50 g de ce chlorure sont dissous dans 100 g d'eau à l'ébullition. Au cours du refroidissement, on fait passer un courant de chlore engendré par réaction de l'acide chlorhydrique sur de permanganate de potassium. Cette purification est répétée. Le produit cristallisé obtenu est séché par du papier filtre d'abord ensuite par abandon dans un dessicateur à acide sulfurique. L'analyse du chlorure mercurique purifié a donné les résultats suivants :

Trouvé Chlore 0/0 26,2 Calculé Chlore 0/0 26,1
Trouvé Mercure 0/0 73,3 Calculé Mercure 0/0 73,9

Hydrolyse du chlorure mercurique.

Ley (1) en opérant à 25° et Kullgreen (2) en expérimentant à 85°-100° ont étudié l'hydrolyse du chlorure mercurique. Ces deux auteurs mettaient en évidence la présence des ions hydrogènes en les faisant agir sur du saccharose dont ils déterminaient le degré d'inversion. L'hydrolyse est faible en solution de concentration supérieure à $\frac{1}{10}$ de mol/g par litre, elle augmente avec la dilution et la température. Ley donne comme constante $6,4 \times 10^{-7}$.

Nous avons suivi pour l'étude de l'hydrolyse du chlorure mercurique la méthode déjà employée par Carrière et Faure (3) pour l'étude de l'hydrolyse du chlorure d'aluminium et par Risa Berkem (4) pour l'étude de l'hydrolyse du tungstate de sodium.

Nous avons utilisé une solution de chlorure mercurique de concentration 0,1029 $Cl_2Hg \frac{mol/g}{litre}$. Nous avons effectué une série de dédoublements en mesurant chaque fois le *p*H. Il n'a été fait usage que d'eau bidistillée.

Le rapport des concentrations en ion hydrogène après un dédoublement (H2) et avant ce dédoublement (H1) montre que l'hydrolyse du chlorure mercurique s'effectue suivant deux lois différentes selon la concentration :

1° Pour une variation de la concentration moléculaire du chlorure mercurique de 0,1029 à 0,0004, le rapport $\frac{(H2)}{(H1)}$ est égal à 0,80;

2° Pour une variation de la concentration moléculaire du chlorure mercurique de 0,0004 à 0,000012 le rapport $\frac{(H2)}{(H1)}$ est égal à 0,70.

Etude de l'hydrolyse pour les huit premiers dédoublements.

Les volumes étant doublés, le rapport des concentrations en ions hydrogènes après et avant dédoublement $\frac{(H2)}{(H1)}$ est égal à 0,80. Nous admettons qu'il se forme par hydrolyse un acide entièrement ionisé, les solutions étant très étendues. Le rapport $\frac{(H2)}{(H1)}$ exprime donc le rapport des concentrations des acides qui ont pris naissance. Les déterminations de conductivité de Grotrian (5) ont mis en évidence que la dissociation du chlorure mercurique est négligeable. Entre la variation de la concentration de l'acide engendré et la variation de la concentration du chlorure mercurique il existe approximativement la relation :

$$1/2 \neq (0,8)^8$$

L'équation d'hydrolyse suivante satisfait à cette condition :

$$Cl_2Hg + 2H_2O \rightleftarrows \left[\overset{--}{Cl_2Hg(OH)_2}\right]\overset{++}{H_2}$$

Par application de la loi d'action de masse on a :

$$\frac{(\overset{+}{H_2})[\overset{--}{Cl_2Hg(OH)_2}]}{[Cl_2Hg]} = k$$

On peut poser :

$$Cl_2Hg(OH_2 = \frac{[H]}{2}$$

D'où :

$$2k = K = \frac{(H)_2}{[Cl_2Hg]}$$

En utilisant les valeurs relatives à la concentration de 0,1029 en chlorure mercurique on trouve :

$$K = \frac{10^{-13}}{1029 \times 10^{-5}} = 9,7 \times 10^{-13}$$

D'où $k = 4,8 \times 10^{-12}$.

La concentration en chlorure mercurique diminuant de moitié à chaque dédoublement, la concentration en ion hydrogène, conformément à l'équation d'hydrolyse adoptée, varera dans le rapport $\sqrt[3]{0,5} = 0,794$.

On déduit le pourcentage de chlorure mercurique hydrolysé en remarquant que deux ions hydrogène prennent naissance par formation de l'acide complexe d'où :

$$\text{Pourcentage hydrolysé} = \frac{(\text{concentration de l'hydrogène}) \times 100}{2\,(\text{concentration du chlorure mercurique})}$$

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant :

Dédoublement	Cl_2Hg	pH	$\binom{H}{+}$ expérimental	$\binom{H}{+}$ théorique	0/0 hydrolyse
0	0,1029	4,0	0,000100	0,000100	0,048
1	0,05145	4,1	0,000880	0,000079	0,077
2	0,02572	4,2	0,000063	0,000063	0,122
3	0,p1286	4,3	0,000050	0,000050	0,195
4	0,00643	4,4	0,000040	0,000039	0,312
5	0,00321	4,5	0,000031	0,000031	0,484
6	0,00160	4,6	0,000025	0,000025	0,781
7	0,00080	4,7	0,000020	0,000020	1,250
8	0,00040	4,8	0,000016	0,000016	2,000

Etude de l'hydrolyse du huitième au douzième dédoublement.

Les volumes étant doublés le rapport des concentrations en ion hydrogène, avant et après dédoublement $\frac{(H2)}{(H1)}$ est voisin de 0,7. Nous remarquons qu'entre la variation de la concentration en chlorure mercurique et la variation de la concentration de l'acide engendré il existe approximativement la relation :

$$1/2 \# (0,7)_2$$

L'équation d'hydrolyse suivante satisfait à cette condition :

$$Cl_2Hg + H_2O \rightleftarrows (\underset{-}{Cl_2HgOH})(\underset{+}{H})$$

Par application de la loi de masse on a :

$$\frac{(\underset{+}{H})\left[\underset{-}{Cl_2HgOH}\right]}{(Cl_2Hg)} = K'$$

Comme $(Cl_2HgOH) = (\underset{+}{H})$ on a :

$$\frac{(\underset{+}{H_2})}{(Cl_2Hg)} = K'$$

En utilisant les valeurs relatives à la concentration de 0,0004 en chlorure mercurique on a :

$$\frac{(16.10^{-6})_2}{4 \times 10^{-4}} = 6,4 \times 10^{-7}$$

La concentration en chlorure mercurique diminuant de moitié à chaque dédoublement la concentration en ion hydrogène conformément à l'équation adoptée variera dans le rapport $\sqrt[3]{0,5} = 0,707$. On déduit le pourcentage de chlorure mercurique hydrolysé, en remarquant qu'un seul ion hydrogène prend naissance par formation de l'acide complexe, d'où :

$$\text{Pourcentage hydrolysé} = \frac{(\text{concentration de l'hydrogène}) \times 100}{(\text{concentration du chlorure mercurique}}$$

Les résultats obtenus sont portés dans le tableau suivant :

Dédoublement	Cl_2Hg	pH	$\binom{H}{+}$ expérimental	$\binom{H}{+}$ théorique	0/0 hydrolyse
8	0,000402	4,8	0,000016	0,000016	
9	0,000201	5	0,000010	0,000011	5
10	0,000100	5,2	0,000006	0,000008	6
11	0,000050	5,4	0,000004	0,000005	8
12	0,000025	5,5	0,000003	0,000004	12
13	0,000012	5,7	0,000002	0,000003	

Conclusion. — L'étude de l'hydrolyse du chlorure mercurique nous a conduit, pour des concentrations comprises entre 0,1029 Cl_2Hg $\frac{\text{mol/g}}{\text{litre}}$ et 0,000402 Cl_2Hg $\frac{\text{mol/g}}{\text{litre}}$ à représenter la réaction de l'hydrolyse par l'équation :

$$Cl_2Hg + 2H_2O \rightleftarrows \underset{--}{[Cl_2Hg(OH)_2]}\underset{++}{H_2}$$

La constante de l'hydrolyse à 20° est $4,8 \times 10^{-12}$.

Pour des concentrations comprises entre 0,000402 Cl_2Hg $\frac{\text{mol/g}}{\text{litre}}$ et 0,000012 Cl_2Hg $\frac{\text{mol/g}}{\text{litre}}$ nous avons été amenés à représenter la réduction de l'hydrolyse par l'équation :

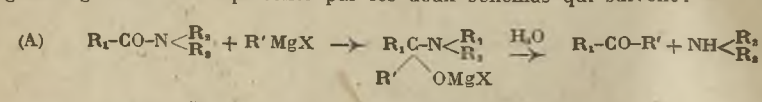
$$Cl_2Hg + H_2O \rightleftarrows \underset{-}{[Cl_2Hg(OH)]}\underset{+}{H}$$

La constante de l'hydrolyse à 20° est $6,4 \times 10^{-7}$.

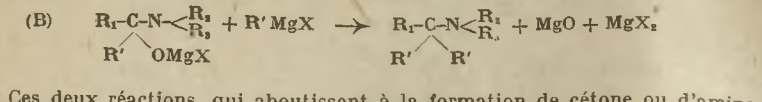
(1) Ley, *Z. Physik. Chem.*, 1899, **30**, 193. — (2) Kullgreen, *Z. Physik. Chem.*, 1913, **85**, 466. — (3) Carrière et Faure, *Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 809 à 813. — (4) Riza Berkem, Thèse. Montpellier, 1938. — (5) Grotrian *Wied. Ann.*, 1883, **18**, 177.

N° 103. — Contribution à l'étude de la réaction « anormale » de l'iodure de méthylmagnésium sur la N-diéthylbutyramide ; par Marthe MONTAGNE et Thérèse GUILMART (24.1.45).

Le mode de action le plus général des amides N-disubstituées avec les dérivés organomagnésiens est représenté par les deux schémas qui suivent :



(A) $R_1\text{-CO-N}<^{R_2}_{R_3} + R'MgX \rightarrow R_1\text{C-N}<^{R_2}_{R_3}$ (R′, OMgX) $\xrightarrow{H_2O} R_1\text{-CO-}R' + NH<^{R_2}_{R_3}$

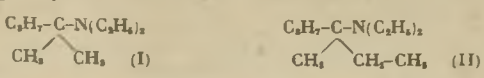


(B) $R_1\text{-C-N-}<^{R_2}_{R_3}$ (R′, OMgX) $+ R'MgX \rightarrow R_1\text{-C-N}<^{R_2}_{R_3}$ (R′, R′) $+ MgO + MgX_2$

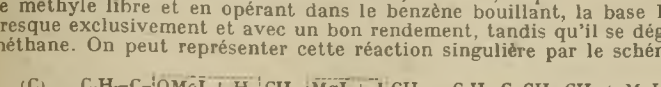
Ces deux réactions, qui aboutissent à la formation de cétone ou d'amine tertiaire, coexistent fréquemment; leur apparition et leur importance relative dépendent de la nature des radicaux R_1, R_2, R_3, R′ comme l'ont établi les travaux des auteurs qui se sont intéressés à cette question (1, 2, 3, 4, 5, 17, 18).

L'une de nous a montré (6) que, dans le cas où les radicaux R_1, R_2, R_3 sont aliphatiques (cas des butyramides N-diéthylées et N-diméthylées), une troisième réaction se manifeste lorsque le dérivé organomagnésien utilisé (R′MgX) est l'iodure de méthylmagnésium. Avec la N-diéthylbutyramide par exemple, on observe, à côté de la réaction cétonique (A) la formation de 2 amines tertiaires de

formules (I) et (II) différant l'une de l'autre par un groupe $-CH_2-$; la base de formule I correspond au schéma B. Les formules (I) et (II) ont été établies de façon indiscutable par synthèse.



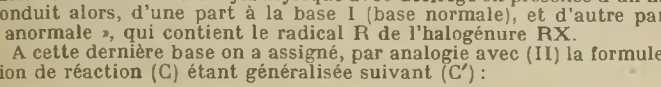
Il a été démontré que la formation de la base II est due à la présence d'iodure de méthyle libre dans le milieu réactionnel; en outre, en présence de 1 mol d'iodure de méthyle libre et en opérant dans le benzène bouillant, la base II est formée presque exclusivement et avec un bon rendement, tandis qu'il se dégage 1 mol de méthane. On peut représenter cette réaction singulière par le schéma (C).



$$(MgIOH + CH_3MgI = CH_4 + MgO + MgI_2)$$

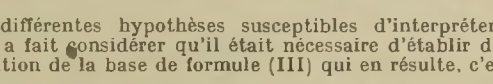
L'emploi de CH_3MgI est nécessaire, mais CH_3I peut être remplacé par un autre halogénure RX (bromure ou iodure de butyle, chlorure de benzyle). La condensation de l'amide N-diéthylbutyrique avec CH_3MgI en présence d'un halogénure RX conduit alors, d'une part à la base I (base normale), et d'autre part à une base « anormale », qui contient le radical R de l'halogénure RX.

A cette dernière base on a assigné, par analogie avec (II) la formule (III), l'équation de réaction (C) étant généralisée suivant (C′) :



L'examen des différentes hypothèses susceptibles d'interpréter la réaction « anormale » nous a fait considérer qu'il était nécessaire d'établir de façon indiscutable la constitution de la base de formule (III) qui en résulte, c'est-à-dire d'en faire la synthèse.

Si l'on suppose en effet que la formation de base « anormale » à partir de la N-diéthylbutyramide, de CH_3MgI et, par exemple, du bromure de butyle, soit liée à un échange fonctionnel entre ces deux derniers réactifs, échange qui pourrait précéder ou accompagner la soudure des radicaux, on peut prévoir pour cette base « anormale » non pas la formule III (où $R = C_4H_9$) mais plutôt la formule (IV) :



Autrement dit, la soudure en chaîne droite du radical R de RX avec le reste $-CH_2-$ qui provient de l'iodure de méthylmagnésium restait à démontrer de façon indiscutable.

Pour réaliser la synthèse d'une base de formule (III) nous avons choisi le cas le plus simple, celui pour lequel $R = C_2H_5$.

Nous avons tout d'abord préparé cette base par condensation magnésienne à partir de l'amide N-diéthylbutyrique que nous avons fait réagir avec CH_3MgI en présence de C_2H_5I.

On prépare le magnésien avec 92 g de CH_3I, 15,3 g de Mg et 150 g d'éther absolu. Puis on ajoute 150 g de benzène sec et on distille l'éther. On introduit alors peu à peu un mélange composé de 30 g d'amide N-diéthylbutyrique, 33 g de C_2H_5I et 45 g de benzène sec; on laisse en contact pendant 2 heures puis on chauffe à reflux 4 heures.

On décompose ensuite par l'eau et l'acide acétique; la solution acétique est alcalinisée par la potasse et extraite à l'éther; l'ensemble des solutions éthérobenzéniques, séchées sur CO_3K_2 et distillées, fournit 21,6 g d'une huile qui bout entre 75° et 94° sous 15 mm et qui contient une certaine quantité d'amide N-diéthylbutyrique non transformée. Pour séparer ce dernier corps, on reprend tout le distillat avec de l'acide chlorhydrique au 1/3, en présence de tournesol, et on épuise l'amide (5 g) à l'éther. De la solution chlorhydrique, on retire les bases, par addition de potasse et extraction à l'éther. On isole ainsi un mélange d'amines (15 g) qui bout surtout entre 195° et 207° (avec une faible tête à partir de 170°) et qui contient un peu de l'amine tertiaire de formule I (Eb : 170°-173°) à côté de la base « anormale » dont il s'agit d'établir la constitution.

Il est essentiel d'introduire C_2H_5I avant l'amide, ou en *même temps* qu'elle

dans CH_3MgI; un essai dans lequel on introduisit *successivement* dans le magnésien d'abord l'amide N-diéthylbutyrique, puis l'iodure d'éthyle, conduisit à un mélange basique bouillant de 169° à 190°, très riche en base de formule I. Cela met en évidence le fait déjà signalé que la base « anormale » prend naissance *à côté* de la base « normale » (I) mais non pas à partir de cette dernière base (7).

La séparation des deux amines tertiaires, par l'intermédiaire de leurs picrates, n'est pas possible en raison des solubilités extrêmement voisines que possèdent les deux dérivés; par contre, l'acide perchlorique nous a conduit aisément au résultat cherché, par une technique tout à fait analogue à celle qui avait été utilisée pour séparer les bases I et II (8). A partir du perchlorate solide, on régénère quantitativement la base « anormale » tout à fait pure; elle bout alors à 205°-206°, à 94° sous 16 mm. Les analyses, faites sur cette base elle-même et sur ses dérivés, correspondent à la formule brute attendue : $C_{12}H_{27}N$.

Analyses :
Titrage acidimétrique. S : 0,1793; ClH N/10 : 9,65 cm³; P. M. : 185,8, théorie 185.
Combustion. S : 0,1943; CO_2 : 0,5895; H_2O : 0,2558; C 78,56; H 14,73.
Dosage N (Kjehldahl). S : 0,4610; ClH N/10 : 24,8; N 7,53.
Théorie pour $C_{12}H_{27}N$: C = 77,84; H = 14,69; N = 7,56.

Picrate. — F. 87°, très soluble à chaud dans les alcools méthylique et éthylique, le benzène, le toluène, l'acétate d'éthyle, le dioxane, passablement soluble à froid.

Perchlorate. — Cristaux incolores. F. 136°-137°, recristallisés dans l'eau chaude.

Dosage Cl S : 0,3028; NO_3Ag N/10 : 10,6; Cl 12,38; théorie : 12,42.

Il reste à établir que cette base $C_{12}H_{27}N$ correspond bien à la formule III dans laquelle R = C_3H_8, c'est-à-dire à :

$$(C_3H_7)_2-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}-N(C_2H_5)_2 \qquad (V)$$

Synthèse de la base $C_{12}H_{27}N$.

Nous nous sommes adressées à la méthode qui a servi déjà (9) à l'une de nous pour établir la constitution des bases I et II. Nous avons tout d'abord préparé la méthyl-dipropyl-acétamide par la méthode d'Haller et Bauer, c'est-à-dire par coupure à l'amidure de sodium de la méthyldipropylacétophénone; puis l'amide a été soumise à la dégradation d'Hofmann, et l'amine primaire, qui résulte finalement de cette dégradation, fut diéthylée à l'azote.

Préparation de la méthyldipropylacétamide. — Ce corps avait été obtenu déjà, par le même procédé, par Leroide (11). Cet auteur indique que la coupure de la méthyldipropylacétophénone par l'amidure de sodium est accompagnée de la déshydratation partielle de l'amide, avec formation du nitrile correspondant. Nous n'avons pas observé ce phénomène, qui était dû peut-être à l'emploi d'un NH_2Na particulièrement actif. Dans nos expériences, la réaction de coupure a été assez paresseuse. En outre, en raison de son point de fusion peu élevé, il est difficile de séparer complètement la méthyldipropylacétamide de la méthyldipropylacétophénone qui lui donne naissance, les points d'ébullition de ces deux corps étant pratiquement les mêmes. Les huiles qui contiennent l'amide (Eb: 145°-146°/14 mm) ont été abandonnées dans la glacière, l'amide cristallisée a été essorée et lavée à l'éther de pétrole; elle fond alors à 36°,5 (Kjehldahl N 0/0 8,9 théorie 8,91). Le rendement en amide cristallisée est faible et les huiles résiduelles en contiennent encore une notable proportion, ce qu'on vérifie par un dosage d'azote (N 0/0 = 6,7). Mais ces huiles peuvent, sans inconvénient, être soumises au traitement à l'hypobromite; l'isocyanate, formé par dégradation de l'amide qu'elles contiennent, est alors séparé très aisément de la cétone non transformée, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé.

Dégradation d'Hofmann. — La méthyldipropylacétamide se comporte, vis-à-vis de l'hypobromite de potassium, comme toute la série des nombreux termes, appartenant à la série grasse ou à la série aromatique, étudiés déjà par l'une de nous, seule (9) ou en collaboration avec B. Casteran (12). Il y a tout d'abord formation d'un isocyanate qu'on isole, puis qu'on hydrate en chlorhydrate d'amine, par action de ClH concentré à froid; les stades de la transformation sont donc les suivants :

$$\begin{array}{l} C_3H_7-C-CONH_2 \\ \quad C_3H_7 \diagup \diagdown CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_3H_7-C-N=C=O \\ \quad C_3H_7 \diagup \diagdown CH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_3H_7-C-NH_2-HCl \\ \quad C_3H_7 \diagup \diagdown CH_3 \end{array}$$

La solution d'hypobromite de potassium, préparée d'après Hoogewerf (13) et titrée, est utilisée en quantité théorique; on l'introduit progressivement, au fur et à mesure qu'elle se décolore, dans l'amide (15,2 g) dissoute dans 30 g de benzène. On refroidit et on agite vigoureusement pendant toute la réaction. On décante la solution benzénique, on épuise à l'éther ou au benzène, on sèche sur CO_3K_2 et on distille. On obtient 11,8 g d'isocyanate d'α.α-méthopropylobutyle, liquide incolore très mobile qui bout à 76° sous 18 mm (Rt : 78 0/0).

Dosage N (Kjehldahl) S : 0,6388 ; SO_4H_2 N/10 : 41 cm³ ; N 8,98 ; théorie : 9,0.

Hydratation. — Par contact, pendant 48 heures, de 20 g d'isocyanate avec 200 g de ClH concentré, il y a dissolution progressive, dégagement gazeux et dépôt de cristaux de chlorhydrate d'amine. On sature ensuite par la potasse et on épuise à l'éther; après avoir séché sur CO_3K_2 on obtient, à la distillation, 13,3 g de méthyl-4 amino-4 heptane, bouillant à 145° sous pression normale. Picrate, F. 157°.

Diéthylation. — On opère comme il a été indiqué antérieurement (10) pour la synthèse des bases I et II. Les amines secondaire et tertiaire ont été séparées par action de l'anhydride acétique. Ici encore, on constate qu'une importante fraction de l'amine secondaire échappe à la deuxième éthylation. Finalement, on isole le méthyl-4 diéthylamino-4 heptane synthétique (formule V) qui bout à 205°-207° sous pression normale.

Picrate, obtenu en solution alcoolique, recristallisé dans le même solvant, F. 87°.

Perchlorate, recristallisé dans l'eau, F. 136°,5.

Ces dérivés ont été identifiés, grâce au point de fusion du mélange, aux mêmes dérivés de l'amine $C_{12}H_{27}N$ qui provient de la condensation de la N-diéthylbutyramide avec CH_3MgI et C_2H_5I.

On a donc démontré que la réaction « anormale » des N-dialcoylbutyramides avec CH_3MgI et un halogénure RX correspond bien à une soudure en chaîne droite du radical R avec le reste $-CH_3$ qui provient de CH_3MgI.

Remarquons qu'au lieu du schéma C', nous pouvons aussi bien envisager un autre schéma de réaction (D) dans lequel l'atome d'halogène de RX s'éliminerait avec l'atome d'hydrogène enlevé à CH_3MgI :

$$\text{(D)}\quad C_3H_7-\underset{CH_3}{\overset{N(C_2H_5)_2}{C}}-\boxed{OMgI + MgI}\boxed{CH_3}\boxed{H + X}R = C_3H_7-\underset{CH_3}{\overset{N(C_2H_5)_2}{C}}-CH_2-R + MgO + MgI_2 + HX$$

HX réagissant immédiatement sur une molécule de CH_3MgI en excès.

Dans l'une et l'autre hypothèse (schémas C, C' ou D), nous constatons que la molécule CH_3MgI contient un atome d'hydrogène doué de propriétés particulières, solidaire de –MgI, et susceptible de s'éliminer en même temps que –MgI. On n'avait jamais observé jusqu'ici un tel phénomène, mais on sait que diverses réactions réductrices données par des dérivés organomagnésiens autres que CH_3MgI (C_2H_5MgI, C_6H_5MgBr, etc...) ont été attribuées par certains auteurs (14,15) à l'existence hypothétique d'un composé MgXH, éminemment instable. Par ailleurs, c'est aussi bien dans CH_3I que dans des iodures d'alcoyles supérieurs que Emschwiller (16) a montré « l'existence d'un atome d'hydrogène singulier, solidaire de l'atome d'halogène », qui se manifeste lors de la décomposition photochimique de l'iodure d'alcoyle considéré. D'après les schémas C, C' et D cet atome d'hydrogène singulier, solidaire de l'atome d'halogène, se manifesterait encore lorsque CH_3I est transformé en CH_3MgI.

La question qui se pose est de savoir jusqu'à quel point cette activité particulière de l'iodure de méthylmagnésium est liée à la nature des groupements contenus dans la molécule d'amide antagoniste. Divers travaux relativement récents (17, 18) entrepris dans le but de comparer des amides aliphatiques R–CO–NHR₁ et R–CO–N R_1R_2 n'ont abouti qu'à mettre en évidence l'extrême diversité de comportement de ces corps vis-à-vis des dérivés organomagnésiens, suivant la nature des radicaux R_1 et R_2 et, jusqu'ici, la réaction anormale de CH_3MgI, observée avec les N-dialcoylamides butyriques, n'a pas été retrouvée avec d'autres amides.

(1) Bouveault, *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 1322. — (2) Busch, *Ber.*, 1910, **43**, 2553. — (3) Blaise et M. Montagne, *C. R.*, 1925, **180**, 1345. — (4) Maxim, *C. R.*, 1926, **182**, 1393. — (5) M. Montagne, *C. R.*, 1926, **183**, 217; 1928, **186**, 874; **187**, 128; 1931, **192**, 1111. — (6) M. Montagne, *Annales de chimie*, 1930, **13**, 78. — (7) M. Montagne, *Annales de chimie*, 1930, **13**, 100. — (8) M. Montagne, *Annales de chimie*, 1930, **13**, 82. — (9) M. Montagne *Annales de chimie*, 1930, **13**, 111 et suiv. — (10) M. Montagne, *Annales de chimie*, 1930, **13**, 119 et 128. — (11) Leroide, *Annales de chimie*, 1921, **16**, 375. — (12) M. Montagne et B. Castéran, *C. R.*, 1930, **191**, 139. — (13) Hoogewerf, *Rec. Trav. chim. P. B.*, 1887, **6**, 386. — (14) Hess et Winstrow, *Liebigs Ann.*, 1924, **437**, 272. — (15) Rheinbold et Roleff, *Ber.*, 1924, **57**, 1921. — (16) Emschwiller, *Annales de chimie*, 1932, **18**, 449. — (17) M. Montagne et G. Rousseau, *C. R.*, 1933, **196**, 1165; *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2** 173. — (18) M. Montagne et Y. Isambert, *C. R.*, 1939, **208**, 285.

N° 104. — Note sur les abiétates métalliques, et en particulier sur la cristallisation de l'abiétate de sodium en milieu aqueux; par René LOMBARD (3.2.45).

L'acide abiétique ($C_{20}H_{30}O_2$; $[\alpha]j = -100°$) est le plus important des acides résiniques: l'étude de ses sels, et en particulier de son sel de sodium, revêt un intérêt théorique et pratique considérable. Jusqu'à présent les seuls abiétates de sodium obtenus à l'état cristallisé avaient été préparés dans l'alcool, c'est-à-dire en milieu anhydre. Dans le présent mémoire, l'auteur décrit un abiétate neutre de sodium cristallisé, préparé en milieu aqueux. Ce sel de sodium bien défini pourra servir de modèle pour l'étude des propriétés des savons de résine.

De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de l'acide abiétique; toutefois une partie fort restreinte de ceux-ci se rapporte aux abiétates métalliques, et il est possible de résumer en quelques lignes l'essentiel de cette question.

En 1864, Maly (1) signale un abiétate d'ammonium cristallisé et quelques abiétates de métaux alcalins et de métaux lourds, obtenus sous la forme de poudres amorphes.

Trente ans plus tard, Mach (2) décrit quelques sels cristallisés, obtenus en traitant par les carbonates alcalins une solution alcoolique bouillante d'acide abiétique, notamment :

a) Un abiétate acide de potassium $C_{20}H_{29}O_2K$, $3C_{20}H_{30}O_2$;

b) Un abiétate neutre de potassium, cristallisant dans l'alcool, *mais incristallisable dans l'eau*;

c) Un sel acide d'ammonium $C_{20}H_{29}O_2NH_4$. $C_{20}H_{30}O_2$.

En 1905, Lévy (3) obtient un abiétate neutre de sodium cristallisé en traitant une solution alcoolique d'acide abiétique par la quantité correspondante de sodium: *Lévy indique que cet abiétate se décompose sous l'action de l'eau par hydrolyse;* il prend même un brevet sur ce produit (4).

En 1914, Ellingson (5) étudie les sels de métaux lourds de l'acide abiétique; il les prépare par double décomposition entre une solution aqueuse d'un abiétate alcalin et un sel du métal choisi; l'abiétate métallique précipité est dissous dans le benzène, filtré pour le séparer de l'hydroxyde métallique qui a pu se former, séparé du solvant par évaporation de ce dernier, et enfin séché; les produits d'Ellingson sont amorphes; leur analyse conduit à des formules qui font parfois intervenir des coefficients extraordinaires tels que 6 NiA_2, 7 AH (AH désignant l'acide abiétique); ils sont généralement acides, plus rarement basiques, exceptionnellement neutres; j'ai repréparé les abiétates d'Ellingson, en opérant en solution alcoolique plutôt qu'en solution aqueuse pour limiter l'hydrolyse; j'ai essayé de faire les diagrammes de poudres de certains d'entre eux, en particulier des abiétates de calcium, nickel, manganèse : ces diagrammes n'indiquent aucune structure cristalline.

A une époque plus récente, Dupont (6) obtient un abiétate acide de sodium $C_{20}H_{29}O_2Na$, $3\ C_{20}H_{30}O_2$, cristallisé dans l'alcool, un abiétate acide de potassium $C_{20}H_{29}O_2K$, $3\ C_{20}H_{30}O_2$, cristallisé dans l'alcool, enfin un abiétate neutre d'ammonium, cristallisé également dans l'alcool; il porte d'autre part son attention sur les abiétates des métaux lourds qu'il prépare par double décomposition entre une solution alcoolique d'abiétate acide de potassium, et une solution alcoolique d'un sel convenable du métal choisi; contrairement à ceux d'Ellingson, ses abiétates sont généralement neutres; fait remarquable, son abiétate de plomb est cristallisé. Reprenant l'observation de Lévy, Dupont indique que l'*abiétate de sodium ne peut être obtenu cristallisé qu'en milieu parfaitement anhydre.*

Tous les auteurs que j'ai cités ont été unanimes à indiquer que l'eau empêche la cristallisation de l'abiétate de sodium, et, qu'en présence d'eau, on ne peut obtenir que des savons de soude gélatineux. Cependant, *contrairement aux indications de la littérature*, en neutralisant une certaine quantité d'acide abiétique par la quantité théorique de soude aqueuse à 3 0/0, à une température de 60°, j'ai constaté qu'après refroidissement à la température ordinaire, l'abiétate de sodium précipite sous la forme d'aiguilles qui tapissent les parois de la capsule dans laquelle la solution a été abandonnée; lorsque la cristallisation est lente, et le milieu dilué, ce qui se produit par exemple lorsque les eaux-mères sont, après essorage à 15°, refroidies au voisinage de 0°, les aiguilles d'abiétate de sodium peuvent atteindre deux millimètres; *la nature cristalline du produit obtenu ne fait donc aucun doute.*

Ce phénomène appelle les remarques suivantes :

1° Lorsque l'abiétate de sodium est préparé sans excès d'alcali, dans une quantité d'eau assez grande (par exemple un litre pour 100 g), le produit cristallise en aiguilles relativement longues qui tapissent les parois du cristallisoir; les eaux-mères surnageantes sont limpides; les cristaux s'essorent facilement en donnant un produit qui paraît sec au toucher;

2° Au contraire, si le produit est préparé en présence d'un léger excès d'alcali (en solution franchement basique à la thymol-phtaléine), les cristaux, au lieu de

tapisser les parois du cristallisoir, envahissent toute la solution : ils ont une grande tendance au gonflement, au point que, si on ajoute au-dessus de la solution déjà prise en masse une nouvelle quantité d'eau, celle-ci est envahie à son tour par les cristaux. La masse cristalline obtenue se laisse essorer, mais donne un produit feutré qui n'est pas sec au toucher; toutefois, il sèche progressivement à l'air; examiné au microscope polarisant, ce dernier paraît formé d'un enchevêtrement d'aiguilles microscopiques. Évidemment, si je n'avais été prévenu de l'aptitude à la cristallisation de l'abiétate de sodium par l'obtention de longues aiguilles en milieu neutre, j'aurais pu croire que le produit obtenu en milieu basique est gélatineux, et c'est sans doute ce qui est arrivé aux auteurs précédemment cités.

3° Il importe d'opérer nettement au-dessous de 20° : la température optima, pour obtenir un bon rendement en abiétate de sodium cristallisé est de + 5°.

Étude de l'abiétate de sodium.

Les propriétés du produit sont pratiquement les mêmes, qu'il s'agisse d'un échantillon préparé en milieu neutre ou alcalin; l'abiétate de sodium mis en solution dans l'alcool est toujours légèrement acide à la phénol-phtaléine; le dosage, en présence de cet indicateur, en milieu alcoolique, de son acidité libre, montre que l'abiétate de sodium contient environ 1 0/0 de son acide abiétique à l'état libre; cette teneur en acide libre peut s'élever à 2 0/0, exceptionnellement à 4 ou 5 0/0; elle s'explique par l'hydrolyse de la solution au sein de laquelle les cristaux ont pris naissance; malgré cette très légère acidité, l'abiétate de sodium obtenu doit être considéré comme un sel neutre.

La teneur en sodium du produit peut être déterminée par dosage de l'alcali à l'aide de l'acide sulfurique, en solution aqueuse étendue, en présence de bleu de bromophénol; j'ai vérifié, par ailleurs, le bien-fondé de cette méthode de dosage en l'appliquant à des solutions contenant une quantité connue de soude. Dans ces conditions, il est possible de déterminer la masse moléculaire de l'abiétate de sodium, et la différence entre le nombre trouvé et le résultat théorique, 324, représente sa teneur en eau : l'abiétate de sodium, même s'il paraît sec au toucher, peut retenir une grande quantité d'eau, allant jusqu'à 10 molécules par molécule de produit; exposé à l'air, ou maintenu dans le vide sec, il perd lentement son eau; laissé dens un dessicateur garni d'acide sulfurique, il se transforme en quelques semaines en sel anhydre $C_{20}H_{29}O_2Na$.

Le pouvoir rotatoire dépend de la teneur en eau; rapporté au produit sec, le pouvoir rotatoire est $[\alpha]_j = -84°$, pour une solution alcoolique à 4 0/0.

Le corps se décompose sans fondre vers 300°.

Sa solubilité, exprimée en sel anhydre, est de 32 g par litre à 7°.

Fraîchement préparé, il est parfaitement blanc, mais il jaunit lentement à l'air par suite d'un phénomène d'oxydation.

Traité par l'acide acétique en solution alcoolique, il redonne l'acide abiétique, avec les constantes suivantes :

$$[\alpha]_j = -100° \qquad F = 165°$$
$$[\alpha]_r = -114°$$
$$[\alpha]_i = -219°$$

$$\alpha]_j = -100°$$
$$A\alpha]_r = -114°$$ *l'abiétate de sodium.*

L'abiétate de sodium cristallisé est appelé à rendre de grands services dans les laboratoires spécialisés pour la préparation de l'acide abiétique pur et pour l'étude physique et chimique des savons de résine.

1° *Préparation de l'acide abiétique.* — L'acide abiétique fraîchement régénéré de l'abiétate de sodium est parfaitement blanc et se trouve être rigoureusement exempt de produits d'oxydation car ces derniers donnent des sels de sodium très solubles qui restent dans les eaux-mères lors de la préparation de l'abiétate; cet acide abiétique ne s'oxyde que très lentement à l'air; on sait d'ailleurs que cette réaction d'oxydation est autocatalytique et il est tout à fait normal qu'un produit exempt d'impuretés ne s'oxyde pas. D'autre part, en passant par l'intermédiaire de l'abiétate de sodium, il est possible d'accéder en très peu d'opérations à l'acide abiétique pur de pouvoir rotatoire $[\alpha]_j = -100°$; c'est ainsi qu'un acide abiétique brut, obtenu par cristallisation d'une colophane dans l'alcool acidulé par l'acide chlorhydrique, suivant la méthode aujourd'hui classique, pourra être purifié rigoureusement par deux cristallisations dans l'eau de son sel de sodium, et traitement de ce dernier par une solution alcoolique d'acide acétique; le rendement est excellent et la pureté de l'acide abiétique obtenu est supérieure à celle que l'on observe après six cristallisations du produit brut dans l'alcool. Il est à remarquer

qu'un acide abiétique très impur, tel que celui que l'on peut obtenir par passage d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux dans la colophane, ne donne pas le sel de sodium cristallisé; il faut s'adresser, à cet effet, à un acide abiétique cristallisé au moins une fois.

La purification de l'acide abiétique par cristallisation étant une opération fastidieuse, de nombreux et excellents auteurs travaillent couramment sur des échantillons d'acide abiétique mal définis, de pouvoir rotatoire voisin de — 60° : de ce fait, leurs conclusions ne sont pas toujours exactes, et ce fait est évidemment regrettable; grâce à l'emploi d'une matière première bien définie, l'efficacité de leurs efforts sera certainement accrue;

2° *Étude physique et chimique des savons de résine.* — L'abiétate de sodium cristallisé est tout désigné pour jouer le rôle d'un corps de référence bien défini, qui pourra servir de modèle pour l'étude des applications des savons de résine dans le collage du papier, la savonnerie, etc...

Conclusion. — Contrairement à ce qu'on avait cru pendant longtemps, l'abiétate de sodium cristallise parfaitement dans l'eau. Le sel neutre obtenu est un intermédiaire intéressant pour accéder à l'acide abiétique pur; il constitue un corps bien défini susceptible de servir de modèle pour l'étude des savons de résine; il conviendra évidemment dans toutes ses applications, de tenir compte de sa teneur en eau, qui peut être variable suivant les conditions dans lesquelles le produit a été séché.

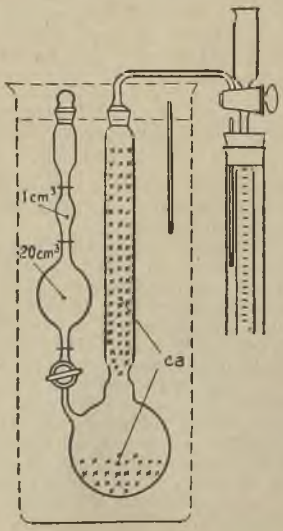
(1) MALY, *Ann.*, 1864, **129**, 97. — (2) MACH, *Monatshefte*, 1894, **15**, 633. — (3) LÉVY, *Zeits. fur ang. Chem.*, 1905, **18**, 1739. — (4) LÉVY, Br. allemand n° 221.889, *Centralblatt*, 1910, **1**, 1906. — (5) ELLINGSON, *Am. Chem. Soc.*, 1914, **36**, 325; *Mon. Scient.*, 1918, **8**, 207 et 1919, **9**, 637. — (6) DUPONT, DESALBRES et BERNETTE, *Bul.*, [4], 1926, **39**, 488; DUPONT et DESALBRES, *Bul.*, [4], 1926, **39**, 492.

N° 105. — Méthode de dosage de l'humidité contenue dans les liquides organiques; par E. GAND (5.2.45).

La méthode consiste à traiter un échantillon du liquide humide par le calcium métallique et à mesurer le volume d'hydrogène dégagé. On calcule la quantité d'eau correspondante.

I. — Il peut être utile de connaître la concentration de l'eau contenue dans certains liquides organiques où elle est très peu soluble, mais où sa présence n'est cependant pas négligeable en raison des réactions qu'elle peut provoquer. Il en est ainsi dans les esters. Ayant besoin de connaître l'humidité que peuvent contenir le bromure et l'iodure d'éthyle, j'ai recherché une méthode permettant d'obtenir, avec une précision convenable, une grande sensibilité, même en opérant sur de petites quantités d'ester.

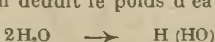
II. — J'utilise le calcium qui, au contact de l'eau contenue dans l'ester, donne de l'hydrogène dont on mesure le volume. Pour que les dosages soient bons, trois



conditions sont nécessaires : soustraire l'ester à tout contact atmosphérique; faire agir le Ca à la fois sur le liquide et sur la vapeur; saturer au préalable l'appareil de la vapeur d'ester. Il faut évidemment s'assurer au préalable que le liquide organique n'est pas attaqué par le calcium et que l'hydrogène y est pratiquement insoluble.

L'appareil comprend un petit ballon dont le col, allongé et étranglé vers la base, peut être ajusté à une burette de Bunte graduée en 1/10 et contenant du mercure. Un tube latéral muni d'un robinet fait communiquer le ballon avec une ampoule, bouchée à l'émeri, qui porte sur trois parties rétrécies trois traits de jauge limitant deux volumes de 20 et 1 cm³. On détermine le volume du ballon et de l'ajutage jusqu'au robinet de la burette.

III. — On introduit, partie dans le ballon, partie dans le col, un volume connu de calcium en morceaux de 3 à 5 mm. On introduit l'ester humide dans l'ampoule, parfaitement sèche, jusqu'au trait de jauge supérieur et on bouche aussitôt. On fait passer dans le ballon 1 cm³ d'ester et on attend que le volume gazeux devienne fixe, ce qui demande quelques heures. Au bout de ce temps on a un appareil sec et saturé des vapeurs d'ester. On mesure volume, température et pression. Connaissant la tension de vapeur de l'ester, on calcule la pression de l'hydrogène dans le volume final, de laquelle on déduit le poids d'eau selon l'équation :



$$Ca + 2H_2O \longrightarrow H_2(HO)_2Ca + H_2$$

IV. — La méthode est très sensible. Quoique la pression de l'hydrogène soit obtenue par différence, la précision est bonne — eu égard aux quantités d'eau à mesurer — à condition que la tension de la vapeur de l'ester soit exactement connue.

Les dosages ci-dessous, effectués sur des quantités connues d'eau dissoute dans C_2H_5I et C_2H_5Br secs, donnent une idée de la sensibilité et de la précision obtenues.

	Poids d'eau (en g). dissoute dans 20 cm³ d'ester	Trouvé
1° (C_2H_5I)	0,0000	0,0000
	0,0016	0,0015
	0,0022	0,0024
	0,0028	0,0029
	0,0028	0,0036
	0,0090	0,010
2° (C_2H_5Br)	0,0000	0,0000
	0,0075	0,0074
	0,009	0,010
	0,011	0,010
	0,014	0,012

V. — J'ai essayé le sodium à la place de calcium. Pour l'iodure d'éthyle humide les résultats sont mauvais. Cela tient à diverses causes dont la principale est l'attaque lente de l'ester par le métal, révélée par la formation d'iodure de sodium.

J'ai aussi essayé de doser l'humidité dans C_2H_5I et C_2H_5Br par mesure du volume d'acétylène dégagé par l'action du carbure de calcium pulvérisé. La manipulation est facile et beaucoup plus rapide qu'avec le calcium, mais :

1° Il est difficile de se procurer du carbure assez pur pour qu'on puisse négliger les impuretés de l'acétylène dégagé;

2° L'acétylène est assez soluble dans ces esters. Il faut donc déterminer au préalable cette solubilité de façon très précise; les corrections compliquent les mesures qui restent douteuses.

C'est pourquoi je m'en tiens à l'emploi du calcium.

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 106. — Vitesse de formation du chlorure d'allyle à partir d'alcool allylique et de solution commerciale d'acide chlorhydrique en présence de chlorure cuivreux; par Jean JACQUES (15.2.45).

Il existe plusieurs méthodes de préparation de chlorure d'allyle à partir de l'alcool allylique (1 à 6), mais c'est surtout depuis que Dewaël (7) a découvert l'action catalytique de ClCu sur l'estérification de cet alcool par ClH gazeux que la préparation en a été rendue vraiment commode. Breckpot (8) a montré par la suite que l'acide chlorhydrique gazeux n'était pas nécessaire et que la solution commerciale pouvait jouer le même rôle. Il montra en outre que la réaction est très rapide en présence de SO_4H_2, mais comme on a antérieurement signalé (5) l'action néfaste de cet acide sur la bonne conservation du chlorure d'allyle préparé

dans des conditions voisines, il est certainement plus prudent de revenir à une préparation par l'acide chlorhydrique commercial seul.

J'ai en effet observé que, dans ces conditions, la rapidité de formation de chlorure d'allyle varie considérablement en fonction de la quantité de chlorure cuivreux présent. Cette brève étude de cinétique, particulièrement facile et qui n'a d'autre prétention que de déterminer les quantités de catalyseur les plus avantageuses pour la préparation envisagée, m'a fourni des résultats si nets que je ne crois pas inutile de les publier.

Technique des mesures.

Le mélange alcool allylique, acide chlorhydrique concentré est homogène. Au contraire le chlorure d'allyle formé est insoluble dans ce milieu et surnage quantitativement.

Toutes les mesures ont été faites de la façon suivante :

Dans plusieurs tubes gradués (éprouvettes à gaz, par exemple) on mélange 2 cm³ d'alcool allylique pur commercial (d_{18} = 0,8695, soit à environ 5 0/0 d'eau) (9) et 6 cm³ d'acide chlorhydrique (d = 1,19) contenant en solution des quantités croissantes de ClCu.

A cet effet, on pèse exactement 0,250 g, par exemple, de ClCu (Poulenc pour analyse) qu'on dissout dans 25 cm³ d'acide chlorhydrique. On prélève 5 cm³, 3,75 cm³, 2,5 cm³, 1,5 cm³, 1 cm³, 0,5 cm³ de cette solution et complète à 6 cm³ par le même acide chlorhydrique. Toutes les expériences ont lieu à 18°.

Alors qu'en l'absence de sel cuivreux, il ne s'est encore rien séparé après 48 heures, en présence de ce catalyseur, la solution se trouble bientôt et la couche de chlorure d'allyle se décante peu à peu. (Théorie 2,3 cm³; densité du chlorure d'allyle : d_4^{20} = 0,938.) On lit la hauteur de cette couche en fonction du temps, après avoir, pour faciliter le rassemblement du liquide, fait rouler quelques instants le tube entre les paumes de la main.

Les résultats des deux séries identiques de mesures concordent aux erreurs d'expérience près. Les volumes de chlorure d'allyle lus ne sont en effet exacts qu'aux erreurs de lecture près (erreur sur le ménisque inférieur + erreur sur le ménisque supérieur), ce qui n'est pas négligeable pour des petits volumes.

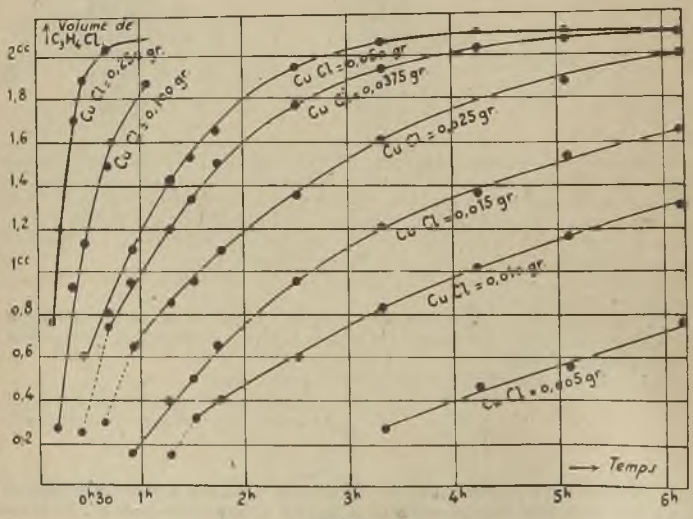


Tableau I

Le tableau I donne les diverses courbes obtenues : volume du chlorure d'allyle formé en fonction du temps pour des quantités de catalyseur variables. Les différences de vitesse de réaction sont considérables. Elles apparaissent encore mieux dans le tableau II où sont portés les temps nécessaires à l'obtention de la moitié de la quantité théorique de chlorure d'allyle en fonction de la quantité de catalyseur. On voit que pour des quantités très faibles de catalyseur (10 mg, 15 mg) la vitesse est faible mais croît rapidement pour de faibles différences de ClCu.

A partir de 37,5 mg jusqu'à 70 mg environ l'augmentation de la quantité de catalyseur exerce encore une influence nette, mais à partir de 0,1 g et au-dessus elle ne joue plus que faiblement sur la vitesse de la réaction.

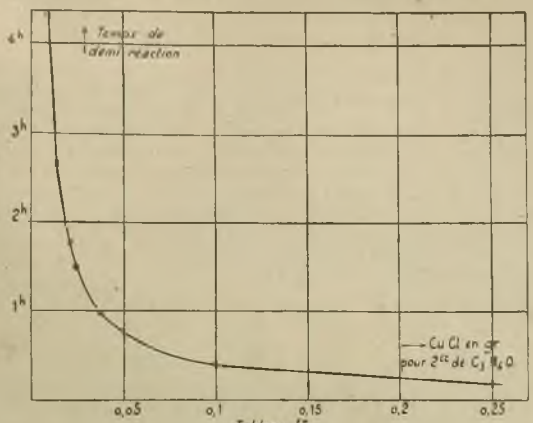


Tableau II

Il ressort de ces expériences que pour préparer d'une façon commode le chlorure d'allyle il faut pour 1 volume d'alcool allylique (*) et 3 volumes de ClH concentré, environ 2 à 3 0/0 en poids de chlorure cuivreux par rapport au poids d'alcool, utilisé, la réaction est alors totale en moins de 6 heures.

(1) Tollens, *Ann.*, 1870, **156**, 154. — (2) Bruylants, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1909, **28**, 247. — (3) Coffey et Ward, *Soc.*, 1921, **119**, 1302-1305. — (4) Norris, Watt, Thomas J., *Ann. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 1075. — (5) Mc Cullough et J. Cortese, *Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 225. — (6) Strukow, *Ch. Z.*, 1933, **11**, 3675. — (7) Dewaël, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1930, **39**, 40. — (8) Breckpot, *Bull. Soc. Chim. Belge*, 1930, **39**, 462. — (9) *Synthèses organiques*. Trad. française, p. 107.

(*) J'ai vérifié qu'on peut sans inconvénient utiliser l'azéotrope contenant environ 30 0/0 d'eau.

Collège de France. Laboratoire d'endocrinologie.

N° 107. — Recherches sur les aminoacétals; par J. P. FOURNEAU et S. CHANTALOU (20.2.45).

De nombreux sels d'ammonium quaternaires à fonction cycloacétal, ainsi que quelques aminoacétals ouverts, ont été préparés. Les premiers termes se rapprochent de la muscarine naturelle et de l'acétylcholine, aussi bien au point de vue chimique qu'en ce qui concerne leur activité physiologique qui est très intense. Sont décrites au passage un certain nombre de matières premières intéressantes encore inconnues, telles que la *γ-phényl-épichlorhydrine* $C_6H_5-\underset{\underset{O}{\diagup\diagdown}}{CH-CH}-CH_2Cl$, la *stycérol-α-monochlorhydrine* $C_6H_5-CHCl-CHOH-CH_2OH$, l'*acétal du phényl-3 chloro-3 propanal* $C_6H_5-CHCl-CH_2-CH(OC_2H_5)_2$, etc.

D'après les travaux de Kögl et de ses collaborateurs (1) sur la muscarine naturelle cette base aurait pour formule :

$$CH_3-CH_2-CHOH-\underset{\underset{HO-N(CH_3)_3}{|}}{CH}-CHO$$

Cependant la substance synthétique préparée par Kögl et Veldstra et possédant la structure ci-dessus est physiologiquement environ 50.000 fois moins efficace que l'alcaloïde extrait de l'*Amanita muscaria :* c'est dire qu'elle est pratiquement inactive. Pour expliquer ce fait, ces auteurs rappellent l'existence de six isomères optiques répondant à cette formule (deux diastéréoisomères racémiques et deux paires d'énantiomorphes) : la muscarine naturelle (dextrogyre) et le produit synthétique (inactif sur la lumière polarisée) étant deux isomères différents peuvent ne pas manifester les mêmes propriétés pharmacodynamiques. Mais il faut remarquer

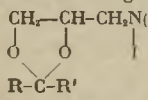
que le cas serait exceptionnel d'une telle disparité entre deux stéréoisomères : l'adrénaline droite, pour prendre un exemple typique, n'est que de 12 à 15 fois moins active que son isomère gauche.

Il existe encore une autre différence essentielle entre l'alcaloïde naturel et l'amine synthétique qui autorise à soupçonner une différence de structure : le premier recolore intensément la fuschine bisulfitée, alors que la seconde ne la recolore pratiquement pas.

Quoi qu'il en soit, la muscarine renfermerait dans sa molécule à la fois une fonction ammonium quaternaire, un groupe aldéhydique et un hydroxyle alcoolique. Or, E. Fourneau, D. Bovet, F. Bovet et G. Montézin (2) ont communiqué à la Société de Chimie biologique le 18 avril 1944 les premiers résultats d'une étude pharmacologique sur certains aminoacétals, montrant que l'un d'entre eux, en particulier, se distingue par une activité muscarinique remarquable qui ne doit pas être très inférieure à celle du produit naturel. Ce corps est isomère avec celui de Kögl et comme lui un ammonium quaternaire, mais ici la fonction aldéhyde est liée à deux hydroxyles alcooliques, formant un acétal cyclique : c'est l'iodométhylate du diméthylaminométhyl-4 méthyl-2 dioxolanne-1.3 ou iodure d'éthylidènedioxy-2.3-propane-triméthylammonium-1 (I) :

Son homologue inférieur (II) est également un parasympathomimétique très actif; c'est un isomère de l'acétylcholine, avec laquelle ces aminoacétals, comme la muscarine, ne sont d'ailleurs pas sans présenter une grande parenté chimique qui répond à la similitude des effets sur l'organisme.

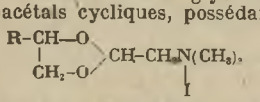
Nous avons préparé toute une série de dérivés analogues, pouvant être représentés par la formule générale :



(Aminoalcoyl-4 dioxolannes-1-3
ou
Alcoylidènedioxyalcoylamines)

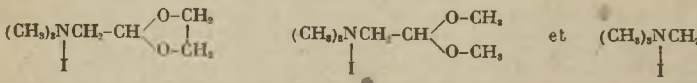
Leur description formera la première partie de cette étude.

Il était intéressant d'examiner si l'action sur le vague se retrouvait lorsque la fonction ammonium quaternaire était portée par la chaîne aldéhydique au lieu de se situer sur le radical glycolique. Nous avons donc étudié un second groupe d'aminoacétals cycliques, possédant la formule générale suivante :



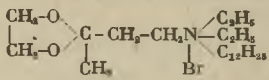
(Aminoalcoyl-2 dioxolannes-1-3
ou
Aminoalcoylidènepolyols)

Enfin nous avons été amenés à préparer quelques aminoacétals ouverts pour déterminer si la présence du cycle était bien nécessaire à l'action physiologique. C'est ainsi que, des trois dérivés très voisins :

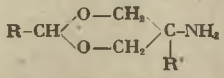


c'est effectivement le premier qui est de beaucoup le plus actif (39).

Bien que de nombreux aminoacétals aient été décrits, on connaît très peu de cycloacétals aminés. Cependant Kühn (3), dans le but d'obtenir des catalyseurs de polymérisation à propriétés émulsionnantes, a préparé des cétals cycliques de diverses aminocétones et des sels d'ammonium quaternaires tels que celui-ci :



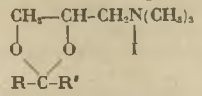
qui sont assez voisins de notre deuxième groupe d'aminoacétals. D'autre part Senkus (4), par réduction d'acétals de nitrodiols, aboutit à des substances possédant la constitution suivante :



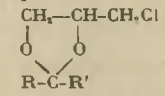
qui rappelle celle de nos dérivés du premier groupe.

I. — *Aminoalcoyl-4 dioxolannes-1,3* (Alcoylidènedioxyalcoylamines).

Ce premier groupe comprend donc des corps de formule générale :

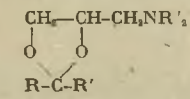


Les dérivés halogénés correspondants :



par l'intermédiaire desquels on les obtient, ont été pour la plupart déjà décrits par divers auteurs. Nous avons employé, en général, pour leur synthèse la méthode de Bersin et Willfang (5), qui consiste à condenser les aldéhydes avec l'épichlorhydrine en présence de tétrachlorure d'étain, avec le tétrachlorure de carbone comme solvant, et qui donne de bons rendements. Elle n'est cependant pas applicable au terme le plus simple, c'est-à-dire au dérivé du formaldéhyde, que nous avons préparé par simple chauffage de la monochlorhydrine α de la glycérine avec la solution aqueuse de formol en tube scellé. D'autre part le procédé de Willfang ne nous a pas donné de bons résultats dans le cas du crotonal ni dans celui du furfural. Nous nous sommes alors inspirés de la méthode très pratique indiquée par Salmi (6) et, plus récemment, par Kühn (3) et par A. Dupire (7), qui consiste à entraîner l'eau, formée au cours de la réaction entre le glycol et l'aldéhyde, par distillation azéotropique en présence de benzène ou de toluène. Nous avons utilisé un appareil semblable à celui décrit par Salmi et comme catalyseur une trace d'acide chlorhydrique.

On passe des dérivés chlorés aux amines tertiaires :

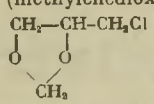


par chauffage avec une amine secondaire (diméthylamine, diéthylamine, pipéridine). Il faut tenir compte au cours de l'isolement de ces bases de ce que les aminoacétals, tout en étant stables en milieu alcalin, se caractérisent généralement par une extrême facilité d'hydrolyse en milieu acide minéral même dilué. Aussi est-il nécessaire d'employer pour cet isolement l'acide acétique dilué, qui est pratiquement sans action, et non l'acide chlorhydrique. — Ce sont des bases fortes, distillant sans décomposition.

L'action de l'iodure de méthyle en solution alcoolique fournit les iodométhylates bien cristallisés.

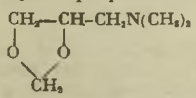
Description des produits :

Chlorométhyl-4 dioxolanne (méthylènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :



Nous avons préparé ce corps en chauffant en tube scellé à 115° pendant 48 heures 110 g de glycérol-α-monochlorhydrine avec 100 cm³ de solution aqueuse de formaldéhyde à 40 0/0. L'addition d'acide phosphorique préconisée par A. Verley (8), qui a décrit le premier cette substance, nous semble inutile. On distille à la pression atmosphérique. La méthylène-monochlorhydrine est entraînée avec l'eau; on la décante et on la sèche sur SO_4Na_2. On obtient ainsi 60 g de produit distillant à 54° sous 20 mm.

Diméthylaminométhyl-4 dioxolanne
(méthylènedioxy-2.3 propane-diméthylamine-1) :



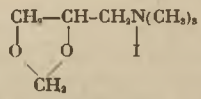
On chauffe en tube scellé à 160°, pendant 15 heures, 30 g de l'huile précédente avec 110 cm³ de solution benzénique de diméthylamine à 31 0/0. Après avoir

filtré le chlorhydrate de diméthylamine et distillé dans le vide la majeure partie du benzène et de la diméthylamine en excès (*), on acidifie légèrement par l'acide acétique dilué, on lave avec un peu d'éther, puis on alcalinise par la soude et on extrait à l'éther. Après avoir séché sur CO_3K_2 et évaporé le solvant, on obtient 20 g de base distillant à 68° sous 21 mm.

Toutes les autres amines tertiaires décrites dans ce travail ont été préparées de la même manière.

Titrage. — Subst. 0,1912 g ClH N tr. 1,44 cm³; calc. 1,46 cm³ pour $C_6H_{13}O_2N$.

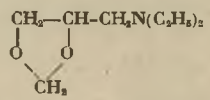
Iodométhylate (iodure de méthylènedioxy-2.3 propane-triméthylammonium-1) :



On transforme la base précédente en iodométhylate en la traitant à froid en solution alcoolique par un excès d'iodure de méthyle. Le mélange s'échauffe, puis il se dépose par refroidissement des cristaux que l'on recueille et que l'on recristallise dans l'alcool absolu. F. 160° (paillettes).

Ces iodométhylates sont souvent assez solubles dans l'alcool : on les recristallise alors dans un mélange d'alcool absolu et de méthyléthylcétone ou d'éther absolu.

Diéthylaminométhyl-4 dioxolanne :



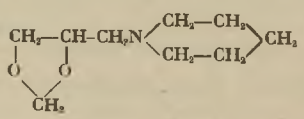
(*) Une certaine proportion de la base est souvent entraînée avec le solvant; on peut la récupérer sous forme d'iodométhylate en traitant le distillat par l'iodure de méthyle.

La diméthylamine est remplacée par la diéthylamine dans la préparation précédente et on opère de même .Eb : 106° sous 60 mm.

Titrage. — Subst. 0,1931 g ClH N tr. 1,1 cm³; calc. 1,21 cm³ pour $C_8H_{17}O_2N$.

Iodoéthylate F. 145°.

Pipéridinométhyl-4 dioxolanne :

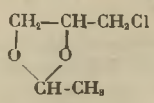


On chauffe au bain d'huile à reflux 1 mol de dérivé chloré avec 2,5 mol de pipéridine pendant quelques heures, puis on isole la base comme précédemment. Eb : 152° sous 88 mm.

Titrage. — Subst. 0,2515 g ClH N tr. 1,43 cm³; calc. 1,47 cm³ pour $C_9H_{17}O_2N$.

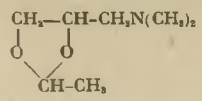
Iodométhylate F. 125°.

Chlorométhyl-4 méthyl-2 dioxolanne (éthylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane):



Cet acétal cyclique a été décrit par Nieuwland, Vogt et Foohey (9) et par Willfang (5) et le dérivé bromé correspondant par Hibbert et Hill (10). Nous avons employé la méthode de Willfang qui nous a servi également pour les autres cyclo-acétals chlorés de cette série. Nous renvoyons au mémoire de cet auteur pour les détails de la technique utilisée. Ce produit distille à 56° sous 16 mm.

Diméthylaminométhyl-4 méthyl-2 dioxolanne :

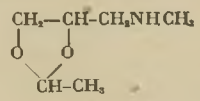


L'action de la diméthylamine sur le dérivé chloré précédent dans les conditions déjà décrites fournit, avec un rendement de 47 0/0, la base tertiaire. Eb : 65° sous 17 mm.

Titrage. — Subst. 0,2315 g ClH N tr. 1,5 cm³; calc. 1,59 cm³ pour $C_7H_{15}O_2N$.

Iodométhylate F. 141°. *Chlorométhylate* (par action de ClAg sur l'iodométhylate) F. 183°.

Nous avons préparé également le *monométhylaminométhyl-4 méthyl-2 dioxolanne* :

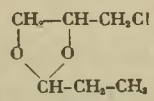


en remplaçant la diméthylamine par la monométhylamine dans la préparation précédente. Cette base distille à 72° sous 23 mm.

Son dérivé benzoylé n'a pu être obtenu cristallisé.

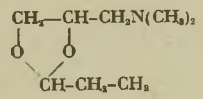
Titrage de la base. — Subst. 0,2134 g ClH N tr. 1,6; cm³ calc. 1,63 cm³ pour $C_6H_{13}O_2N$.

Chlorométhyl-4 éthyl-2 dioxolanne (propylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :



Ce corps a été décrit par Willfang (5). Eb : 69° sous 18 mm.

Diméthylaminométhyl-4 éthyl-2 dioxolanne :

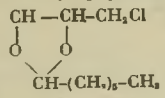


Eb : 87° sous 25 mm.

Titrage. — Subst. 0,1843 g ClH N tr. 1,16 cm³; calc. 1,16 cm³ pour $C_8H_{17}O_2N$.

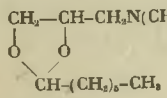
Iodométhylate F. 128°.

Chlorométhyl-4 hexyl-2 dioxolanne (heptylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :



Ce produit a été également décrit par Willfang (5). Il distille à 123° sous 14 mm.

Diméthylaminométhyl-4 hexyl-2 dioxolanne :

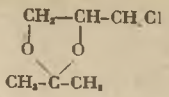


Eb : 145° sous 40 mm.

Titrage. — Subst. 0,2331 g ClH N tr. 1,05 cm³; calc. 1,08 cm³ pour $C_{12}H_{25}O_2N$.

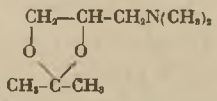
Iodométhylate F. 120°.

Le *chlorométhyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne* (isopropylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :



a été préparé par différentes méthodes par E. Fischer et Pfähler (11), par Smith et Lindberg (12) et par Petrow (13), mais le procédé de Willfang (qui a d'ailleurs décrit le cyclocétal correspondant de la diéthylcétone) lui est également applicable dans les mêmes conditions que pour les dérivés aldéhydiques. Nous l'avons obtenu ainsi avec un rendement de 65 0/0. Il distille à 64° sous 25 mm.

Diméthylaminométhyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne :



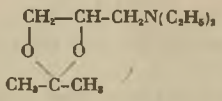
Cette base a été déjà décrite par Freudenberg et Hess (14). Elle bout à 69° sous 17 mm.

Titrage. — Subst. 0,1231 g ClH N tr. 0,7 cm³; calc. 0,77 cm³ pour $C_8H_{17}O_2N$.

Iodométhylate F. 208°.

Dosage d'halogène. — Subst. 0,1017 g NO_3Ag N/10 tr. 3,3 cm³; calc. 3,38 cm³ pour $C_9H_{20}O_2NI$.

Diéthylaminométhyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne :

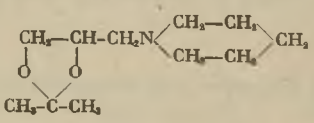


Eb : 106° sous 60 mm.

Titrage. — Subst. 0,2172 g ClH N tr. 1,1 cm³; calc. 1,16 cm³ pour $C_{10}H_{21}O_2N$.

Iodoéthylate F. 143°.

Pipéridinométhyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne :

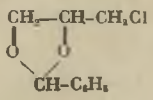


Eb : 145° sous 55 mm.

Titrage. — Subst. 0,1698 g ClH N tr. 0,85 cm³; calc. 0,85 cm³ pour $C_{11}H_{21}O_2N$.

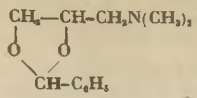
Iodométhylate F. 178°.

Chlorométhyl-4 phényl-2 dioxolanne (benzylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :



Cette substance a été déjà décrite dans un brevet allemand (15). Elle s'obtient avec un rendement de 62 0/0 par condensation de 95 g d'épichlorhydrine avec 120 g d'aldéhyde benzoïque en présence de 12 g de chlorure stannique, suivant la technique de Willfang. Elle distille à 164° sous 30 mm.

Diméthylaminométhyl-4 phényl-2 dioxolanne :

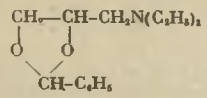


Eb : 147° sous 13 mm.

Titrage. — Subst. 0,2048 g ClH N tr. 1,1 cm³; calc. 0,99 cm³ pour $C_{12}H_{17}O_2N$.

Iodométhylate F. 155°.

Diéthylaminométhyl-4 phényl-2 dioxolanne :

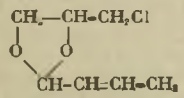


Eb : 165° sous 20 mm.

Titrage. — Subst. 0,6769 g ClH N tr. 2,8 cm³; calc. 2,88 cm³ pour $C_{14}H_{21}O_2N$.

L'*iodoéthylate* n'a pu être obtenu cristallisé.

Chlorométhyl-4 propényl-2 dioxolanne (crotonylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :



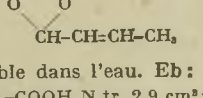
Ce corps a été décrit par Willfang (5). Nous l'avons préparé ainsi : on fait bouillir dans l'appareil à distillation azéotropique (voir plus haut) le mélange suivant :

Crotonaldéhyde	28 g
Glycérol-α-monochlorhydrine	45 g
Acide chlorhydrique concentré	V gouttes.
Benzène	150 cm³.

jusqu'à ce que le volume d'eau entraîné n'augmente plus. Après 6 heures d'ébullition on recueille ainsi 6,4 cm³ d'eau (théorie 7,2 cm³); on neutralise par du carbonate de calcium, on filtre et on lave plusieurs fois la solution benzénique avec de l'eau pour éliminer l'excès de monochlorhydrine. On sèche sur CO_3K_2, on chasse le benzène et on distille.

Eb : 90° sous 19 mm. (Rt 70 0/0).

Diméthylaminométhyl-4 propényl-2 dioxolanne :

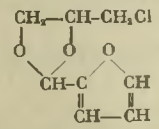


Liquide incolore assez soluble dans l'eau. Eb : 102° sous 18 mm. (Rt 65 0/0).

Titrage. — Subst. 0,4965 g CH_3–COOH N tr. 2,9 cm³; calc. 2,90 cm³ pour $C_9H_{17}O_2N$.

L'*iodométhylate* fond à 135°.

Chlorométhyl-4-α-furyl-2 dioxolanne (furfurylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :

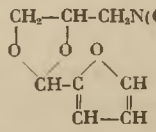


On opère comme pour le dérivé du crotonal avec le mélange suivant :

Furfural	19 g
Glycérol-α-monochlorhydrine	22 g
Acide chlorhydrique concentré	V gouttes.
Benzène	150 cm³.

On recueille 2,8 cm³ d'eau (au lieu de 3,6 cm³).
Le produit pur distille incolore à 128°-130° sous 18 mm. (Rt 23 g = 61 0/0).

Diméthylaminométhyl-2 α-furyl-2 dioxolanne :



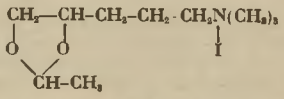
Il se fait une certaine quantité de résines au cours de la préparation de cette base; il est nécessaire de filtrer avant de chasser le benzène et la diméthylamine, de reprendre ensuite par l'éther et de filtrer à nouveau. On passe alors en milieu acétique comme d'habitude.
Eb : 132° sous 18 mm (Rt 51 0/0).

Titrage. — Subst. 0,5054 g CH_3–COOH N tr. 2,6 cm³; calc. 2,56 cm³ pour $C_{10}H_{15}O_3N$

L'*iodométhylate* est très soluble dans l'alcool absolu à la température ordinaire, mais la solution obtenue se sépare en deux couches à la glacière. Après un long séjour vers — 5°, il se dépose de beaux cristaux qui sont cependant souillés d'huile. Après deux ou trois recristallisations dans l'alcool et essorage sur terre poreuse, on obtient de gros prismes incolores fondant à 108°.

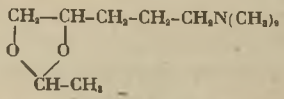
A ce groupe d'aminoacétals dans lesquels la fonction amine se trouve sur la même chaîne que les deux fonctions alcooliques se rattachent deux substances préparées par nous, où cette chaîne n'est plus simplement constituée par le propanediol. La première dérive de l'amino-1 pentanediol-4.5, la seconde appartient à la série aromatique.

1° *Iodométhylate du (diméthylamino-3' propyl)-4 méthyl-2 dioxolanne* (iodure d'éthylidènedioxy-4.5 pentane-triméthylammonium-1) :



Ce corps s'obtient de la même façon que le dérivé correspondant du propanediol, à partir de l'épichlorhydrine du pentanetriol-1.4.5 (*). Celle-ci, traitée par l'acétaldéhyde en présence de Cl_4Sn d'après le procédé de Willfang, fournit le (*chloro-3'-propyl*)-*4 méthyl-2 dioxolanne* qui bout à 96° sous 19 mm.

(*Diméthylamino-3'-propyl*)-*4 méthyl-2 dioxolanne :*



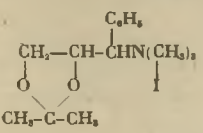
Eb : 99° sous 20 mm.

Titrage. — Subst. 0,2345 g ClH N tr. 1,25 cm³; calc. 1,35 cm³ pour $C_9H_{19}O_2N$.

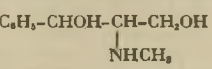
Iodométhylate F. 120°.

(*) Cette épichlorhydrine nous a été fournie par le professeur Paul, à qui nous exprimons ici tous nos remerciements.

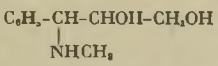
2° *Iodométhylate du phényl(diméthylamino)méthyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne* (iodure d'isopropylidènedioxy-2.3 phényl-1 propane-triméthylammonium-1) :



Ce composé appartient à la série peu étudiée des phényldioxyalcoylamines; H. Beaufour (16), puis Cherbuliez, Neumeier et Lozeron (17) prétendent avoir obtenu dans cette série des dérivés de l'oxyéphédrine :

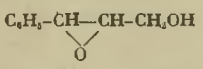


et même cette base elle-même, à partir des iodhydrines (très instables) correspondantes, mais il est probable que les substances préparées par ces auteurs dérivent de l'oxy*iso*éphédrine :

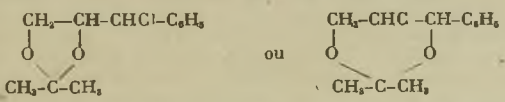


Ils n'indiquent en effet aucun fait permettant de décider pour l'une ou pour l'autre de ces constitutions; la seconde nous paraît plus vraisemblable, car aucun des produits décrits par Beaufour ni par Cherbuliez ne semble manifester d'activité physiologique. Or on sait qu'en règle générale les β-phénylalcoylamines (éphédrine, adrénaline, etc.) sont plus ou moins actives sur le système sympathique, contrairement aux α-phénylalcoylamines qui, elles, sont toutes inactives.

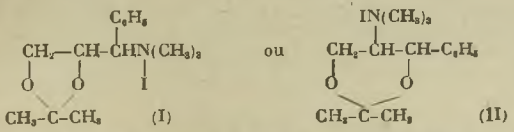
Nous nous sommes servis comme matière première pour la synthèse de notre aminoacétal d'une α- ou β-*monochlorhydrine du stycérol* C_6H_5–CHCl–CHOH–CH_2OH ou C_6H_5–CHOH–CHCl–CH_2OH, plus maniable que l'iodhydrine analogue de Cherbuliez, et qui peut s'obtenir de deux manières différentes : soit en traitant le C-phényl-glycidol :



par l'acide chlorhydrique, soit par addition d'acide hypochloreux sur l'alcool cinnamylique. On en fait ensuite l'acétal isopropylidénique :



qui, traité par la diméthylamine, puis par l'iodure de méthyle, fournit l'ammonium quaternaire cherché. Celui-ci, comme on le voit, peut présenter l'une des deux structures suivantes :



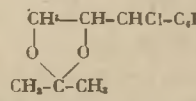
L'expérience montre que ce produit est complètement inactif physiologiquement; aussi pensons-nous qu'il faut lui attribuer la formule (I), d'après laquelle il dérive de l'oxy*iso*phédrine, comme en dérivent à notre avis les amines décrites par Beaufour et par Cherbuliez. Nous nous proposons d'ailleurs d'en faire la preuve chimique qui reste, bien entendu, à établir.

La technique qui nous a donné les meilleurs résultats pour la préparation du *phényl-1 chloro-1* (ou -2) *propanediol-2.3* (ou 1.3) (stycérolmonochlorhydrine) est la suivante :

On laisse en contact à l'obscurité pendant quelques heures, en agitant souvent, le mélange de 40 g d'alcool cinnamylique avec une solution fraîche titrée d'acide hypochloreux contenant 17 g de ClOH (préparée selon Bamberger et Lodter (18)). On extrait à l'éther; la solution éthérée est séchée sur CO_3K_2 et évaporée. On distille ensuite sous vide poussé (le produit se décompose si on le distille à la trompe

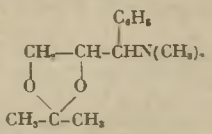
à eau). On obtient 34 g d'huile visqueuse bouillant entre 147° et 153° sous 1,5 mm et constituée sans doute par un mélange des 2 chlorhydrines isomères où domine la stycérol α-monochlorhydrine.

Phényl(chloro)méthyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne
(isopropylidènedioxy-2.3 phényl-1-chloro-1 propane) :



Nous avons combiné la chlorhydrine précédente avec l'acétone en nous inspirant de la méthode de Smith et Lindberg (12) : 32 g de phénylchloropropanediol dissous dans 100 cm³ d'acétone sont introduits dans une bouteille à parois épaisses. On ajoute 15 g d'anhydride phosphorique, mélangés au préalable dans un flacon bien sec avec 40 à 50 g de sable de Fontainebleau. Cette addition provoque un léger échauffement. On bouche et on secoue mécaniquement pendant 2 heures. La température du mélange s'élève peu à peu, mais modérément, en même temps qu'il se colore en rouge vineux et qu'une couche aqueuse se sépare. On décante la solution acétonique et on la neutralise en agitant longuement avec du CO_2K_2 sec (au cours de cette neutralisation la coloration rouge foncé passe au jaune clair). La solution est alors filtrée et le solvant chassé, puis on distille : on recueille 30 g d'huile entre 100° et 140° sous 2 mm, sans observer de palier. Après deux fractionnements successifs, on peut cependant séparer 3 fractions distinctes, dont la principale (16,5 g) bout à 120° sous 3 mm et cristallise peu à peu en longues aiguilles. Recristallisé dans l'hexane, ce produit constitue de volumineux cristaux en forme de fer de lance, longs de 2 à 3 cm et fondant à 63°. (La portion de tête (5 g), bouillant vers 110° sous 3 mm, ou la portion de queue (4,5 g très colorés), bouillant entre 130° et 140° sous 3 mm, contient sans doute l'autre isomère.)

Phényl(diméthylamino)méthyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne :

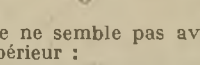


Le dérivé chloré précédent réagit très difficilement avec la diméthylamine : en effet, après en avoir chauffé 11 g pendant 15 heures à 170° avec un excès de diméthylamine en solution benzénique, nous n'avons pu isoler, après passage en milieu acétique comme d'habitude, qu'environ 1 g de base distillant vers 130° sous 2,7 mm. On peut récupérer 7 g de produit chloré distillant à 120° sous 3 mm.

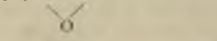
Titrage. — Subst. 0,1993 g ClH N tr. 0,83 cm³; calc. 0,85 cm³ pour $C_{14}H_{21}O_2N$.

L'*iodométhylate* cristallise dans l'alcool en fines aiguilles fondant à 172°.

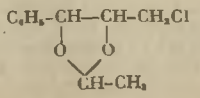
Dans le but de préparer un dérivé analogue au précédent, mais dans lequel le phényle se trouverait en position 3 par rapport à la fonction aminée, nous avons fait la synthèse de la *γ-phénylépichlorhydrine* :



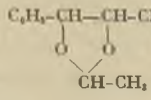
Cette intéressante substance ne semble pas avoir été décrite jusqu'à présent, bien que son homologue supérieur :



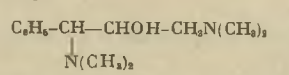
ait été isolé par Helferich et Besler (19). Malheureusement l'application de la méthode de Willfang au mélange de cette épichlorhydrine avec l'acétaldéhyde ne nous a pas donné l'acétal cyclique :



mais un mélange distillant sans point fixe entre 130° et 170° sous 18 mm. Ce mélange, traité par la diméthylamine, s'est transformé en un base distillant entre 145° et 152° sous 19 mm et donnant un iodométhylate fondant à 195° avec décomposition brusque. Or, le titrage de cette base (d'ailleurs impure) et surtout de son iodométhylate ne correspond pas à l'aminoacétal attendu :



mais plutôt au diamino-alcool



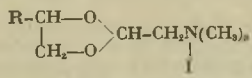
Titrage. — Subst. 0,461 g ClH N tr. 2,7 cm³; calc. 2,07 cm³ pour $C_{13}H_{22}ON_2$.
Iodométhylate. — Iode 0/0 tr. 47·7; calc. 50,1 pour $C_{15}H_{26}ON_2I_2$.

L'acétaldéhyde ne semble donc pas avoir réagi avec la phénylépichlorhydrine. Nous étudierons de plus près ces réactions dans un travail ultérieur; nous nous contenterons ici de décrire la préparation du *phényl-1 poéxy-1.2-chloro-3 propane* (γ-phénylépichlorhydrine) :

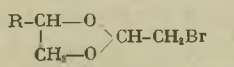
On mélange à 0° 21 g de *chlorure de cinnamyle* (préparé par la méthode de Darzens) (20) avec 19,5 g d'acide perbenzoïque en solution chloroformique (voir « Synthèses organiques ») (21). Après 36 heures de séjour à la glacière il ne reste plus que 3 g environ d'acide perbenzoïque libre. On lave alors la solution chloroformique avec 250 cm³ de soude N, puis 2 ou 3 fois avec de l'eau. On sèche sur SO_4Na_2, on chasse le chloroforme et enfin on distille. Il passe d'abord très peu de chlorure de cinnamyle entre 115° et 120° sous 17 mm, puis, à 125° sous 17 mm, 19 g de phénylépichlorhydrine.

II. — *Aminoalcoyl-2 dioxolannes-1.3* (Aminoalcoylidènepolyols).

Nous pouvons, comme nous l'avons vu, réunir le second groupe de nos aminoacétals cycliques sous la formule générale :



Nous les avons préparés par l'intermédiaire des dérivés bromés correspondants :



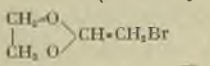
qui s'obtiennent par simple ébullition du bromacétal avec les glycols en quantités équimoléculaires en présence de traces d'acide chlorhydrique, suivant la méthode de Delépine (22).

On passe des dérivés halogénés aux amines tertiaires par chauffage en tube scellé avec la diméthylamine en solution benzénique, de la même façon que pour les dérivés du premier groupe, mais ici l'atome d'halogène est beaucoup plus réactif et il suffit d'une température de 110° à 120° pour que la réaction se fasse.

L'action de l'iodure de méthyle conduit ensuite dans les mêmes conditions aux ammoniums quaternaires.

Description des produits :

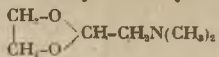
Bromométhyl-2 dioxolanne (brométhylidèneglycol) :



Le dérivé chloré correspondant a été décrit par Delépine (22), puis par Hallonquist et Hibbert (23), et le bromé par Hibbert et Hill (10), et par Hill et Pidgeon (24), qui le préparent par une autre méthode. Nous l'avons obtenu, comme les autres dérivés bromés de cette série, par le procédé de Delépine. Il distille à 79° sous 22 mm (Rt 67 0/0).

Dosage d'halogène. — Subst. 0,0816 g NO_3Ag N/10 tr. 14,8 cm³; calc. 4,89 cm³ pour $C_4H_7O_2Br$.

Diméthylaminométhyl-2 dioxolanne
(diméthylaminoéthylidèneglycol, éthylènedioxy-2.2 éthane-diméthylamine-1) :

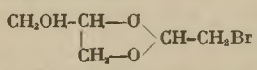


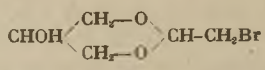
Cet aminoacétal distille à 65° sous 20 mm.

Titrage. — Subst. 0,2215 g ClH N tr. 1,5 cm³; calc. 1,69 cm³ pour $C_6H_{13}O_2N$.

Iodométhylate (iodure d'éthylènedioxy-2.2 éthane-triméthylammonium-1). Ce sel fond à 192°.

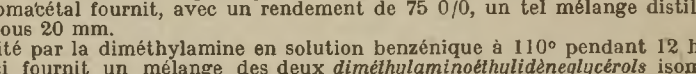
Bromométhyl-2 hydroxyméthyl-4 dioxolanne et *bromométhyl-2 hydroxy-5 dioxanne-1.3* (brométhylidèneglycérols) :





Le mélange de ces deux cycloacétals a été préparé, à partir du produit de l'action du brome sur le paraldéhyde, par les auteurs canadiens Hibbert, Hill et Hallonquist (16) (25). Les dérivés chlorés ont été obtenus par Delépine (22) et également par Hallonquist et Hibbert (23). On a toujours un mélange des deux isomères qu'il est très difficile de séparer par distillation. La méthode de Delépine appliquée au bromacétal fournit, avec un rendement de 75 0/0, un tel mélange distillant à 152° sous 20 mm.

Traité par la diméthylamine en solution benzénique à 110° pendant 12 heures, celui-ci fournit un mélange des deux *diméthylaminoéthylidèneglycérols* isomères :



distillant à 137° sous 27 mm. Le rendement est presque quantitatif si on distille simplement la solution benzénique après séparation des cristaux de bromhydrate de diméthylamine.

Titrage. — Subst. 0,2878 g ClH N tr. 1,8 cm³; calc. 1,79 cm³ pour $C_7H_{15}O_3N$.

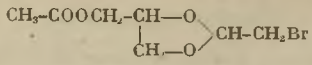
Le produit de l'action de l'iodure de méthyle est très hygroscopique. Si on le dissout à chaud dans la méthyléthylcétone et qu'on laisse refroidir, on obtient une petite quantité d'un *iodométhylate* cristallisé fondant à 188°.

Le mélange des deux bases tertiaires, traité par le chlorure d'acétyle, se transforme en mélange des *esters acétiques*, bouillant à 161° sous 15 mm.

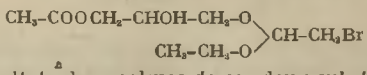
Titrage. — Subst. 0,2075 g ClH N tr. 1,05 cm³; calc. 1,02 cm³ pour $C_9H_{17}O_4N$.

L'action de l'iodure de méthyle sur ce dernier donne de même un mélange d'où on peut séparer au moyen de la méthyléthylcétone un *iodométhylate* cristallisé fondant à 165°.

Nous avons tenté de déterminer auquel des deux isomères correspond cet iodométhylate. Pour cela, nous avons condensé 40 g de bromacétal avec 20 g de monoacétine α du glycérol au bain d'huile à 160°, pendant 8 heures, et nous avons distillé le tout : il passe d'abord de l'alcool et du bromacétal, puis la fraction principale à 157° sous 20 mm (10 g) et enfin une fraction de queue entre 160° et 190° sous 20 mm. Cette dernière, refractionnée, fournit une forte proportion du produit bouillant à 157° sous 20 mm, puis environ 4 g distillant à 194°-197° sous 20 mm. C'est ce deuxième produit qui est la brométhylidène-monoacétine cherchée



alors que le premier constitue vraisemblablement l'acétal mixte :



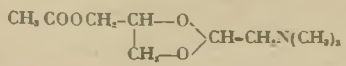
Voici en effet les résultats des analyses de ces deux substances :

Dosages d'halogène :

1° (Eb. 157° sous 20 mm). Subst. 0,1015 g NO_3Ag N/10 tr. 3,3 cm³; calc. 3,56 cm³ pour $C_9H_{17}O_5Br$.

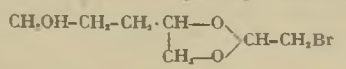
2° (Eb. 197° sous 20 mm). Subst. 0,0578 g NO_3Ag N/10 tr. 2,4 cm³ calc. 2,42 cm³ pour $C_7H_{11}O_4Br$.

Nous avons traité la deuxième fraction (4 g) par la diméthylamine en solution benzénique en tube scellé. Après avoir essoré le bromhydrate de diméthylamine, nous avons distillé : la majeure partie bout entre 160° et 170° sous 25 mm. Ce point d'ébullition correspond à celui de la base non désacétylée, c'est-à-dire au *diméthylaminoéthyl-2 acétoxyméthyl-4 dioxolanne* :



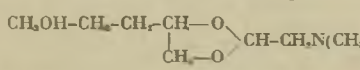
Nous n'avons malheureusement pas pu faire cristalliser l'*iodométhylate* de cette base.

Bromométhyl-2 (hydroxy-3' propyl)-4 dioxolanne
(bromethylidènedioxy-4.5 pentanol-1) :



Nous avons préparé cet acétal par condensation du bromacétal avec le pentanetriol-1.4.5 (*) (voir le travail de Paul) (26) par la méthode de Delépine. Il distille à 185° sous 25 mm. Il est possible qu'on se trouve également en présence d'un mélange d'isomères, mais c'est peu probable étant donné l'éloignement de la troisième fonction alcoolique. Cette remarque vaut aussi pour le dérivé de l'hexanetriol que nous décrivons ci-dessous.

Diméthylaminométhyl-2 (hydroxy-3' propyl)-4 dioxolanne :

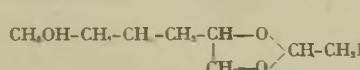


Eb : 153° sous 16 mm.

Titrage. — Subst. 0,4475 g ClH N tr. 2,1 cm³; calc. 2,36 cm³ pour $C_9H_{19}O_3N$.

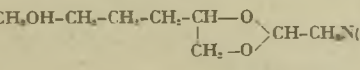
Nous n'avons pu faire cristalliser l'*iodométhylate* de cette base.

L'application de la méthode de Delépine à l'hexanetriol-1.5.6 (*) conduit de même au *bromométhyl-2 (hydroxy-4 butyl)-4 dioxolanne* (bromethylidènedioxy-5.6 hexanol-1) :



qui bout à 162° sous 4 mm.

Diméthylaminométhyl-2 (hydroxy-4' butyl)-4 dioxolanne :

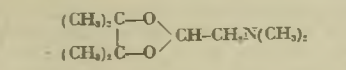


Eb : 149° sous 3,4 mm.

Titrage. — Subst. 0,0547 g ClH N/10 tr. 2,6 cm³; calc. 2,70 cm³ pour $C_{10}H_{21}O_3N$.

L'*iodométhylate* de cet aminoacétal n'a pu être obtenu cristallisé.

Diméthylaminométhyl-2 tétraméthyl-4.4.5.5 dioxolanne
(diméthylaminoéthylidène-pinacol) :



Cette substance a été préparée à partir du *chlorométhyl-2 tétraméthyl-4.4.5.5 dioxolanne* (chloréthylidènepinacol (*) (voir Delépine) (22). Elle bout à 91° sous 33 mm.

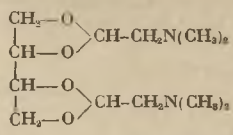
Titrage. — Subst. 0,2139 g ClH N tr. 1,10 cm³; calc. 1,14 cm³ pour $C_{10}H_{21}O_2N$.

Son *iodométhylate* forme de beaux cristaux groupés en rosaces fondant à 244°.

(*) Ces deux triols nous ont été fournis par le professeur Paul, que nous tenons à remercier ici.

(*) Ces deux chloracétals ont été mis à notre disposition par le professeur Delépine, à qui nous exprimons ici toute notre reconnaissance.

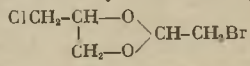
Bis(diméthylaminométhyl)-2.2′ bis(dioxolanne)-4.4′
(bis(diméthylaminoéthylidène) érythritol) :



Nous avons obtenu cet aminoacétal à partir du *bis(chlorométhyl)-2.2′ bis(dioxolanne)-4.4′* (bis(chloréthylidène)érythritol) (*) (22). Nous avions malheureusement trop peu de matière première à notre disposition (1 g) pour pouvoir distiller la base obtenue. Nous l'avons transformée directement en son *diiodométhylate*, qui cristallise en aiguilles fondant vers 310° en se décomposant.

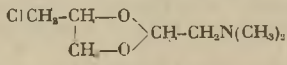
Dosage d'halogène. — Subst. 0,0529 g NO_3Ag N/10 tr. 1,9 cm³; calc. 1,94 cm³ pour $C_{14}H_{30}O_4N_2I_2$.

Bromométhyl-2 chlorométhyl-4 dioxolanne
(brométhylidènedioxy-2.3 chloro-1 propane) :



Le bis(bromométhyl)-2.4 dioxolanne a été préparé par Hibbert et Hill (10) en partant du produit de l'action du brome sur le paraldéhyde. Nous avons obtenu le dérivé bromé-chloré par condensation de la monochlorhydrine avec le bromacétal suivant la méthode de Delépine. Il distille à 112° sous 18 mm. Cette substance, traitée par la diméthylamine en excès, dans les conditions habituelles, fournit le mélange de la base *chlorée* monoaminée et de la base diaminée que l'on peut séparer aisément par distillation. Comme on le voit, c'est le brome de la chaîne aldéhydique qui réagit le premier.

Diméthylaminométhyl-2 chlorométhyl-4 dioxolanne :



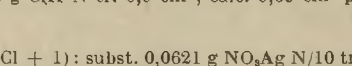
Eb : 104° sous 20 mm.

Titrage. — Subst. 0,1232 g ClH N tr. 0,9 cm³; calc. 0,69 cm³ pour $C_7H_{14}O_2NCl$.

Iodométhylate F. 235°.

Dosage d'halogène (total : Cl + I) : subst. 0,0621 g NO_3Ag N/10 tr. 3,8 cm³; calc. 3,86 cm³ pour $C_9H_{17}O_2NClI$.

Bis(diméthylaminométhyl)2.4 dioxolanne :

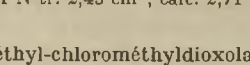


Eb : 120° sous 20 mm.

Titrage. — Subst. 0,2361 g ClH N tr. 2,45 cm³; calc. 2,71 cm³ pour $C_9H_{20}O_2N_2$.

Diiodométhylate F. 275°.

D'autre part, le bromométhyl-chlorométhyldioxolanne, traité en tube scellé par 3 mol. (sans excès) de *mono*méthylamine en solution benzénique, fournit une amine d'un type nouveau, dérivée de la morpholine, le *(méthylaza)-3 dioxa-6.8 bicyclo[3.2.1]octane* (méthylèneoxy-3.5 méthyl-1 morpholine) :



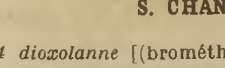
Cette base bout à 83° sous 14 mm.

Titrage. — Subst. 0,1781 g ClH N tr. 1,32 cm³; calc. 1,38 cm³ pour $C_6H_{11}O_2N$.

Son *iodométhylate*, très bien cristallisé, se décompose à 250° avant de fondre.

Dosage d'halogène. — Subst. 0,0478 g NO_3Ag N/10 tr. 1,7 cm³; calc. 1,76 cm³ pour $C_7H_{14}O_2NI$.

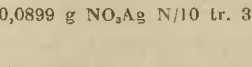
Bromométhyl-2 phényl-4 dioxolanne [(bromethylidène)phénylglycol] :



Eb : 144° sous 2,4 mm.

Dosage d'halogène. — Subst. 0,0899 g NO_3Ag N/10 tr. 3,7 cm³; calc. 3,70 cm³ pour $C_{10}H_{11}O_2Br$.

Diméthylaminométhyl-2 phényl-4 dioxolanne :

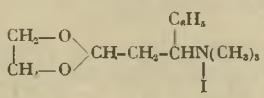


Eb : 165°-166° sous 30 mm.

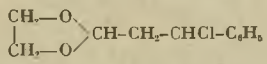
L'*iodométhylate* fond à 181° après recristallisation dans l'alcool.

Dans tous les aminoacétals cycliques que nous venons de passer en revue dans ce chapitre, la chaîne aminoaldéhydique ne comporte que deux atomes de carbone. Nous allons maintenant en décrire trois autres du même type, mais dans lesquels cette chaîne est plus complexe.

Le premier appartient à la série aromatique : c'est l'*iodométhylate du* (*diméthylamino-2' phényl-2' éthyl*)-*2 dioxolanne* (iodure d'éthylènedioxy-1.1 phényl-3 propanetriméthylammonium-3) :



Nous avons réalisé sa synthèse par l'intermédiaire du dérivé chloré correspondant qui est l'*acétal éthylénique du chloro-3 phényl-3 propanal*



(ou (chloro-2' phényl-2' éthyl)-2-dioxolanne)

(Nous décrirons plus en détails dans la troisième partie l'acétal diéthylique du même aldéhyde chloré, que nous avons préparé d'une façon analogue.)

On sature 30 g d'éthylèneglycol avec de l'acide chlorhydrique gazeux anhydre à 0°. On ajoute peu à peu, en agitant et en refroidissant au-dessous de + 5°, 20 g d'aldéhyde cinnamique. Le mélange se colore en rouge foncé et se trouble; après 1/2 heure de contact en agitant souvent et en maintenant dans le mélange réfrigérant, on neutralise par du CO_3Ca tout en ajoutant peu à peu de l'eau. On extrait alors à l'éther; la solution éthérée est séchée sur CO_3K_2, puis on chasse l'éther dans le vide en évitant toute élévation de température. On obtient ainsi une huile jaune clair, se décomposant si on essaie de la distiller dans le vide, et constituée en majeure partie par le (chloro-2' phényl-2' éthyl)-2 dioxolanne.

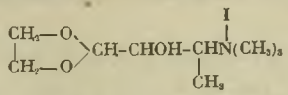
Cette huile, traitée à la façon habituelle par la diméthylamine (70 g de solution benzénique à 31 0/0), fournit le (*diméthylamino-2' phényl-2'-éthyl*)-*2 dioxolanne*, qui bout à 165°-168° sous 25 mm. (Rt 7 g). Cette amine cristallise par refroidissement. F. 51° (recristallisée dans l'hexane).

Titrage. — Subst. 0,631 g ClH N tr. 2,85 cm³; calc. 2,85 cm³ pour $C_{13}H_{19}O_2N$.

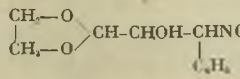
L'*iodométhylate* fond à 218°.

Dosage d'halogène. — Iode tr. 34,25; calc. 34,94 pour $C_{14}H_{22}O_2NI$.

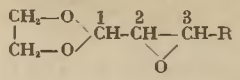
Les deux autres aminoacétals qu'il nous reste à examiner dans ce chapitre possèdent dans leur molécule une fonction alcoolique : ce sont l'*iodure d'éthylènedioxy-1.1 butanol-2 triméthylammonium-3*



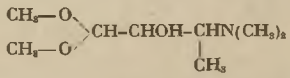
et l'*éthylènedioxy-1.1 phényl-3 propanol-2 méthylamine-3* :



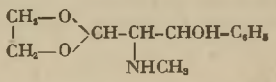
Les positions que nous indiquons pour la fonction amine et la fonction alcool de ces deux corps ne sont pas absolument certaines, car leur synthèse s'effectue par l'intermédiaire des oxydes d'éthylène :



et théoriquement la fonction amine peut se fixer, soit en position 2, soit en position 3. Cependant, si l'on accepte les conclusions de Kögl et Veldstra (1) dans leur travail sur la muscarine, elle se fixe en 3 dans le cas de l'acétal diméthylique :

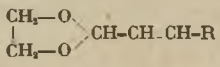


D'autre part, en ce qui concerne le second de nos oxy-aminoacétals, la constitution indiquée plus haut est la plus vraisemblable pour des raisons analogues à celles que nous avons invoquées à propos du phényl (diméthylamino)méthyl-4 diméthyl-2.2 dioxolanne : il est en effet tout à fait inerte physiologiquement, alors que, s'il possédait la structure suivante :



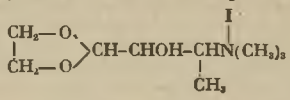
ce serait une éphédrine à fonction cycloacétal, et l'on pourrait donc s'attendre, au contraire, à une grande activité pharmacodynamique. Cela reste évidemment à prouver chimiquement.

La première étape de la synthèse de ces corps est l'acétal non saturé :

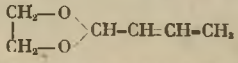


Nous avons préparé celui-ci en utilisant la méthode par distillation azéotropique que nous avons décrite plus haut et qui nous paraît donner de bien meilleurs résultats que les différentes techniques indiquées dans la littérature (27) (28) (29). On oxyde ensuite l'acétal éthylénique par l'acide perbenzoïque pour obtenir l'oxyde d'éthylène, que l'on traite par la diméthylamine ou la méthylamine en tube scellé. Voici le détail des différentes opérations :

1° *Iodure d'éthylènedioxy-1,1 butanol-2-triméthylammonium-3* :

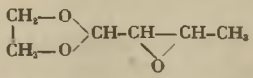


Propényl-2 dioxolanne (crotonylidèneglycol) :



On déshydrate 31 g d'éthylèneglycol en le faisant bouillir avec 150 cm³ de benzène dans un ballon muni de l'appareil à distillation azéotropique jusqu'à ce qu'il ne passe pratiquement plus d'eau. On ajoute alors 35 g de crotonaldéhyde et 0,3 cm³ d'alcool chlorhydrique saturé et on fait bouillir de même jusqu'à ce que le volume d'eau entraînée n'augmente plus. On recueille ainsi 7,5 cm³ d'eau (théorie 9 cm³). La solution est alors neutralisée avec du CO_3Ca, puis séchée sur Cl_2Ca et distillée. Après élimination du benzène, il passe 27 g de crotonylidèneglycol à 147°-148° sous 760 mm.

(*Epoxy-1'.2'-propyl*)-2 *dioxolanne* (époxy-2.3 butylidèneglycol) :



17 g de l'acétal précédent sont mélangés à 0° avec 21 g d'acide perbenzoïque en solution chloroformique et laissés à la glacière pendant 8 jours. La réaction est

très lente : au bout de ce temps il reste encore environ 1 g d'acide perbenzoïque libre dans la solution. Celle-ci est lavée avec de la soude diluée, puis avec de l'eau, et enfin séchée sur SO_4Na_2. On chasse le chloroforme, puis on distille, d'abord à la pression atmosphérique jusqu'à 110°, puis dans le vide. On obtient environ 9 g d'un liquide limpide et incolore bouillant à 80° sous 18 mm.

(*Diméthylamino-2' hydroxy-1' propyl*)-2 *dioxolanne* (diméthylamino-3 hydroxy-2 butylidèneglycol, éthylènedioxy-1.1 butanol-2 diméthylamine-3)

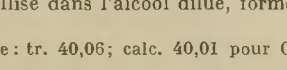
On chauffe en tube scellé à 140° pendant 12 heures 9 g de l'oxyde d'éthylène précédent avec 30 g de solution benzénique à 31 0/0 de diméthylamine et quelques gouttes d'eau. Après distillation du benzène et de l'excès de diméthylamine, on acidifie légèrement avec de l'acide acétique dilué, on lave avec de l'éther, puis on alcalinise avec de la soude et on extrait à l'éther. La solution éthérée, séchée sur CO_3K_2 et évaporée, laisse comme résidu 9,5 g d'oxy-aminoacétal distillant à 127°-130° sous 20 mm.

Titrage. — Subst. 0,5017 g ClH N tr. 2,6 cm³; calc. 2,86 cm³ pour $C_8H_{17}O_3N$.

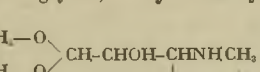
L'*iodométhylate*, recristallisé dans l'alcool dilué, forme des rhomboèdres fondant à 167°.

Dosage d'halogène. — Iode : tr. 40,06; calc. 40,01 pour $C_9H_{20}O_3NI$.

2° (*Méthylamino-2' hydroxy-1' phényl-2' éthyl*)-2 *dioxolanne* (méthylamino-3 hydroxy-2 phényl-3propylidèneglycol, éthylènedioxy-1.1 phényl-3 propanol-2 méthylamine-3) :



Styryl-2 dioxolanne (cinnamylidèneglycol) :

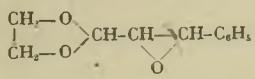


On opère exactement comme pour le crotonylidèneglycol en partant du mélange suivant :

Éthylèneglycol	34 g
Toluène	150 cm³
Aldéhyde cinnamique	66 g
Alcool chlorhydrique	0,5 cm³

On recueille la quantité d'eau théorique (9 cm³). Après 3 fractionnements dans le vide, on sépare 17 g d'aldéhyde cinnamique non transformé distillant à 127°-128° sous 18 mm et 54 g de l'acétal éthylénique distillant à 145°-147° sous 18 mm. Celui-ci se prend par refroidissement en cristaux blancs fondant à 34° (il avait toujours été décrit jusqu'à présent comme liquide à la température ordinaire).

(*Epoxy-1'.2' phényl-2' éthyl*)-2 *dioxolanne* (époxy-2.3 phényl-3 propylidèneglycol) :



On laisse 48 heures à la glacière un mélange de l'acétal précédent et de 24 g d'acide perbenzoïque en solution chloroformique. Au bout de ce temps il ne reste plus que des traces d'acide perbenzoïque libre. On lave avec de la soude diluée, puis avec de l'eau, on sèche et on distille; après 2 fractionnements successifs, on sépare d'abord environ 6 g de mélange bouillant entre 100° et 155° sous 18 mm, puis la fraction principale (21 g) distillant à 161° sous 18 mm.

(*Méthylamino-2' hydroxy-1' phényl-2' éthyl*)-2 *dioxolanne.*

21 g du produit précédent sont chauffés en tube scellé à 140° pendant 12 heures avec 150 cm³ de solution benzénique à 6 0/0 de monométhylamine et quelques

gouttes d'eau. Le mélange est traité comme précédemment. On obtient une base cristallisée bouillant à 160°-165° sous 3 mm et fondant à 82° après recristallisation dans l'éther de pétrole additionné d'un peu d'éther (Rt 14 g).

Titrage. — Subst. 0,500 g CH_3–COOH N tr. 2,2 cm³; calc. 2,24 cm³ pour $C_{12}H_{17}O_3N$.

III. — *Aminoacétals ouverts.*

Comme nous l'avons indiqué dans l'introduction, nous avons préparé, à côté des aminoacétals cycliques, quelques aminoacétals ouverts dans le but de les comparer avec les premiers au point de vue de leur activité physiologique.

Plusieurs de ces composés étaient déjà connus. Nous avons cependant précisé et amélioré leur mode de préparation.

1° *Iodure de diéthoxy-1.1 éthane-triméthylammonium-2* (iodure de triméthylacétalylammonium) :

$$(C_2H_5O)_2CH-CH_2-\underset{\displaystyle I}{N}(CH_3)_3$$

Cet ammonium quaternaire est l'acétal du « bétaïne-aldéhyde », substance que l'on a crue pendant longtemps identique à la muscarine naturelle, et qui par suite a été l'objet de nombreux travaux. L'acétal, sous forme de chlorure ou de bromure, a été préparé pour la première fois par Berlinerblau (30) en 1884, puis par Lochert (31), Brabant (32), Voet (33), par combinaison directe de la triméthylamine avec le chloro- ou le bromo-acétal. mais aucun de ces auteurs ne semble avoir obtenu de produit pur. E. Fischer (34) obtient l'iodure par méthylation totale de l'aminoacétal $(C_2H_5O)_2CH-CH_2NH_2$ au moyen de l'iodure de méthyle, mais il n'indique pas de point de fusion.

Nous avons préféré employer la méthode générale utilisée dans ce travail, c'est-à-dire la condensation du bromacétal avec la diméthylamine en solution benzénique en tube scellé, suivie de l'action de l'iodure de méthyle.

On obtient donc d'abord le *diméthylaminoacétal* $(C_2H_5O)_2CH-CH_2N(CH_3)_2$ bouillant à 165° [cette base a été décrite par Stoermer et Prall (35)], puis son *iodométhylate* qui fond à 115° après recristallisation dans l'alcool.

Dosage d'halogène. — Subst. 0,0573 g NO_3Ag N/10 tr. 1,9 cm³; calc. 1,89 cm³ pour $C_9H_{22}O_2NI$.

2° Nous avons préparé, exactement de la même façon, l'acétal diméthylique (*iodure de diméthoxy-1.1 éthane-triméthylammonium-2*) :

$$(CH_3O)_2CH-CH_2\underset{\displaystyle I}{N}(CH_3)_3$$

à partir du bromacétal diméthylique.

Diméthoxy-1.1 éthane-diméthylamine-2 $(CH_3O)_2CH-CH_2N(CH_3)_2$.

Eb : 60° sous 27 mm.

Cette amine a été décrite par Willstätter (36).

Iodométhylate F. 126°.

Dosage d'halogène. — Subst. 0,0802 g NO_3Ag N/10 tr. 3 cm³; calc. 2,91 cm³ pour $C_7H_{18}O_2NI$.

3° *Iodure de diéthoxy-1.1 butane-triméthylammonium-3* :

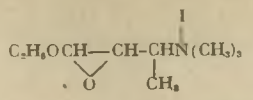
$$(C_2H_5O)_2CH-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{CH}\overset{\displaystyle I}{N}(CH_3)_3$$

Mannich et Horkheimer (37) préparent la base tertiaire en chauffant l'acétal chloré correspondant $(C_2H_5O)_2CH-CH_2-CHCl-CH_3$ avec une solution *alcoolique* de diméthylamine. Ils observent que « la réaction n'est pas facile » et qu' « il faut un grand excès de base et un chauffage prolongé », et ils n'obtiennent qu'un rendement de 50 0/0. Nous avons atteint un rendement de 80 0/0 en chauffant en tube scellé 1 mol. de diéthoxy-1.1 chloro-3-butane (préparé d'après Wohl et Frank) (38) avec 7 mol de diméthylamine en solution *benzénique* à 130° pendant 20 heures.

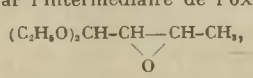
La *diéthoxy-1.1 butane-diméthylamine-3* distille à 81°-82° sous 15 mm.

Son *iodométhylate* fond à 133°.

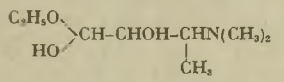
4° *Iodure d'éthoxy-1 époxy-1.2 butane-triméthylammonium-3* :



Au cours de leurs essais de synthèse de la muscarine, Kögl et Veldstra (1) ont préparé l'acétal diméthylique $(CH_3O)_2CH-CHOH-CHN(CH_3)_2$ en traitant la chlorhydrine $(CH_3O)_2CH-CHCl-CHOH-CH_3$ par la diméthylamine en solution méthanolique en présence de INa. Nous avons tenté d'obtenir l'acétal diéthylique correspondant en passant par l'intermédiaire de l'oxyde d'éthylène :

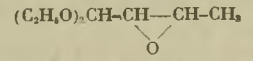


que nous avons chauffé avec une solution benzénique de diméthylamine. Nous avons isolé au cours de cette réaction deux bases différentes, dont l'une en trop petite quantité pour pouvoir préciser sa structure; mais l'autre répond à la constitution suivante, d'après laquelle une molécule d'alcool éthylique a été éliminée entre la fonction acétal et la fonction alcool et remplacée par une molécule d'eau :



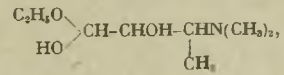
Lorsqu'on la transforme en iodométhylate, elle perd d'ailleurs à son tour cette molécule d'eau, et l'on obtient un hémiacétal avec liaison oxydique, comme il est indiqué ci-dessus. Il est curieux que Kögl et Veldstra n'aient pas observé la formation de substances analogues. Nous nous proposons de préciser ce point dans une étude ultérieure, ne donnant ici que les premiers résultats de notre travail.

Nous sommes partis de 20,5 g d'acétal diéthylique du crotonaldéhyde (préparé selon Wohl et Frank) (38) que nous avons traité par 22 g d'acide perbenzoïque dans les mêmes conditions que nous avons déjà décrites plusieurs fois au cours de ce travail. L'oxydation est assez lente : au bout de 36 heures il reste encore environ 30 0/0 d'acide perbenzoïque libre. Après 3 fractionnements successifs du produit de la réaction, on sépare 2 portions distinctes : la première, qui distille à 43°-45° sous 18 mm ou à 137°-138° sous 760 mm et pèse 7 g, constitue le *diéthoxy-1.1 époxy-2.3 butane :*



La seconde fraction pèse 3 g et distille à 75°-77° sous 18 mm; nous n'avons pas pu préciser sa structure. Elle ne réagit pas avec les amines.

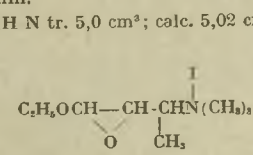
7 g de l'oxyde d'éthylène précédent (Eb : 137°-138°) sont chauffés en tube scellé pendant 6 heures avec 20 g de solution benzénique à 31 0/0 de diméthylamine, à 150° et en présence de quelques gouttes d'eau. Par distillation, on sépare deux bases différentes : la première (5 g), constituant l'*éthoxy-1 butanediol-1.2 diméthylamine-3* :



distille à 76°-78° sous 18 mm.

Titrage. — Subst. 0,890 g ClH N tr. 5,0 cm³; calc. 5,02 cm³ pour $C_8H_{19}O_2N$.

Son *iodométhylate* :



est bien cristallisé et fond à 135°.

Dosage d'halogène : Iode tr. 42,06; calc. 42,14 pour $C_9H_{20}O_2NI$.

La deuxième base, en très petite quantité, bout vers 100° sous 18 mm et donne un iodométhylate fondant à 122°. Nous n'avons pu déterminer sa constitution;

5° *Iodure de diéthoxy-1.1 phényl-3 propane-triméthylammonium-3 :*

$$(C_2H_5O)_2CH-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle I}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{CH}}N(CH_3)_3$$

Nous avons pu constater, au cours d'un autre travail (non encore publié), que l'aldéhyde cinnamique, contrairement à l'acroléine et au crotonaldéhyde, ne fixe pas les éléments de l'acide chlorhydrique en solution éthérée à froid. Par contre, en solution alcoolique (de même qu'en solution glycolique, comme nous l'avons vu plus haut), il réagit de la même façon que les aldéhydes éthyléniques aliphatiques en donnant l'acétal du phényl-3 chloro-3 propanal ou *diéthoxy-1.1 phényl-3 chloro-3 propane* $(C_2H_5O)_2CH-CH_2-CHCl-C_6H_5$, ce qui n'avait encore jamais été signalé à notre connaissance. Cet acétal chloré est, il est vrai, indistillable sans décomposition, mais il est assez stable pour pouvoir servir de matière première pour des synthèses et en particulier pour réagir avec la diméthylamine en se transformant en *diéthoxy-1.1-phényl-3 propane-diméthylamine-3 :*

$$(C_2H_5O)_2CH-CH_2-\underset{\underset{\displaystyle C_6H_5}{|}}{CH}N(CH_3)_2$$

Voici la description de ces réactions :

On sature 25 cm³ d'alcool absolu, refroidi à 0°, par de l'acide chlorhydrique gazeux anhydre. Tout en maintenant dans un mélange réfrigérant, on ajoute goutte à goutte, en agitant vivement, 20 g d'aldéhyde cinnamique, de façon à demeurer entre — 5° et 0°. Après 1/2 heure de repos à 0°, on verse dans une ampoule à décantation et on décante la couche inférieure à mesure qu'elle se rassemble. On neutralise aussitôt par du CO_3Ca en ajoutant d'abord un peu d'alcool, puis de l'eau, avec précaution. Il se sépare une huile que l'on extrait à l'éther. La solution éthérée, préalablement séchée sur CO_3K_2 est évaporée dans le vide, en évitant toute élévation de température. Il reste comme résidu 23 g d'une huile jaune clair qui se décompose à la distillation, même sous 3 mm, et qui est constituée par l'acétal du phénylchloropropanal presque pur.

22 g de ce produit, fraîchement préparé, sont traités par 70 g de solution benzénique de diméthylamine à 31 0/0 à 110° pendant 15 heures. On isole à la manière habituelle, par passage en milieu acétique, 13 g de la base tertiaire, distillant à 142° sous 18 mm.

Titrage. — Subst. 0,7796 g CH_3-COOH N tr. 3,1 cm³; calc. 3,10 cm³ pour $C_{15}H_{25}O_2N$.

L'*iodométhylate* se dépose dans l'alcool absolu en beaux cristaux fondant à 167° et se décomposant vers 169° en se transformant en une résine solide.

(1) F. Kögl, H. Duisberg et H. Erxleben, *Liebigs Ann.*, 1931, **489**, 156; F. Kögl et H. Veldstra, *Liebigs Ann.*, 1942, **552**, 1. — (2) E. Fourneau, D. Bovet, F. Bovet et G. Montézin. *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1944, **26**, 134, 1945, **26**, 516. — (3) M. Kühn, *J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 103. — (4) M. Senkus, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2635. — (5) T. Persin et G. Willfang, *Ber.*, 1937, **70**, 2167; G. Willfang, *Ber.*, 1941, **74**, 145. — (6) E. J. Salmi *ger.*, 1938, **71**, 1803; E. J. Salmi et V. Rannikko, *Ber.*, 1939, **72**, 600. — (7) A. Dupire, *C. R.*, 1942, **214**, 359. — (8) A. Verley, *Bull. Soc. Chim.*, 1899 (3), **21**, 276. — (9) J. A. Nieuwland, R. R. Vogt et W. L. Foohey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1018. — (10) H. Hibbert et H. S. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **45**, 745. — (11) E. Fischer et E. Pfähler, *Ber.*, 1920, **53**, 1608. — (12) L. Smith et J. Lindberg, *Ber.*, 1931, **64**, 505. — (13) A. A. Petrow, *J. Chim. génér.* (russe), 1940, **10** (72), 981 (*Chem. Zentr.*, 1941, **I**, 764). — (14) K. Freudenberg et H. Hess, *Liebigs Ann.*, 1926, **448**, 127. — (15) W. Gerhardt, *D. R. P.*, 253.083 (*Friedlander*, t., **11**, 1141). — (16) H. Beaufour, *Bull. Soc. Chim.*, 1913 (4), **13**, 349 et 354. — (17) E. Cherbuliez, F. Neumeier et H. Lozeron, *Helv. Chim. Acta*. 1931, **14**, 186. — (18) E. Bamberger et W. Lodter, *Liebigs Ann.*, 1895, **288**, 81. — (19) B. Helferich et E. Besler, *Ber.*, 1924, **57**, 1278. — (20) G. Darzens, *C. R.*, 1911, **152**, 1316. — (21) G. Braun, *Synthèses organiques*, p. 75. — (22) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 1901 (3), **25**, 580; *C. R.*, 1901, **132**, 970. — (23) E. G. Hallonquist et H. Hibbert, *Canad. J. Research.*, 1933, **8**, 129 (*Chem. Zentr.*, 1933, **II**, 101). — (24) H. S. Hill et L. M. Pidgeon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2723. — (25) H. Hibbert et E. Hallonquist, *Canad. J. Research*, 1931, **5**, 428 (*Chem. Zentr.*, 1932, **I**, 2021). — (26) R. Paul, *Ann. Chim.*, 1932 (10), **18**, 362. — (27) H. Hibbert, E. O. Houghton et K. A. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 611. — (28) *I. G. Farbenindustrie* (R. Leopold et A. Michael), D. R. P. 434.989 (*Friedlander*, **15**, 1715). — (29) *I. G. Farbenindustrie*. B. F. 682.717 (*Chem. Zentr.*, 1930, **II**, 3089). — (30) J. Berlinerrlau, *Ber.*, 1884, **17**, 1141. — (31) H. Lochert, *Bull. Soc. Chim.*, 1890 (3), **3**, 858. — (32) R. Voet, *Bull. Soc. Chim.*, 1929 (4), **45**, 1017. — (33) V. Brabant, *Arch. intern. Pharmacod.*, 1920, **25**, 295. — (34) E. Fischer, *Ber.*, 1893, **26**, 468. — (35) R. Stoermer et F. Prall, *Ber*, 1897, **30**, 1513. — (36) R. Willstätter, *Ber.*, 1902, **35**, 602. — (37) C. Mannich et P. Horkheimer, *Arch. Pharmaz.*, 1926, **264**, 176. — (38) A. Wohl et F. Frank, *Ber.*, 1902, **35**, 1906. — (39) E. Fourneau et D. Bovet, *C. R. Soc. Biol.*, 1944, **138**, 469.

412-421

(Institut Pasteur. — Laboratoire de chimie thérapeutique).

N° 108. — Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle. Note réponse à MM. FLUCHAIRE et CHAMBRET; par M. Marcel PATY (21.2.45.)

Dans un premier mémoire au sujet de l'hydrogénation du cyanure de benzyle (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 189), MM. Fluchaire et Chambret mettaient en doute les résultats que j'avais signalés précédemment (*Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1276 et 1940, **7**, 55; *Thèse Paris*, 1940, p. 63); ils avaient trouvé surprenant que le choix de conditions aussi simples que celles que j'avais employées (nickel de Raney, température et pression ordinaires) m'aient permis d'obtenir une transformation quantitative du cyanure de benzyle en β-phényléthylamine, et leurs essais n'avaient pas abouti à un rendement supérieur à 65 0/0 de la théorie en amine primaire.

Ayant étudié de nouveau cette réaction, j'avais obtenu des résultats confirmant ceux que j'avais déjà publiés quatre ans auparavant, et, dans une première note-réponse (*Bull. Soc. Chim.*, 1942, **9**, 745) j'avais essayé de montrer comment notre désaccord n'était qu'apparent, et que, en réalisant l'hydrogénation du cyanure de benzyle suffisamment vite, on obtenait l'amine primaire avec des rendements supérieurs à 90 0/0, à condition de déterminer ceux-ci, non sur l'amine primaire elle-même, mais sur son chlorhydrate, beaucoup plus stable.

Dans un deuxième mémoire (*Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 22), MM. Fluchaire et Chambret ont voulu que le désaccord subsiste; pour cela, ils tirent des conclusions catégoriques de dosages, faits certainement avec beaucoup de soin, mais qui présentent entre résultats trouvés et calculés des écarts dont certains sont supérieurs à 6 0/0 et atteignent même 9 0/0.

Je m'en voudrais de prolonger plus longtemps cette polémique; mais je veux aujourd'hui remercier MM. Fluchaire et Chambret de répondre eux-mêmes à leurs objections primitives.

En effet, dans le paragraphe B de la partie expérimentale de leur dernier mémoire intitulé « Hydrogénation en milieu alcalin », ils reconnaissent avoir obtenu un rendement en β-phényléthylamine supérieur à 90 0/0, par hydrogénation du cyanure de benzyle en présence de nickel de Raney et d'une très faible quantité de soude (environ 2 0/0 par rapport au cyanure de benzyle) : le rendement en amine primaire directement distillée est de 92,5 0/0; le rendement en chlorhydrate de base primaire atteint 95.5 0/0.

MM. Fluchaire et Chambret constatent donc que, *dans des conditions très simples, on obtient une transformation pratiquement quantitative du cyanure de benzyle en β-phényléthylamine, et que pour avoir une valeur exacte du rendement, celui-ci doit être déterminé sur le chlorhydrate.*

C'est exactement ce que j'avais déjà dit; mais je regrette que mes contradicteurs apparents n'aient pas fait ressortir davantage cet accord dans leur second mémoire

Par contre, dans celui-ci, je note un paragraphe où les auteurs sont en contradiction non seulement avec mes propres résultats, mais aussi avec ceux obtenus par d'autres chimistes :

« *La vitesse d'hydrogénation a peu d'influence sur le rendement. Le mode de préparation du catalyseur peut en avoir beaucoup si le lavage à l'eau est insuffisant et n'élimine pas toute la soude* », disent-ils.

Que MM. Fluchaire et Chambret se reportent donc sur ce point à l'ouvrage de Homer Adkins (*Reactions of Hydrogen with organic compounds over copper-chromium oxide and nickel catalysts*, p. 54) et ils pourront y lire que :

« *Apparemment, la meilleure méthode pour réduire au minimum la formation d'amines secondaires en présence de nickel, est de réaliser l'hydrogénation aussi rapidement que possible*, etc. ».

Quant au rôle de la soude, dont ils ne précisent pas le sens dans la partie théorique de leur mémoire, il ne peut s'expliquer que par un accroissement de la vitesse d'hydrogénation, accroissement signalé par MM. Delépine et Horeau (*Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 31), dans le cas des aldéhydes et des cétones, et par moi-même dans le cas du nitrile bromo-5 méthoxy-2 phénylacétique (*Thèse Paris*, 1940. p. 71). Une étude systématique du rôle activeur de la soude et de la potasse vis-à-vis du nickel de Raney est d'ailleurs actuellement en cours, et les résultats obtenus d'ores et déjà confirment pleinement cette assertion.

N° 109. — Contribution à l'étude de la migration allylique chez les phénols;

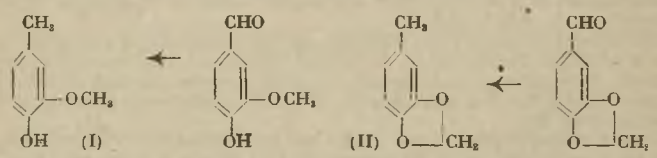
par BUU-HOI, HIONG-KI-WEI et René ROYER (1.3.45.)

Dans ce travail, les auteurs décrivent la synthèse d'une série de phénols ortho-allylés, au moyen de la méthode de Claisen. Cette étude a pour but de rechercher l'influence de différents radicaux sur la facilité de la transposition des éthers allyliques en phénols, et éventuellement, de déceler un empêchement stérique. Il est montré que, contrairement à ce qui se passe dans la plupart des autres réactions, la réaction de Claisen ne semble pas être soumise à cette dernière restriction. Accessoirement, une méthode simple et commode de préparation du créosol est indiquée. Enfin, la structure non-benzénique de l'hétérocycle du carbostyrile est démontrée une fois de plus.

On sait, depuis les travaux de Claisen (1), que les éthers allyliques des phénols $R-O-CH_2-CH = CH_2$ (et les dérivés analogues correspondant à des alcools homologues de l'alcool allylique) se transposent, lorsqu'on les chauffe, en ortho-allylphénols (lorsque les positions ortho sont libres, naturellement). Claisen a étudié cette curieuse transposition sur un grand nombre de phénols, sub titués par les radicaux les plus variés (alcoyles, halogènes, $-CHO$, $-NO_2$, $-HN_2$, etc.). Dans tous les cas cités par ce savant, la transposition s'est effectuée d'une manière extrêmement aisée, la plupart du temps par simple chauffage à une température convenable. Aussi, Claisen a-t-il déduit de ses expériences que la plus ou moins grande facilité avec laquelle l'isomérisation se produit dépend de la température plus ou moins élevée à laquelle l'éther allylique distille; autrement dit, il admet implicitement que les éthers allyliques bouillant le plus haut sont aussi ceux qui se transposeront le plus aisément (compte tenu évidemment de la « nature chimique » de ces éthers).

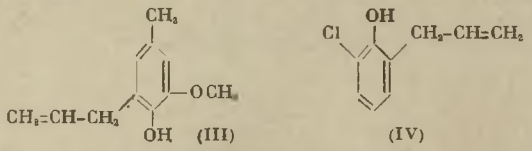
Depuis ces premières études, dues à Claisen, un grand nombre d'autres travaux (2) ont été consacrés à la question de la migration allylique, particulièrement par Lauer, Hurd et ses collaborateurs. Il n'en est donc que plus surprenant de constater qu'aucun auteur n'a envisagé, à notre connaissance, la possibilité pour des radicaux placés soit près de la fonction phénol, soit au voisinage de l'endroit où le groupement allyle doit venir se fixer, d'exercer une influence sur le phénomène, influence du type, par exemple, de l'encombrement stérique. Au cours de recherches ayant un tout autre but, nous avons été amenés à regarder cette question, et à effectuer la migration allylique sur quelques phénols qui n'avaient pas encore été soumis à cette étude.

Il s'est agi tout d'abord du créosol (I) (ou éther monométhylique de l'homopyro-



catéchine). Cette matière première était considérée jusqu'ici comme étant d'obtention assez difficile : on l'extrayait surtout du goudron de bois. Schepss (3) l'a préparé par réduction électrolytique de la vanilline, et Wolff (4), par action de l'hydrazone ou de la semicarbazone de ce dernier corps sur l'éthylate de sodium. Nous avons trouvé qu'on pouvait obtenir très simplement (I) en réduisant la vanilline selon la méthode de Clemmensen. Le rendement de l'opération est modéré, mais on peut opérer sur de grandes quantités de vanilline. Un essai de réduction analogue du pipéronal a échoué : nous n'avons obtenu que des quantités infimes de l'éther méthylénique de l'homopyrocatéchine (II), le reste étant des produits de polymérisation et de rupture de la liaison acétalique.

Quoi qu'il en soit, l'éther allylique du créosol se transpose avec la plus grande facilité en homo-ortho-eugénol (III), déjà vers 200°. Ce dernier produit est doué

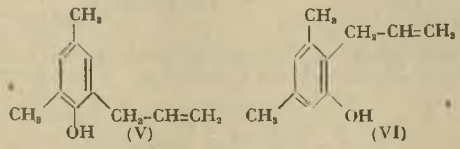


d'une odeur intense et tenace d'œillet, et doit nous servir pour d'autres expériences.

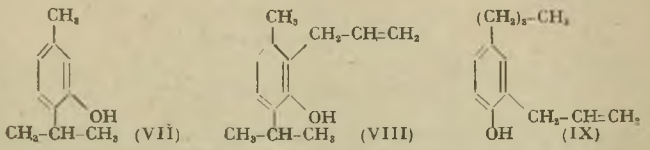
Claisen a étudié la transposition de l'éther allylique du para-chlorophénol : nous en avons fait de même avec celui de l'ortho-chlorophénol; la transposition

dans ce cas, encore, est extrêmement facile et conduit au 2-chloro-6-allyl-phénol (IV) substance douée de propriétés antiseptiques, et d'une odeur extrêmement prononcée.

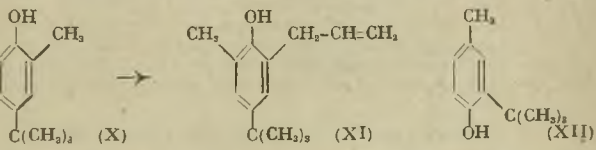
A notre connaissance, les xylénols n'ont pas encore été étudiés du point de vue de la migration allylique sauf pour les xylénol 1.4.3 et 1.5.6 : nous avons donc expérimenté sur 2 représentants : le xylénol 1.3.4 et le xylénol 1.3.5. Les éthers allyliques de ces 2 corps ont fourni, avec une égale facilité, semble-t-il, les phénols allylés correspondants. Dans le premier cas, on obtient le 2.5-diméthyl-6-allyl-phénol (V); dans le second, c'est le 2.4-diméthyl-6-allyl-phénol (V); enfin, dans le



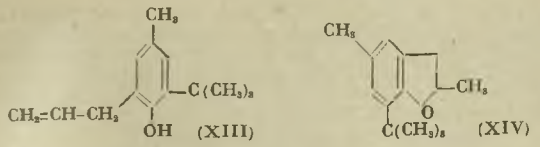
3e cas, il s'agit du 2-allyl-3.5-diméthyl-phénol (VI). Que le phénol encombré (VI) puisse prendre naissance avec autant d'aisance, semble-t-il, que son isomère non encombré (VI), cela montre que la migration allylique a l'air de se soucier assez peu de l'empêchement stérique, probablement à cause de la température élevée à laquelle la réaction se passe. En outre, conformément aux idées de Claisen, les xylénols sont nettement plus favorables que les crésols à cette migration, les points d'ébullition de leurs éthers allyliques étant plus élevés. Il en est de même pour le thymol (VII), dont l'éther se transpose également avec aisance en 3-méthyl-2-



allyl-6-isopropyl-phénol (VIII). Ce dernier corps est encore relativement facile à dissoudre dans les solutions alcalines, ainsi que le 2-allyl-4-*n*-butyl-phénol (IX) (obtenu avec des rendements encore meilleurs à partir du para-*n*-butyl-phénol), ou encore le 2-méthyl-4-tertiobutyl-6-allyl-phénol (XI), obtenu en partant du 2-méthyl-4-tertiobutyl-phénol (X). Mais lorsque l'on chauffe l'éther allylique



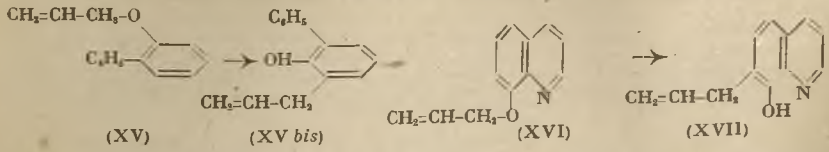
du tertiobutyl-paracrésol (XII), on aboutit, avec d'excellents rendements, d'ailleurs, à une substance presque totalement insoluble dans les solutions alcalines, même dans la liqueur de Claisen (potasse méthylique concentrée), et ne donnant qu'une faible coloration avec le chlorure ferrique en milieu alcoolique. La question devenait alors de savoir si l'on n'avait pas plutôt affaire là à la 2.4-diméthyl-6-tertiobutyl-coumarane (XIV) (car il est bien connu depuis Claisen que de telles



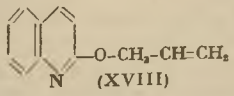
coumaranes peuvent prendre naissance en faibles proportions au cours de la migration allylique), qu'au produit normal d'isomérisation qui est le 4-méthyl-6-allyl-2-tertiobutyl-phénol (XIII). La question a été résolue par l'examen de l'indice de réfraction, qui est extrêmement voisine de celle de l'isomère (XI). Il ne peut donc s'agir que du corps (XIII), une coumarane (XIV) aurait eu des propriétés optiques tout à fait différentes : nous avons donc affaire ici à un beau type de « cryptophénol ».

Pour terminer cette étude, nous avons examiné quelques cas de migration

allylique dans la série des hydroxyquinoléines. Alors que l'éther allylique de la 8-hydroxy-quinoléine (XVI) est susceptible de se transposer en 7-allyl-8-hydroxy-



quinoléine (XVII) (corps déjà signalé brièvement dans un brevet allemand (5), l'éther O-allylique du carbostyrile (XVIII) est incapable de subir la migration.



Ceci montre de façon particulièrement claire la différence de nature des 2 noyaux dans la quinoléine : l'hétérocycle du carbostyrile ne présente pas le caractère aromatique, qui, selon Claisen, conditionne la possibilité de la migration allylique.

Enfin, nous avons étudié l'ortho-oxydiphényle, dont l'éther allylique (XV) a été aisément transformé en 2.hydroxy-3.allyl-diphényle (XV *bis*).

Partie expérimentale.

1° *Préparation du créosol :*

40 g de vanilline ont été chauffés avec 100 g de zinc amalgamé et 250 cm³ d'un mélange à parties égales d'acide acétique et de ClH concentré au reflux. Au début, la réaction est violente, et peut conduire, si on ne la modérait, à une résinification importante (probablement par déméthylation). On chauffe ainsi pendant 48 heures en ajoutant par 2 fois quelque peu d'acide chlorhydrique. On verse dans l'eau, épuise au benzène le produit de la réaction, et traite comme d'ordinaire. A la distillation, on obtient 20 g d'un liquide incolore, odorant, E_{760} : 221°-222°, se solidifiant à la glacière : c'est le créosol cherché, qui brunit assez rapidement à l'air. Lorsque l'on essaie de pratiquer la même réduction sur le pipéronal, on observe une résinification presque totale, et on n'isole que des quantités infinies de l'acétal méthylénique de l'homopyrocatéchine cherché : E_{760} : 198°-200°. Le reste passe vers 240-270°° sous 40 mm et constitue une huile brune odorante.

2° *Préparation de l'homo-ortho-eugénol* (III) :

L'éther allylique du créosol a été obtenu avec des rendements presque quantitatifs en chauffant au reflux pendant quelques minutes une solution de 6 g de potasse dans 100 cm³ d'alcool avec 13 g de créosol et 15 g (léger excès) de bromure d'allyle. On distille l'alcool sous vide, traite le résidu par de l'eau, et épuise à l'éther. Le produit cherché $C_{11}H_{14}O_2$ constitue un liquide mobile, jaune très pâle, très odorant (odeur intermédiaire entre celle du géranium et de la girofle), distillant à 143° sous 30 mm.

La migration allylique s'effectue en chauffant ce corps à 200° pendant 1 heure dans une atmosphère de gaz d'éclairage; dans ces conditions, on obtient à la distillation un rendement très élevé en *bromo-ortho-eugénol* pur, liquide sensiblement incolore, plus visqueux que le précédent, distillant à 142° sous 16 mm. L'odeur est intermédiaire entre celle de l'œillet et de la girofle; le chlorure ferrique donne une coloration vert foncé. L'indice de réfraction est $n^{\,\cdot\cdot\cdot\,3} = 1{,}5400$.

$C_{11}H_{14}O_2$ (178) : trouvé C 72,86 H 8,11
calculé C 73,03 H 7,86

3° *Préparation du 2-chloro-6-allyl-phénol* (IV) :

L'éther allylique de l'ortho-chlorophénol s'obtient comme pour l'éther précédent (6 g de potasse, 70 cm³ d'alcool, 10 g de chlorophénol et 11 g de bromure d'allyle). La réaction est vive et se termine presque instantanément. On obtient un liquide fluide, sensiblement incolore, d'odeur très prononcée, distillant à 108°-110° sous 12 mm.

Ce corps, chauffé une demi-heure à l'ébullition vive, se transforme en *2-chloro-6-allyl-phénol*, liquide de couleur ambrée, très odorant, bouillant à 114° sous 10 mm, $n^{11°,3}$ = 1,5565. Le chlorure ferrique donne une intense coloration verte; le produit est facilement soluble dans la soude.

C_9H_9OCl (168,5) : trouvé Cl 20,6
calculé Cl 21,07

4° *2.5-diméthyl-6-allyl-phénol :*

Ce phénol a déjà été préparé par Claisen et Tœtze; son indice est : $n^{11°,3}$ = 1,5410; il donne une coloration vert olive avec le chlorure ferrique.

5° *6-Allyl-2.4-diméthyl-phénol* (V) :

L'éther allylique du xylénol-1.3.4 (mêmes proportions d'ingrédients que ci-dessus) est un liquide mobile, incolore, bouillant à 112° sous 15 mm. La transposition engendre le *6-allyl-2.3-diméthyl-phénol*, liquide de couleur ambrée, assez peu odorant, E_{10} : 120°, $n^{11°,3}$ = 1,5392, et donnant la même coloration avec Cl_3Fe que ci-dessus. Facilement soluble dans les alcalis aqueux.

$C_{11}H_{14}O$ (162) : trouvé C 81,64 H 8,92
calculé C 81,48 H 8,64

6° *2-Allyl-3.5-diméthyl-phénol* (VI) :

L'éther allylique du xylénol-1.3.5 n'a pas été obtenu en quantités suffisantes pour être isolé à l'état pur. Toutefois, il se transpose exactement comme ses 2 isomères mentionnés plus haut, par quelques minutes d'ébullition au reflux. Le *2-allyl-3.5-diméthyl-phénol* obtenu est un liquide ambré E_{760} : 238°-240°, $n^{\ °,3}$ = 1,5400, bien soluble dans la soude aqueuse et colorant le perchlorure de fer en vert. Remarquer l'invariance pratique de l'indice vis-à-vis de l'isomérie sur le noyau.

$C_{11}H_{14}O$ (162) : trouvé C 81,[illegible]8 H 8,68
calculé C 81,48 H 8,64

7° *Migration allylique chez le thymol :*

L'éther allylique du thymol a été aisément préparé comme d'ordinaire, à partir de 13 g de thymol. 6 g de potasse, 11 g de bromure d'allyle et 75 cm³ d'alcool. C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur assez prononcée, aromatique, bouillant à 128° sous 18 mm ou 124° sous 16 mm. La transposition a lieu assez aisément par ébullition au reflux pendant 2 heures. *L'o-allyl-thymol* (VIII) est un liquide incolore, d'odeur pénétrante, distillant à 138°-140° sous 12 mm, et d'indice n = 1,5273. La coloration avec le chlorure ferrique est verte, et la solubilité dans le liquide de Claisen est satisfaisante.

$C_{13}H_{18}O$ (190) : trouvé C 82,28 H 9,71
calculé C 82,10 H 9,47

8° *2-Allyl-4-n-butyl-phénol* (IX) :

Le *p*-butyl-phénol dont nous nous sommes servi a été préparé en réduisant le *p*-butyryl-phénol selon Clemmensen. Ce butyrylphénol a été obtenu lui-même en faisant agir l'acide butyrique normal sur le phénol en présence de chlorure de zinc selon Goldzweig et Kaiser (6).

L'éther allylique du p.n-*butyl-phénol* (préparé à partir de 12 g de butylphénol, 5 g de potasse, 75 cm³ d'alcool et 10 g de bromure d'allyle) est un liquide incolore, mobile, d'odeur assez faible, distillant à 138°-139° sous 10 mm. Il se transpose assez rapidement à l'ébullition en *2-allyl-4-n-butyl-phénol*, conformément aux remarques de Claisen énoncées plus haut. Ce phénol est un liquide ambré, assez peu odorant, distillant à 150° sous 12 mm, d'indice $n^{11°,3}$ = 1,5265, et colorant le perchlorure de fer également en vert.

$C_{13}H_{18}O$ (190) : trouvé C 81,88 H 9,66
calculé C 82,10 H 9,47

9° *2-Méthyl-4-tertiobutyl-6-allyl-phénol* (XI) :

L'éther allylique du tertiobutyl-orthocrésol a été obtenu en partant de 12 g du phénol. 10 g de bromure d'allyle, 5 g de potasse et 75 cm³ d'alcool. Il a été obtenu 12 g d'un liquide incolore bouillant à 130° sous 15 mm ou 125° sous 10 mm, sans grande odeur. La transposition est facile à réaliser à l'ébullition, et donne le *2-méthyl-4-tertiobutyl-6-allyl-phénol* sous la forme d'un liquide très faiblement jaunâtre, assez fluide, d'odeur aromatique assez voisine de celle du tertiobutylcrésol de départ. Il bout à 145°-146° sous 13 mm, et se dissout dans la potasse aqueuse concentrée; avec Cl_3Fe, on a une coloration verte; l'indice est de $n_{14°,3} = 1,5256$.

$C_{14}H_{20}O$ (204) : trouvé C 81,88 H 10,11
calculé C 82,15 H 9,80

10° *4-Méthyl-2-tertiobutyl-6-allyl-phénol* (XIII) :

L'éther allylique du tertiobutyl-paracrésol préparé comme ci-dessus, est un liquide incolore, assez odorant, bouillant à 133° sous 10 mm. La transposition se fait rapidement. Chose surprenante, le produit obtenu bout plus bas que l'éther allylique du tertiobutyl-paracrésol. C'est une huile incolore, fluide, d'odeur analogue à celle du phénol de départ, bouillant à 124°-125° sous 10 mm, d'indice $n^{14°,5} = 1,5231$, et donnant une coloration verte avec le chlorure ferrique. La liqueur de Claisen n'arrive à en dissoudre que des quantités infimes.

$C_{14}H_{20}O$ (204) : trouvé C 81,91 H 10,10
calculé C 82,15 H 9,80

11° *2-Hydroxy-3-allyl-diphényle* (XV *bis*) :

L'éther allylique de l'*o*-oxydiphényle (obtenu en chauffant ensemble 9 g d'*o*-oxydiphényle, 3 g de HOK dans 50 cm³ d'alcool, et 8 g de bromure d'allyle) bout à 132-133° sous 1 mm,9 (huile incolore, fluide, à odeur d'œillet). Le produit de transposition (15 minutes de reflux) est un liquide incolore, $E_{1,8} = 147$-$148°$, sans odeur notable, brunissant à l'air, peu soluble dans les alcalis.

$C_{15}H_{14}O$ (210) : trouvé C 85,5 H 6,8
calculé C 85,7 H 6,66

12° *Préparation de la 7-allyl-8-hydroxy-quinoléine :*

Le brevet allemand dont il a été question plus haut ne mentionne aucun détail en ce qui concerne l'éther allylique de la 8-hydroxy-quinoléine. Voici quelques indications à son sujet : on le prépare comme d'ordinaire, en partant de 15 g d'orthoxyquinoléine, de 6 g de potasse dans 100 cm³ d'alcool et de 13 g de bromure d'allyle. Le produit obtenu est une huile jaune pâle, très visqueuse, distillant à 148°-150° sous 1 mm environ.

$C_{12}H_{11}ON$ (185) : trouvé N 7,25
calculé N 7,05 (Kjeldahl).

Ce composé donne un *picrate* se séparant de l'alcool (dans lequel il est peu soluble) sous forme de belles aiguilles feutrées jaune vif, solubles dans le benzène, et se décomposant à 138°-140°.

La transposition de Claisen s'opère au mieux sous vide à 200° pendant quelques heures dans une atmosphère de gaz inerte. Malgré ces précautions, le rendement est assez mauvais en 7-allyl-8-hydroxy-quinoléine, fondant vers 42°-43°, et bouillant à 185°-190° sous 12 mm. Le *picrate* de ce corps constitue de très fines aiguilles prismatiques jaunes clair, très peu solubles dans l'alcool, même à chaud, et fondant vers 168°-170° avec décomposition.

12° *Ether allylique du carbostyrile* (XVIII) :

Ce corps a été préparé comme d'ordinaire. Il se présente sous la forme d'une huile visqueuse, jaunâtre, d'odeur pénétrante, insoluble dans la soude aqueuse (ce qui montre que l'oxygène est bloqué), distillant vers 210°-220° sous 12 mm.

$C_{12}H_{11}ON$ (185) : trouvé N 7,28
calculé N 7,05

Le *picrate* constitue de beaux cristaux rectangulaires durs et brillants, jaunes, assez peu solubles dans l'alcool à froid, et fondant avec décomposition vers 133°-135°.

L'éther allylique (XVIII) n'a pu être transposé en C-allyl-carbostyrile par la chaleur (7) : on ne récupère à la distillation, outre le produit non altéré, que du carbostyrile (provenant sans doute d'une saponification) (8).

(1) L. Claisen et collab., *Annalen*, 1913, **401**, 21; 1919, **418**, 69; 1925, **442**, 210. — (2) *J. Amer. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1700, 3356; 1931, **53**, 1068, 1917; 1932, **54**, 1648; 1936, **58**, 1392. — (3) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1913, **46**, 2571. — (4) *Annalen*, 1913, **394**, 100. — (5) *Chem. Centralbl.*, 1926, **11**, 2223 (D. R. P. 433.182, classe 129). — (6) *J. für prakt. Chem.* [2], t. **43**, 86. — (7) Pour la structure du carbostyrile, voir : W. Huckel, *Theoretische Grundlagen der organischen Chemie*(Leipzig, 1940), p. 219. — (8) Tschitschibabin et Jeletsky, *Ber.*, **57**, 1158) ont déjà eu en main le corps (XVIII), mais ils lui ont donné la structure d'une N-allyl-γ-quinolone, ce qui est invraisemblable, étant donné le point d'ébullition relativement bas observé (— 326-329°).

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

N° 110. — Microdosage colorimétrique spécifique du formol; son application au dosage du glycérol, de l'éthylène- et du propylène-glycol; par P. DESNUELLE et M. NAUDET (12.3.45).

Il est donné une méthode de dosage colorimétrique spécifique du formol basée sur la réaction colorée indiquée par Schryver, obtenue en acidifiant un mélange de cet aldéhyde, de phénylhydrazine et de ferricyanure de potassium. Cette technique, comme celle mise au point par Fromageot et Heitz pour le dosage colorimétrique de l'acétaldéhyde, est applicable à des milieux contenant des iodates et des periodates. Ces deux méthodes permettent donc de doser, d'une manière particulièrement simple et rapide, les α-glycols et les α-amino-alcools donnant naissance à ces aldéhydes par oxydation periodique. Une première application en est faite au dosage du glycérol, de l'éthylène- et du propylène-glycol soit seule soit en mélange.

La détermination quantitative du formol en présence d'autres aldéhydes — l'éthanal en particulier — a pris un intérêt croissant depuis que l'on cherche à doser les α-glycols et les α-amino-alcools en les soumettant à l'action de l'acide periodique ou des periodates alcalins. Il est maintenant bien connu en effet qu'une chaîne hydrocarbonée portant, en α l'une de l'autre, soit deux fonctions alcool, soit une fonction alcool et une fonction amine, est coupée par les periodates entre ces deux fonctions; cette scission oxydante, rapide et quantitative, donne naissance à deux aldéhydes selon le schéma général suivant :

$$\underset{\underset{OH}{|}}{R\text{-}CH}\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}R' + IO_4Na = R\text{-}CHO + R'\text{-}CHO + H_2O + IO_3Na$$

$$\underset{\underset{OH}{|}}{R\text{-}CH}\text{-}\underset{\underset{NH_2}{|}}{CH}\text{-}R' + IO_4Na = R\text{-}CHO + R'\text{-}CHO + NH_3 + IO_3Na$$

Remarquons, à cet égard, que certaines de ces substances donnent naissance, dans ces conditions, à du formol et de l'éthanal; leur détermination quantitative devient dès lors possible si l'on sait doser spécifiquement ces aldéhydes.

C'est ainsi que Shinn et Nicolet (1) ont dosé la sérine et la thréonine dans les hydrolysats protéiques et que Hoepe et Traedwell (2) ont déterminé la teneur d'un mélange de glycérol, d'éthylène- et de propylène-glycol en chacun de ses constituants. Mais il est à noter cependant que le point délicat des techniques proposées réside justement dans l'estimation correcte des deux aldéhydes en mélange. Les auteurs précédents ont cherché à résoudre le problème de deux façons différentes :

Shinn et Nicolet entraînent l'acétaldéhyde dans une solution de bisulfite de sodium par un courant de CO_2, après avoir diminué la volatilité du formol par addition préalable d'une amine au milieu; ils dosent ensuite iodométriquement l'acétylaldéhyde entraîné. Quant au formol, ils le précipitent par le dimédon selon la technique de Vorländer (3). Si l'on admet que la séparation des deux aldéhydes s'effectue de façon correcte par cette technique, il n'en reste pas moins que la méthode est longue car la précipitation du formol n'est complète qu'au bout de 72 heures.

Hoepe et Treadwell, d'autre part, dosent tout d'abord l'aldéhyde « total » par le sulfite

de sodium. Puis, admettant d'après Romijn (4) que seul le formol donne une cyanhydrine au contact de cyanure de sodium, ils ajoutent de ce sel au milieu, en précipitent l'excès par une quantité connue de nitrate d'argent et dosent enfin l'excès d'ions argent par le sulfocyanure d'ammonium. Cependant, le periodate alcalin qui n'a pas réagi et l'iodate provenant de sa réduction partielle donnant des sels d'argent insolubles, l'on est conduit à faire un témoin sans cyanure que l'on déduit de l'essai réel. Cette technique, qui semble simple et rapide, présente toutefois le grave défaut de n'être pas spécifique, tout au moins pour l'éthanal, dès que le milieu contient d'autres aldéhydes que ceux que l'on se propose de doser.

Il semble donc que l'établissement d'une méthode de dosage du formol et de l'acétaldéhyde, qui soit rapide, spécifique et applicable directement aux milieux contenant des periodates et des iodates, soit susceptible de rendre de nombreux services.

Signalons ici que Fromageot et Heitz (5) ainsi que l'un de nous (6) ont déjà indiqué une méthode colorimétrique permettant de doser spécifiquement l'éthanal en présence d'autres aldéhydes.

Au cours du présent travail, nous nous sommes attachés à mettre au point une nouvelle méthode de dosage colorimétrique spécifique du formol et à déterminer si la méthode de Fromageot et Heitz est applicable en présence de periodate et d'iodate. Nous avons, d'autre part, à titre d'exemple, appliqué ces deux techniques au dosage du glycérol, de l'éthylène-et du propylène-glycol soit seuls soit en mélange

Partie expérimentale.

I. — *Microdosage colorimétrique du formol.*

Parmi les réactions colorées du formol, celle indiquée par Schryver (7), obtenue quand on acidifie fortement un mélange de l'aldéhyde, de phénylhydrazine et de ferricyanure de potassium, semble posséder une grande spécificité. D'après cet auteur, en effet, la réaction n'est positive, en dehors du formol, qu'avec le furfurol. Cette spécificité n'est d'ailleurs pas surprenante car le formol ne se comporte pas, vis-à-vis de la phénylhydrazine, comme ses homologues supérieurs (8). On effectue la réaction en général de la manière suivante : A 10 cm³ de solution de formol on ajoute 2 cm³ de chlorhydrate de phénylhydrazine à 1 0/0 puis 1 cm³ de ferricyanure de potassium à 5 0/0. L'addition de 5 cm³ d'ClH concentré au mélange fait alors apparaître une intense coloration rouge. Nous avons cependant remarqué que si l'on applique cette technique à des solutions diluées de formol, la coloration se développe mal et la solution finale est trouble. Avant de songer à transformer cette réaction colorée en dosage, il fallait donc tout d'abord la modifier.

Voulant, d'autre part, appliquer cette technique à des milieux d'oxydation periodique, il était nécessaire d'étudier l'influence sur le développement de la coloration, des ions periodate et iodate. Il s'est révélé à cet égard que si les iodates sont pratiquement inactifs, les periodates, par contre, renforcent considérablement la coloration même à des doses relativement faibles. Nous avons donc cherché à diminuer autant que possible la concentration de ces ions en formant, après oxydation, le periodate de potassium peu soluble (0,3 0/0 à 0°). Dans ces conditions, la coloration n'est plus sensible aux traces restantes de periodate. Pour plus de sûreté cependant, nous avons ajouté aux milieux qui nous ont servi à établir la courbe de référence, 40 γ de periodate, 250 d'iodate et 300 de nitrate de potassium afin de nous placer, pour l'établissement de cette courbe, dans les conditions mêmes utilisées au cours des dosages réels.

Ces diverses considérations nous ont conduit à adopter, pour le tracé de la courbe de référence ainsi que pour les dosages ultérieurs, les conditions expérimentales suivantes :

On prépare une liqueur contenant environ 10 γ de formol par cm³ en diluant une solution-mère exactement dosée par iodométrie. A cm³ de cette liqueur sont mélangés à 1 cm³ de periodate à 0,004 0/0, 1 cm³ d'iodate à 0,025 0/0 et 1 cm³ de nitrate de potassium à 0,02 0/0. On ajoute alors (7–A) cm³ d'eau, 2 cm³ de chlorhydrate de phénylhydrazine à 1 0/0 et 1 cm³ de ferricyanure de potassium à 2 0/0. Ces deux dernières liqueurs doivent être préparées au moment de l'emploi. On laisse le mélange 15 à 20 minutes dans la glace fondante et ajoute, lentement et en agitant bien, 5 cm³ d'ClH concentré préalablement glacé. La coloration rouge qui se développe alors au sein d'un milieu pratiquement limpide est mesurée dans l'espace d'un quart d'heure au stufophotomètre de Pulfrich en employant, comme liqueur compensatrice, une solution contenant tous les réactifs précédents sauf le formol.

Le tableau I donne les chiffres trouvés pour des quantités de formol variant entre 5 et 40 γ.

TABLEAU I.

Éléments de la courbe de référence du dosage colorimétrique du formol :

Filtre S 53 (λ = 530 mμ) Cuvette 0,5 cm.

Sol. de formol (cm³)	Formol (γ)	Lectures	Sol. de formol (cm³)	Formol (γ)	Lectures
0,5	4,8	0,135	2,5	24,0	0,543
1,0	9,6	0,236	3,0	28,8	0,646
1,5	14,4	0,340	3,5	33,6	0,745
2,0	19,2	0,442	4,0	38,4	0,850

Portées dans un système de coordonnées rectangulaires, les valeurs du tableau I déterminent des points qui se répartissent sensiblement sur une droite; l'emploi de la technique proposée ci-dessus pour le dosage colorimétrique du formol est donc parfaitement justifié.

II. — *Dosage colorimétrique de l'acétaldéhyde en présence d'iodate et de periodate.*

La méthode de Fromageot et Heitz est basée sur l'apparition fugace d'une coloration bleue quand, à 6 cm³ d'une solution d'acétaldéhyde, on ajoute 1,5 cm³ d'une solution saturée de pipérazine hydratée et 0,5 cm³ de nitroprussiate de sodium à 4 0/0. Nous avons vérifié que la présence de fortes quantités de periodate et d'iodate (respectivement 2 et 4 mg) ne trouble pas le dosage et avons tracé la courbe de référence en partant d'une solution d'acétaldéhyde fraîchement distillée et exactement titrée par iodométrie.

Les chiffres trouvés sont donnés par le tableau II.

TABLEAU II

Éléments de la courbe de référence du dosage colorimétrique de l'acétaldéhyde :

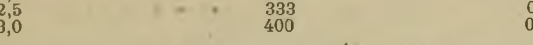
Filtre S 57 (λ = 570 mμ) Cuvette 1 cm.

Solution d'acétaldéhyde (cm³)	Acétaldéhyde (γ)	Lectures
1,0	133	0,195
1,5	200	0,278
2,0	266	0,391
2,5	333	0,485
3,0	400	0,614

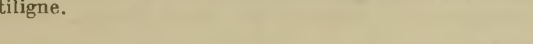
L'on peut, dans ce cas encore, tracer à partir de ces valeurs, une courbe pratiquement rectiligne.

III. — *Application au dosage du glycérol, de l'éthylène- et du propylène-glycol.*

Malaprade (9) a déjà montré que les periodates scindent quantitativement le glycérol et l'éthylène-glycol selon le schéma :

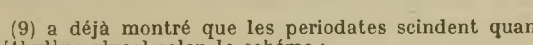


$$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} + 2\,IO_4Na = 2HCHO + HCOOH + H_2O + 2\,IO_3Na$$



$$\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} + IO_4Na = 2HCHO + IO_3Na + H_2O$$

Hoepe (2), par ailleurs, a vérifié que le propylène-glycol donne, dans les mêmes conditions, de l'acétaldéhyde et du formol :



$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2} + IO_4Na = CH_3-CHO + HCHO + H_2O + IO_3Na$$

Nous avons attaqué ces glycols selon une technique récemment mise au point par l'un de nous (10) et que nous rappelons brièvement ci-dessous :

On mélange dans un tube à essais bouché émeri : 2,5 cm³ de métaperiodate de sodium à 6,6 0/0 et 0,5 cm³ de la solution de glycol amenée préalablement à 4 0/0

environ. On laisse agir 20 minutes à la température ordinaire, refroidit à 0°, précipite l'excès de periodate par 0,5 cm³ d'une solution saturée de nitrate de potassium et laisse 10 minutes dans la glace. On prélève alors rapidement, à la pipette, 2 échantillons de la liqueur claire surnageante qui sont soumis, après dilution convenable, aux dosages colorimétriques précédents.

Dans ces conditions nous avons dosé le glycérol, l'éthylène- et le propylène-glycol soit en solution pure, soit en mélange.

A. — *Dosage du glycérol* (détermination du formol par colorimétrie).

Prise d'essai : 19,10 mg de glycérol. Dilution de la liqueur d'attaque au periodate : 1/100. Quatre dosages portant sur 0,7 ou 1 cm³ de cette dilution donnent en moyenne 19,21 mg de glycérol. *Erreur :* 0,4 0/0.

B. — *Dosage de l'éthylène-glycol* (détermination du formol par colorimétrie).

Prise d'essai : 22,84 mg du glycol. Dilution de la liqueur d'attaque au periodate : 1/200. Quatre dosages portant sur 0,7 ou 1 cm³ de cette dilution donnent en moyenne 22,64 mg de glycol. *Erreur :* 0,9 0/0.

C. — *Dosage du propylène-glycol* (détermination de l'acétaldéhyde par colorimétrie).

Prise d'essai : 19,23 mg du glycol. Dilution de la liqueur d'attaque au periodate 1/10. Quatre dosages portant sur 0,8 ou 1 cm³ de la dilution donnent en moyenne 19,16 mg de glycol. *Erreur :* 0,4 0/0.

D. — *Dosage des trois glycols en mélange.*

Si l'on suppose que l'on attaque par le periodate de sodium un mélange contenant G, E et P molécules de glycérol, d'éthylène- et de propylène-glycol, les quantités moléculaires de formol (F) et d'acétaldéhyde (A) qui prendront naissance seront :

$$F = 2G + 2E + P$$
$$A = P$$

En dosant donc d'une part le glycérol par acidimétrie (10) et, d'autre part, le formol et l'acétaldéhyde par colorimétrie, il est aisé de calculer la teneur du mélange en chacun de ses constituants.

Nous avons rassemblé dans le tableau III les résultats obtenus au cours de l'analyse de l'un de ces mélanges.

TABLEAU III.

Dosage d'un mélange de glycérol, d'éthylène- et de propylène-glycol.

Glycols	Poids mis en jeu (mg)	Formol (mg) calc.	Formol (mg) trouv.	Acétaldéhyde (mg) calc.	Acétaldéhyde (mg) trouv.	Acidité-³ (équiv. 10) calc.	Acidité-³ (équiv. 10) trouvé	Glyc. trouv. (mg)	Erreur 0/0
Glycérol.....	135,2	88,2		—		1,47		134,3	0,7
Éthylène....	128,9	124,7		—		—		125,3	2,7
Propylène...	121,0	47,7		70,0		—		120,1	0,7
Total...		260,6	256,2	70,0	69,6	1,47	1,46		

Les chiffres du tableau III montrent que l'on peut doser, par la méthode proposée, les trois glycols avec une bonne approximation. L'erreur la plus forte porte évidemment sur l'éthylène-glycol, seule substance qui, dans le dosage, n'est pas déterminée directement.

Ce travail a été réalisé grâce à l'appui du Comité d'organisation des Corps gras et de la Chambre de commerce de Marseille que nous sommes heureux de remercier ici.

(1) L. A. SHINN et B. H. NICOLET, *Journ. Biol. Chem.*, 1941, **138**, 91 ; B. H. NICOLET et L. A. SHINN, *Journ. Biol. Chem.*, 1941, **139**, 687. — (2) G. HOEPE et W. D. TREADWELL, *Helv. Chem. Act.*, 1942, **25**, 353. — D. VORLANDER, *Ztschr. anal. Chem.*, 1929, **77**, 241. — (4) ROMIJN, *Ztschr. anal. Chem.*, 1897, **36**, 18, 21. — (5) C. FROMAGEOT et P. HEITZ, *Mikrochem. Act.*, 1938, **3**, 52. — (6) P. DESNUELLE, *Enzymol.*, 1938, **5**, 37. — (7) S. B. SCHRYVER, *Proc. Royal. Soc.* (London), 1909 **82** B, 226. — (8) C. GOLDSMIDT, *Ber. deutsch. Chem. Gesell*, 1896, **29**, 1473. — (9) L. MALAPRADE, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43** (4), 685 et 1934, **1**, (5), 853. — (10) P. DESNUELLE, *Corps gras et savons*, 1945 (sous presse).

N° 111. — Comportement du periodate de sodium vis-à-vis du triméthylène-glycol et des polyglycérines ; son application à la détermination de ces substances en présence de glycérol ; par P. DESNUELLE et M. NAUDET (12.3.45).

Nous avons montré que, conformément à sa règle générale d'action, le periodate de sodium n'attaque pas le triméthylène-glycol tandis qu'il donne toujours naissance à deux molécules de formol à partir des polyglycérines, quel que soit leur degré de condensation.

Nous en avons déduit une méthode d'estimation de ces substances en présence de glycérol.

Quand on dose le glycérol dans les glycérines à 80 0/0 par le procédé dit à « l'acétine », on mesure en réalité le nombre total des groupements alcooliques contenus dans ces milieux. Or, l'un de nous (1) a déjà souligné que les chiffres fournis par cette technique sont légèrement supérieurs à ceux que donne le dosage spécifique du trialcool par les periodates. L'on est donc conduit à penser que les glycérines en question contiennent, quoiqu'en faible quantité, d'autres alcools que le glycérol. Il nous a paru intéressant d'en préciser la nature et les proportions.

Remarquons à cet égard que la présence de quantités plus ou moins importantes de triméthylène-glycol a été souvent signalée dans les eaux glycérineuses industrielles et même dans les glycérines distillées (2). Ce glycol semble provenir de la réduction bactérienne de l'hydroxyle central du glycérol; B. Freundii et les bactéries butyliques, par exemple, réalisent cette réduction avec une particulière aisance (3). Par ailleurs, les glycérines, pour être amenées à la concentration de 80 0/0, doivent subir un long chauffage dans un milieu très riche en sels. Il n'est donc pas interdit de penser qu'à ce stade déjà, le glycérol ait pu subir un début de condensation en polyglycérines. Or, ces dernières, comme d'ailleurs le triméthylène-glycol, influent sur le dosage de l'acétine tandis que le dosage acidimétrique par les periodates n'en est pas troublé. Il est donc probable qu'il faille attribuer, pour une grosse part, à la présence de ces substances, les différences constatées entre les résultats fournis par les deux techniques de dosage.

En ce qui concerne maintenant la détermination quantitative de ces substances, en présence de glycérol, les méthodes proposées jusqu'ici semblent loin de donner toute satisfaction.

Pour déterminer la teneur d'une glycérine en triméthylène-glycol on a cherché à utiliser la différence de densité existant entre les deux polyols (4). Cependant cette différence n'est pas très accusée et, de plus, les deux substances subissent, quand on les mélange, une importante contraction. Le dosage n'est, de ce fait, ni commode ni très précis. On pourrait penser d'autre part que le procédé dit « à l'acétine corrigée » puisse permettre, en première approximation, de doser les polyglycérines. Ce procédé consiste à évaporer plusieurs fois les liqueurs glycérineuses à 160° et à doser le nombre d'-OH alcooliques présents dans le résidu d'évaporation. L'expérience montre toutefois que la diglycérine, tout au moins, est volatile dans les conditions expérimentales indiquées et ne peut ainsi être séparée du glycérol.

L'action spécifique du periodate de sodium sur les glycols ayant déjà permis le dosage spécifique de nombre d'entre eux (*), il était indiqué de rechercher si, dans ce cas encore, l'emploi de ce réactif permettrait de résoudre le problème de façon satisfaisante.

Nous avons étudié dans ce but le comportement des periodates vis-à-vis du triméthylène-glycol et des polyglycérines et nous en avons déduit une technique permettant l'estimation de ces substances en présence de glycérol.

Partie expérimentale.

I. — *Comportement du periodate de sodium vis-à-vis du triméthylène-glycol et des polyglycérines.*

Le triméthylène-glycol étant un β-glycol, il est facile de prévoir que les periodates ne l'attaquent pas. Nous avons vérifié en effet, d'une part, que le periodate de sodium n'est pas réduit à son contact, et d'autre part, qu'il n'apparaît, quand on mélange les deux substances, ni formol ni acide formique.

Quant aux polyglycérines, on peut les considérer *à priori* comme des éthers du glycérol. Or l'on sait (5) que les periodates attaquent ces éthers selon le schéma suivant :

$$R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{OH}{|}}{CH}\text{-}CH_2OH + IO_4Na = R\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CHO + HCHO + IO_3Na + H_2O$$

Étant donné cependant la structure particulière des molécules de polyglycérines, il nous a paru utile de vérifier l'exactitude du schéma précédent avec le représentant le plus simple de ce groupe, que l'on est convenu d'appeler la diglycérine :

$$CH_2(OH)CH(OH)CH_2\text{-}O\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)CH_2(OH)$$

Cette diglycérine a été préparée (6) en chauffant en présence de 2 0/0 d'acétate de sodium fondu, du glycérol pur pendant 48 heures à 210°. L'eau formée au cours de la condensation est entraînée continuellement par un courant de CO_2 sec. On acétyle alors par l'anhydride acétique et fractionne sous vide le produit acétylé

(*) Voir la communication précédente.

en recueillant à part la fraction passant entre 210° et 220° sous 22 mm. Cette fraction, constituée par la tétracétine de la diglycérine, est ensuite saponifiée à chaud par la baryte, l'excès de baryte précipité quantitativement par l'acide sulfurique et la liqueur résultante, débarrassée de son acide acétique par de nombreuses évaporations sous vide. On reprend le résidu par l'alcool à 95° puis par l'alcool absolu. Le produit final, fortement sirupeux, présente les caractères analytiques suivants :

Dosage des -OH alcooliques (acétine) :

$C_6H_{10}O(OH)_4$ = 166 : calculé OH 40,9 trouvé OH 37,9

Dosage acidimétrique par le periodate de sodium (1) :

20,5 mg de substance correspondent à 0,02 cm³. HONa N/10.

Le produit contient donc encore 8 0/0 d'eau environ et des traces de glycérol non condensé.

Mettant en contact un poids connu de cette substance avec du periodate de sodium en excès, nous avons alors déterminé, d'une part, le formol mis en liberté en utilisant la technique colorimétrique récemment indiquée par nous (*); d'autre part, les quantités de periodate qui se réduisent en iodate au cours de la réaction. En tenant compte des 8 0/0 d'eau contenus dans notre préparation, nous avons trouvé à cet égard qu'une molécule de diglycérine réduit deux molécules de periodate en donnant naissance à deux molécules de formol. L'oxydation de la diglycérine par le periodate suit donc le schéma général d'oxydation des éthers du glycérol et peut se formuler ainsi :

$$\underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2}-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-CH_2-O-CH_2-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH}-\underset{\substack{|\\ OH}}{CH_2} + 2\,IO_4Na = 2HCHO + HOC-CH_2-O-CH_2-CHO$$
$$+ 2H_2O + 2\,IO_3Na$$

Nous n'avons pas d'ailleurs déterminé le destin ultérieur du dialdéhyde formé au cours de cette réaction.

Il est à remarquer ici que ce schéma établi pour la diglycérine est valable pour les polyglycérines plus condensées. Chaque molécule de ces substances, en effet, donne toujours naissance, indépendamment de son degré de condensation, à deux molécules de formol.

II. — *Détermination du triméthylène-glycol et des polyglycérines en présence de glycérol.*

Ces divers points étant fixés, il devient possible d'estimer la teneur d'une glycérine en triméthylène-glycol et en polyglycérines.

Supposons, en effet, que l'on soumette un certain poids d'un mélange contenant G, Pl et T molécules de glycérol, polyglycérines, et triméthylène-glycol à l'action du periodate de sodium, il apparaîtra, d'une part, une certaine acidité (Ac) due au glycérol :

$$Ac = G \quad (1)$$

d'autre part, du formol fourni à la fois par le glycérol et les polyglycérines :

$$F = 2G + 2Pl \quad (2)$$

L'équation (2) permet ainsi de déterminer la quantité molaire de polyglycérines présentes, que nous exprimerons par convention en diglycérine.

Si l'on distille maintenant sous vide un poids connu du mélange en recueillant séparément les têtes, ce distillat contiendra G′ molécules de glycérol et la totalité du triméthylène-glycol initialement présent (T molécules). Le dosage de la quantité totale d'-OH alcooliques qu'il renferme permet alors d'écrire l'équation :

$$(OH) = 3G' + 2T \quad (3)$$

G′ pouvant par ailleurs être facilement déterminé soit par acidimétrie, soit par colorimétrie, on en déduira T.

Nous avons appliqué cette méthode à un mélange de :

Triméthylène-glycol.....	2,47 g (18,5 0/0)
Diglycérine.....	1,91 g (14,3 0/0)
Glycérol.....	8,59 g (64,4 0/0)
Eau.....	0,35 g (2,7 0/0)

Une prise d'essai de 22,3 mg du mélange mise au contact d'un excès de periodate de sodium conduit aux résultats ci-dessous :

Acidité apparue (équiv. 10^{-3}	Glycérol		Formol (mg)			Polyglycérines (calc. en digly)	
	mg	0/0	total	dû au glycérol	attribuable aux polyglyc.	mg	0/0
0,155	14,26	63,9	10,6	9,3	1,3	3,59	16,0

Par ailleurs, 7,98 g de têtes, distillées à partir de 12,45 g du mélange initial donnent les résultats analytiques suivants :

Dosage acidimétrique (periodate) :

20,07 mg correspondent à 0,136 équiv. 10^{-3} de soude G′ = 0,054.

Dosage des -OH (acéline) :

455,5 mg correspondent à 12,4 équiv. 10^{-3} de soude.
429,3 mg — 11,9 — — —

(OH) = 0,219

On en déduit :

$$3G' + 2T = 0{,}219$$
$$3G' = 0{,}162$$
$$2T = 0{,}057$$

La quantité de triméthylène-glycol présente dans les 12,45 g de la prise d'essai est donc de 2,17 g, soit 17,4 0/0.

Voici, en résumé, les résultats obtenus :

	Mis en jeu (0/0)	Trouvé (0/0)
Glycérol	64,4	63,9
Triméthylène-glycol	18,5	17,4
Diglycérine	14,4	16,0

Cette méthode fournit donc des résultats suffisamment précis pour permettre d'estimer la teneur des glycérines industrielles en triméthylène-glycol et en polyglycérines. Nous poursuivons actuellement cette recherche au laboratoire.

Ce travail a été exécuté grâce à l'appui du Comité d'Organisation des Corps gras et de la Chambre de commerce de Marseille; nous sommes heureux de les remercier ici.

(1) P. Desnuelle, *Corps gras et savons*, 1945, 2 (sous presse). — (2) H. Rayner, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1926, **45**, 287; C. Neuberg, J. Hirsch et E. Reinfurth, *Biochem. Ztschr.*, 1920, **105**, 307; C. Neuberg et E. Reinfurth, *Biochem. Ztschr.*, 1918, **92**, 234. — (3) T. K. Walker, *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1936, **55**, 61 T. — (4) Rojahn, *Ztschr. anal. Chem.*, 1920, **58**, 433; L. V. Cocks et A. H. Salway, *Journ. Soc. chem. Ind.*, 1922, **41**, 17 T. — (5) L. Palfray et S. Sabetay, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4** (5), 950. — (6) J. M. Rangier, *Thèse Marseille*, 1930.

N° 112. — L'action du furfural sur l'acide sulfanilique et son amide; par MM. L. VIGNOLI et Jean SICÉ (12.3.45).

La réaction du furfural sur l'acide sulfanilique donne naissance à un colorant rouge très instable qu'il n'a pas été possible d'identifier avec un sel, ou avec une base de Stenhouse. Le sulfanilamide donne une base azométhinique, dont certains sels correspondent à des furylimines normales, quoique intensément colorées.

Le furfural donne avec certaines arylamines des imines incolores à double liaison azométhinique — tandis qu'avec d'autres anilines substituées, il donne des dianilides dont les sels présentent une coloration rouge-violet intense; et ce, sans que l'on puisse prévoir depuis l'électroaffinité, le nombre et la disposition des substituants (NO_2, Cl, Br, COOH, CH_3), lequel des deux corps résultera de la réaction (1).

La première série de dérivés obtenus (2) correspond aux bases de Schiff, la seconde réaction a reçu le nom de Stenhouse, qui l'a découverte (3). D'après Schiff (4), ces colorants seraient du type :

$$Ar\text{-}NH\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}C(OH)\text{-}CH{=}N\text{-}Ar,\ XH$$

par analogie avec les sels de dinitrophényl-pyridinium; il se formerait dans un premier temps une liaison azométhinique entre l'amine et le furfural, avec départ d'une molécule d'eau; puis une seconde molécule d'amine réagirait — non pas

comme sur les imines classiques (5), par substitution de la double liaison fonctionnelle — mais après scission du cycle pentagonal furalique, pour donner une nouvelle combinaison qui correspondrait au dianilide de l'aldéhyde oxy-glutaconique.

Dans le nombre assez important d'amines cycliques qui ont fait le sujet de mémoires, nous n'avons pas relevé le nom des acides phénylamino-sulfoniques, ni des naphtylamines, substituées ou non. Aussi nous proposons nous de compléter l'étude de ces composés furaliques.

Au cours d'un premier travail, nous avons voulu étudier le comportement, vis-à-vis du furfural, de l'aniline *p*-sulfonée et de son amide. Avec la première, nous avons obtenu un colorant rouge très instable dont l'analyse ne correspond ni à une furylimine, ni à un sel de Stenhouse — d'autant plus que l'on obtient le même colorant par préparation en milieu neutre, or les bases de Stenhouse sont incolores. Avec la seconde, nous n'avons pu isoler — par un procédé direct, comme celui de Fisher (1) — ni la diimine correspondante, ni la base de Stenhouse, mais deux de ses sels (picrate et styphnate) préparés suivant les indications de König (6). Ces deux sels correspondent à la formule d'un colorant de Stenhouse; ses autres sels, obtenus suivant le même procédé, ainsi que le picrate et le styphnate de la base azométhinique, correspondent à la formule de cette dernière — quoique intensément colorés.

Le dibromo-sulfanilamide ne rentre pas en réaction avec le furfural.

Partie expérimentale.

Acide p-aminophényl-sulfonique et furfural.

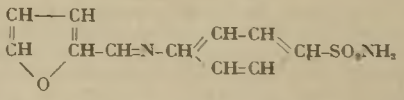
Préparation. — 8,37 g d'acide sulfanilique pur, cristallisé avec 2 molécules d'eau (1/25 de mol) sont dissous dans 400 cm³ d'eau à chaud. Laisser refroidir, ajouter 3,84 g de furfural fraîchement distillé (1/25 de mol). La solution prend une coloration rouge-éosine presque aussitôt; elle est alors mise à la glacière. Après 3 à 4 jours il se dépose des paillettes rouges qui sont essorées, séchées et recristallisées dans l'alcool à 60°. On recueille ainsi 1 g, soit un rendement de 9,6 0/0, d'une poudre rouge qui, séchée sur anhydride phosphorique dans le vide à l'obscurité, se décolore peu à peu et prend une teinte gris sale. Les eaux mères sont additionnées d'une quantité d'alcool à 95° suffisante pour amener leur titre à 65° puis d'un excès d'éther et mises à la glacière. Après quelques jours, se déposent des paillettes rouges qui, essorées, recristallisées et séchées comme précédemment, présentent un poids de 2,5 g, soit un rendement de 23,9 0/0, et possèdent les mêmes propriétés que le corps déjà isolé.

Nous avons, avec les mêmes quantités de réactifs, essayé cette préparation dans de l'eau tiédie à 60° — une autre fois par ébullition dans 200 cm³ d'eau — enfin dans 250 cm³ d'alcool à 60° bouillant pendant 10 minutes à reflux. Les résultats ont été les mêmes.

Propriétés. — Ce produit ne fond pas à 350°, il se sublime sans résidu par chauffage lent. Très altérable à l'air, à la lumière et à la chaleur, il est fort soluble dans l'eau, en donnant une belle solution rouge, teignant la soie, qui vire au jaune pâle en 24 à 30 heures, à l'abri de l'air et de la lumière. Il est peu soluble dans l'alcool à 95°, insoluble dans les solvants organiques. Sa solution aqueuse est rapidement décolorée par les acides minéraux; les solutions alcalines le dissolvent bien et le décolorent rapidement.

Son analyse ne correspond ni à une furylimine, ni à une base de Stenhouse; nous ne connaissons pas sa constitution.

p-aminophényl-sulfanilamide et furfural.

1. 

$C_{11}H_{10}O_3N_2S$ PM : 250

Préparation. — 6,89 g de *p*-aminophényl-sulfanilamide (1/25 de mol) sont dissous dans 200 cm³ d'alcool à 95° bouillant. La solution refroidie à 20° est additionnée de 3,84 g (1/25 de mol) de furfural fraîchement distillé. Le mélange s'échauffe légèrement, devient rouge orangé et, après 10 minutes, des paillettes jaune paille commencent à se déposer. Mettre à la glacière et, après une nuit de repos, essorer le précipité et le faire cristalliser dans l'alcool à 95°. On obtient ainsi 4.4 g de produit — soit un rendement de 44 0/0.

Cette opération peut également être effectuée en milieu acétonique, dans 60 cm³ de solvant. Mais la solution prend une teinte rouge et laisse déposer des cristaux de même couleur qui, par chauffage dans le même solvant, se décolorent. En définitive, on recueille un produit identique au premier obtenu avec un rendement inférieur (23 0/0).

Propriétés. — Fines paillettes beige clair, brillantes, fondant à 208° (proj.) en se décomposant. Elles sont peu solubles dans l'alcool (0,5 0/0 à l'ébullition), l'acétate d'éthyle, l'acétone et le nor-butanol (1,25 0/0 à l'ébullition et 0,8 0/0 à froid). Elles sont insolubles dans les autres solvants. Leur solution dans l'acide acétique cristallisable est rose pâle mais s'altère au bout de quelques jours. Soumise à l'action des acides minéraux dilués, leur solution aqueuse prend une coloration rose qui devient rouge franc en milieu alcoolique, mais disparaît par chauffage ou par neutralisation.

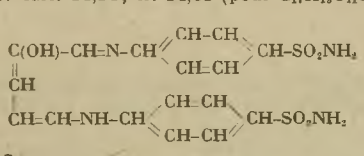
Analyse. — Trouvé : S 12,56 ; N 11,42
Calculé : S 12,81 ; N 11,19 (pour $C_{11}H_{10}O_3N_2S$).

Picrate. — Le picrate se dépose peu à peu en fins cristaux lorsqu'une solution concentrée d'acide picrique est versée dans une solution de l'imine au sein du nor-butanol. Le produit, recristallisé dans l'alcool, se présente sous forme de poudre microcristalline rouge sombre, insoluble dans les solvants organiques. F. 114° (proj., déc.). Son analyse correspond à une association équimoléculaire de l'imine avec le trinitrophénol.

S calc. 6,69 ; tr. 6,88 — N calc. 14,61 ; tr. 14,50 (pour $C_{17}H_{13}O_{10}N_4S$).

Styphnate. — Préparé comme le picrate, il se présente sous la forme d'une poudre microcristalline marron foncé, insoluble dans les solvants organiques. F. 126° (proj., déc.). Il correspond à une combinaison équimoléculaire de trinitrorésorcine et de l'imine.

S calc. 6,47 ; tr. 6,53 — N calc. 14,14 ; tr. 14,03 (pour $C_{17}H_{13}O_{11}N_5S$).



2.

$C_{17}H_{18}O_5N_4S_2$ PM : 422

Préparation. — Nous n'avons pas réussi à obtenir cette base par le procédé classique utilisé par Fisher et ses collaborateurs. 6,89 g de *p*-aminophényl-sulfamide (1/25 mol) sont dissous dans 100 cm³ d'alcool absolu bouillant; ajouter à cette solution 1,92 g (1/50 mol) de furfural fraîchement distillé et abandonner à reflux, 5 minutes au bain-marie à 80°. De fines paillettes ne tardent pas à se séparer; laisser refroidir, essorer, recristalliser le produit obtenu dans l'alcool; il est identique au corps précédemment isolé.

Nous avons recommencé l'opération en maintenant le chauffage 1 heure; le rendement est alors considérablement abaissé par suite de la formation de résines, sans que l'on puisse obtenir la base cherchée. Une réaction identique, mais effectuée à froid dans 200 cm³ d'alcool absolu, ne nous a pas davantage donné satisfaction. Le même procédé, en utilisant l'acide acétique cristallisable comme solvant, aboutit à la seule production de résines.

Nous avons alors essayé le procédé de König. A la solution alcoolique des deux réactifs soumise à l'ébullition depuis 15 minutes puis refroidie jusqu'à l'apparition de cristaux, ajouter un léger excès d'alcool saturé avec un acide. Le contenu du récipient se prend presque instantanément en une masse constituée par une purée de cristaux colorés. Essorer, laver à l'éther. Nous avons ainsi préparé les sels suivants :

Picrate. — Préalablement recristallisé dans l'alcool, il se présente sous la forme d'une poudre microcristalline rouge sombre à peine soluble dans les solvants organiques et fondant à 212° (proj., déc.).

Calculé S 9,84 Trouvé S 9,91 Calculé N 13,97 Trouvé N 13,90
(pour $C_{17}H_{18}O_5N_4S_2$, $C_6H_3(OH)(NO_2)_3$.

Styphnate. — Recristallisé dans l'alcool, dans lequel il est assez soluble, se présente sous l'aspect d'une poudre microcristalline de couleur terre de Sienne. peu soluble dans les solvants usuels et fondant à 189° (proj., déc.).

Calculé S 9,60 Trouvé S 9,73 Calculé N 13,64 Trouvé S 13,40
(pour $C_{17}H_{18}O_5N_4S_2$, $C_6H_2(OH)(NO_2)_3$.

Ces deux sels sont donc bien ceux de la base cherchée et le mode de préparation a donné le résultat attendu.

Chlorhydrate. $C_{11}H_{10}O_3N_2S$, ClH. — Il en est tout autrement des autres sels qui ne sont plus ceux de la base de Stenhouse, quoique colorés, mais ceux de l'azométhine.

Le chlorhydrate se présente sous la forme d'une poudre rouge violet s'altérant assez rapidement à l'air et à la lumière. Elle se dissout à peine dans l'alcool et l'éther en donnant une solution violacée. F. 202° (proj., déc.).

Analyse. — Trouvé : ClH 12,91 ; S 11,33 ; PM 282
Calculé : ClH 12,72 ; S 11,18 ; PM 286

Phosphate. $C_{11}H_{10}O_3N_2S$, PO_4H_3. — Présente l'aspect d'aiguilles violettes peu solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, solubles dans l'eau en donnant une solution orangée qui s'hydrolyse rapidement. F. 161° (proj., déc.).

Trouvé S 9,30 Calculé S 9,21 Trouvé P 28,21 Calculé P. 28,14

Perchlorate. — Ce sel se présente sous forme de cristaux ocres, solubles dans l'alcool et l'éther, très solubles dans l'acétone en donnant une solution rouge foncé, insolubles dans l'éther de pétrole. Nous n'avons pas pu le recristalliser, ses solutions s'altérant très rapidement. Il n'est donc pas possible de donner ici des résultats analytiques exacts.

Tartrate. — Par addition d'une solution d'acide tartrique dans l'alcool a la solution de la base, il se forme une pâte rouge foncé qui se lyse en régénérant ses constituants, lorsque l'on essaye de la redissoudre pour la purifier. Nous n'avons donc pas pu en déterminer la constitution.

(1) O. Fischer, A. Balling et R. Aldinger, *J. Prakt. Chem.*, 1919, **100**, 105. — (2) G. de Chalmot, *Ann.*, 1892, **271**, 11. — (3) Stenhouse, *Ann.*, 1870, **156**, 199. — (4) H. Schiff, *Ann.*, 1880, **201**, 355 et 1887, **239**, 349. — (5) Jean Sicé, *Th. Pharm.* (État), Marseille, 1943, p. 59. — (6) W. König, *J. Prakt. Chem.*, 1905, **72** (2), 555.

(Faculté de Médecine de Marseille,
Laboratoire de Pharmacie.)

N° 113. — Séparation et dosage du cuivre et du nickel ; par la salicylaldoxime ; par Lucien DUCRET (14.3.45).

Nous avons déterminé les couples acide-base de la salicylaldoxime, ainsi que les produits de solubilité des composés avec le cuivre et le nickel. La solubilité varie avec le *p*H et la concentration du réactif comme celle des sels peu solubles normaux. Les courbes de solubilité nous ont permis de trouver un domaine de *p*H dans lequel la séparation des deux éléments est quantitative. Nous avons choisi le milieu tampon monochloracétique pour effectuer la séparation. Le réactif permet donc la séparation et le dosage du cuivre et du nickel.

La salicylaldoxime, réactif d'analyse quantitative, a déjà fait l'objet de nombreuses publications. Différents composés peu solubles de ce réactif ont été étudiés et proposés pour le dosage et la séparation d'éléments, et en particulier des éléments divalents. Mais les recherches ont eu, dans la plupart des cas, un caractère empirique. En général, aucun renseignement n'est donné sur la solubilité des composés en fonction des deux importants facteurs que sont le *p*H et la concentration du réactif. Aussi, les modes opératoires décrits ne donnent aucune indication précise sur les valeurs des *p*H de séparation et ne s'appliquent, la plupart du temps, qu'à des cas particuliers.

Nous nous sommes proposés d'étudier d'une manière plus rationnelle la solubilité de quelques combinaisons de la salicylaldoxime avec des éléments divalents tels que cuivre, nickel, zinc. Les produits de solubilité qui mettent en évidence l'influence du *p*H et de la concentration du réactif ont été déterminés, et leur connaissance a permis de préciser les conditions dans lesquelles peuvent s'effectuer le dosage et la séparation de ces éléments.

Propriétés de la salicylaldoxime.

Solubilité. — Le réactif est peu soluble dans l'eau. On peut cependant préparer à 25° des solutions dixième-moléculaire (13,7 g par l).

Couples acide base – Constantes d'ionisation. — La connaissance des constantes d'ionisation est indispensable pour l'étude de la solubilité des composés peu solubles.

Une solution de salicylaldoxime présente une légère acidité : *p*H = 5,5. Le réactif est donc un acide faible. Nous avons établi la courbe de neutralisation du réactif par une solution de base forte.

Mesure du pH. — Le *p*H est mesuré à l'aide d'une électrode de verre épais

reliée à un amplificateur à lampes permettant d'atteindre avec facilité une précision de 0,05 unité de pH. L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel avec solution saturée de chlorure de potassium.

Remarque. — La plupart des électrodes de verre fabriquées actuellement ne permettent pas la mesure des pH très élevés. Les valeurs indiquées à partir de pH 11 (et même parfois d'un pH inférieur) présentent des variations continuelles et désordonnées de très grande amplitude. Nous avons réussi à trouver dans un lot d'électrodes, une électrode de verre résistant parfaitement aux pH élevés (même après un contact assez prolongé) et donnant des résultats reproductibles.

La courbe d'étalonnage de l'électrode (potentiel en fonction du pH) a été faite avant chaque série de mesures à l'aide d'une gamme de solutions de pH parfaitement connu préparées d'après les tableaux de Sörensen et Clark (1).

Courbe de neutralisation. — La courbe de neutralisation représentée par la figure I a été obtenue par neutralisation de 50 cm³ de solution dixième-moléculaire de salicylaldoxime par une solution de soude 1.020 N, à 25°, et sous courant d'azote, ceci afin d'éviter l'oxydation possible du réactif qui pourrait amener des variations sensibles du pH. La courbe montre nettement l'existence de deux paliers qui correspondent à la neutralisation de deux fonctions acides. Les paliers permettent de déterminer les valeurs pratiques des pK des deux couples acide-base. On sait en effet que le pH correspondant à la neutralisation de la moitié de l'acide faible (milieu du palier) est égal à pKa, en appelant pKa le colog. de la constante Ka. Si nous désignons les deux pK par pK_1 et pK_2, on voit que $pK_1 = 9,2$ et $pK_2 = 11,7$ ou $K_1 = 6,3\ 10^{-10}$ et $K_2 = 2\ 10^{-12}$.

Le deuxième palier est encore net. On le voit par comparaison avec la courbe en pointillé qui représente la neutralisation d'une solution d'un monoacide faible de pK = 9,2, par une solution normale de base forte.

Remarque. — La neutralisation de la salicylaldoxime par une solution de soude dixième-moléculaire ne permettrait pas de mettre en évidence le deuxième palier.

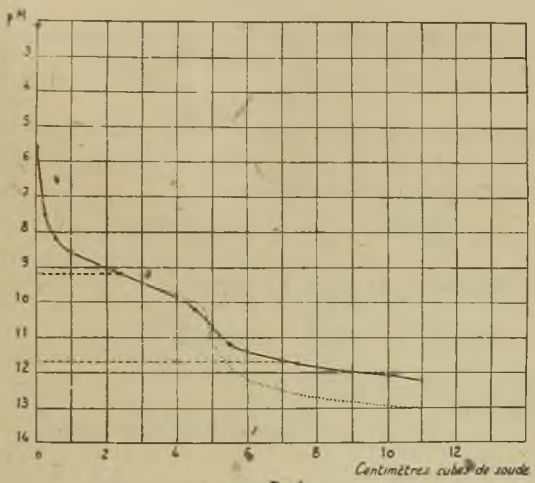


Fig. 1

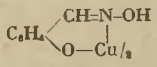
Nous avons comparé les valeurs précédentes aux constantes d'ionisation de différentes oximes que nous avons relevées dans les tables de constantes (2), et qui sont rassemblées dans le tableau suivant :

Oximes aromatiques	Ka
Alpha-benzaldoxime	$2,1\ 10^{-11}$
Béta-benzaldoxime	$0,5\ 10^{-11}$
Alpha-ortho-nitrobenzaldoxime	$8,7\ 10^{-11}$
Acétophénonoxime	$0,3\ 10^{-11}$
Alpha-cinnamaldoxime	$2,8\ 10^{-11}$
Benzophénonoxime	$0,5\ 10^{-11}$
Oximes aliphatiques	
Beta-heptaldoxime	$0,25\ 10^{-11}$
Acétoxime	$6\ 10^{-13}$

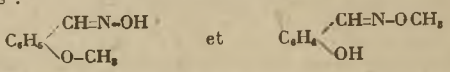
Ce tableau montre que la constante d'ionisation de la fonction oxime est en général voisine de 10^{-11}. D'autre part, la constante d'ionisation de la fonction phénol est en général supérieure à 10^{-10}. Il paraît donc raisonnable pour la salicylaldoxime d'attribuer la constante K_1 (6,3 10^{-10}) à la fonction phénol, et la constante K_2 (2 10^{-12}) à la fonction oxime.

Cette hypothèse est confirmée par les travaux de Feigl et Bondi (3) sur la salicylaldoxime de cuivre.

Ephraim (4) attribue à ce corps qui précipite en milieu très acide, la formule d'un complexe interne, où le cation se substitue à l'hydrogène de la fonction phénol, soit :

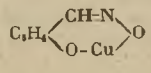


Feigl et Bondi justifièrent expérimentalement cette formule en montrant que des deux isomères :



seul le deuxième donnait dans des conditions analogues un précipité avec les ions cuivriques.

D'autre part, ces auteurs montrèrent qu'il était possible d'obtenir en milieu très alcalin un corps peu soluble représentable par la formule



par traitement du précipité précédent par une solution alcaline.

On peut donc dire que c'est l'ion $C_6H_4<^{CH=NOH}_{O^-}$ qui existe en milieu acide, alors qu'en milieu alcalin existe l'ion $C_6H_4<^{CH=NO^-}_{O^-}$.

Nous avons donc les deux couples acide-base :

(1°) $$C_6H_4<^{CH=NOH}_{OH} \rightleftarrows C_6H_4<^{CH=NOH}_{O^-} + H^+$$

dont la constante d'ionisation est $K_1 = 6{,}3\ 10^{-10}$;

(2°) $$C_6H_4<^{CH=NOH}_{O^-} \rightleftarrows C_6H_4<^{CH=NO^-}_{O^-} + H^+$$

dont la constante d'ionisation est $K_2 = 2\ 10^{-12}$.

L'ion $C_6H_4<^{CH=NOH}_{O^-}$ possède une légère couleur jaune verte.

L'ion $C_6H_4<^{CHNO^-}_{O^-}$ présente une couleur jaune orangée.

Signalons ici la différence qui existe entre les propriétés acide du groupe = N-OH de la salicylaldoxime (et des oximes aromatiques en général), et les propriétés basiques du même groupement de l'hydroxylamine qui peut être considérée comme l'oxime la plus simple.

L'hydroxylamine est une base. Nous avons l'équilibre :

$$NH_2OH + H^+ \rightleftarrows NH_3^+,\ H_2O$$

La constante d'ionisation est $K_a = 10^{-6}$.

En général les tables de constantes ne signalent pas pour les oximes l'existence d'une constance de basicité. Cependant Lunden (5) attribue à l'acétoxime deux constantes : Ka = 6 10^{-13} et Kb = 6,5 10^{-13}.

On peut donc se demander s'il existe en milieu très acide l'ion :

$$C_6H_4<^{CH=N^+\ H_2O}_{OH}$$

comparable à l'ion de l'hydroxylamine NH_3^+, H_2O. A l'appui de cette hypothèse, signalons l'existence d'un corps de formule :

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}NOH,HCl \\ OH \end{matrix}$$

obtenu par Lach (6) en faisant barboter du gaz chlorhydrique sec dans une solution de salicylaldoxime dans l'éther.

La constante d'acidité du couple :

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}N^+,H_2O \\ OH \end{matrix} \rightleftharpoons C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}N{-}OH \\ OH \end{matrix} + H^+$$

est certainement très forte (p Ka < 0), car si l'on ajoute à un volume connu de solution dixième-moléculaire de salicylaldoxime un volume égal d'acide chlorhydrique 2 N, le pH varie jusqu'à pH 0 de la même manière que si l'on ajoute l'acide à un égal volume d'eau distillée. Tout ce que l'on peut dire, c'est que si l'ion existe, il n'existe vraisemblablement qu'en milieu acide concentré.

Salicylaldoxime de cuivre.

Produit de solubilité. — Nous avons vu précédemment que ce corps précipité en milieu acide a pour formule :

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}NOH \\ O{-}Cu/_2 \end{matrix}$$

Si nous désignons l'ion :

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH{=}NOH \\ O{-} \end{matrix}$$

par Sa^- et si nous supposons que ce complexe interne se comporte comme un sel peu soluble ordinaire, nous pouvons écrire le produit de solubilité sous la forme :

$$/Sa^-/^2/Cu^{++}/ = S_1$$

La présence de barres verticales indique qu'il s'agit des concentrations.

Or :

$/Sa^-/$ est fonction du pH et est donnée par la relation :

$$\frac{/Sa^-/\ /H^+/}{/SaH/} = K_1 \text{ soit } /Sa^-/ = \frac{K_1/SaH/}{/H^+/}$$

en remplaçant $/Sa^-/$ par sa valeur nous avons :

$$S_1 = \frac{K_1^2/Cu^{++}/\ /SaH/^2}{/H^+/^2}$$

ou SaH représente la molécule de salicylaldoxime non ionisée.

S_1 peut être calculé si l'on connaît K_1, et le pH de début de précipitation d'une solution renfermant à des concentrations connues le réactif et l'ion Cu^{++}.

Remarque. — A pH $\leqslant 7$, /Sa H/ peut être confondu avec la concentration du réactif dans la solution. En effet nous avons la relation

$$\frac{/Sa^-/}{/SaH/} = \frac{K_4}{/H^+/}$$

$$\text{à } pH \leqslant 7, \text{ le rapport } \frac{/Sa^-/}{/SaH/} \leqslant 6.10^{-8}$$

Détermination des pH de précipitation. — Considérons une solution d'acide fort renfermant en quantité connue un ion métallique et un réactif tel que la salicylaldoxime susceptible de donner avec ce cation un composé peu soluble. Ajoutons peu à peu une solution de soude :

Nous obtenons d'abord la courbe A B (fig. 2) qui correspond à la neutralisation de l'acide fort. En B s'amorce la partie verticale indiquant la fin de cette neutralisation. Au point C, le pH est tel que le produit de solubilité du composé est dépassé : la précipitation commence et les ions OH^- de la soude sont consommés par la réaction $2\,SaH + M^{++} + 2\,OH^- \rightleftharpoons Sa_2M + 2\,H_2O$. Le pH varie peu et ceci se manifeste par un palier tel que CD.

Cette méthode permet de déterminer avec précision le pH auquel débute la formation du sel peu soluble, même si celui-ci reste colloïdal. Cette méthode est

valable pour le nickel, mais non pour le cuivre. En effet, avec le cuivre, la précipitation débute en milieu très acide, le palier CD n'est plus visible, se confondant avec la courbe de neutralisation AB.

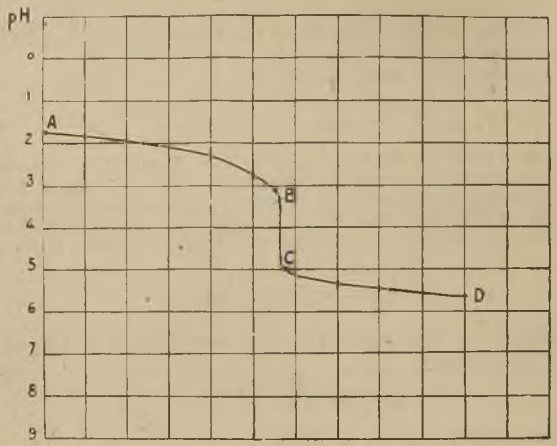


Fig. 2 Centimètres cubes de soude

Nous avons alors utilisé la méthode moins précise qui consiste à noter le *p*H au moment de l'apparition du louche persistant indiquant le début de la floculation.

La mesure du *p*H au moment de la précipitation a été faite après agitation prolongée.

Les résultats ainsi obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

/SaH/ mol/g par litre	/Cu++/ion/g par litre	*p*H de début de précipitation	S_1 calculé
4 10^{-2}	5 10^{-3}	0,05	3,9 10^{-24}
4,7 —	5,6 10^{-4}	0,35	2,5 —
3,8 —	4,5 10^{-5}	1	2,7 —
4,3 —	5,25 10^{-6}	1,45	3,1 —
1,7 —	5 10^{-7}	0,3	2,4 —
2,2 —	6 10^{-8}	0,65	1,9 —
2 —	6,1 10^{-9}	1,15	1,9 —
2 —	5 10^{-10}	1,70	2,5 —

Le produit de solubilité est à peu près constant et voisin de 2,5 10^{-24}. Par conséquent, la solubilité de la salicylaldoxime de cuivre suit la même loi que celle d'un sel normal peu soluble.

Courbe de solubilité. — S_1 et K_1 étant connus, on peut, à l'aide de la formule du produit de solubilité, construire la courbe de solubilité (*p*H de précipitation en fonction de la concentration des ions Cu^{++}), ceci pour une valeur donnée de la concentration du réactif.

Nous avons

$$/H^+/^2 = \frac{K_1^2}{S_1} /SaH/^2/Cu^{++}/$$

Adoptons pour S_1 la valeur 2,5 10^{-24}, et construisons la courbe pour /Sa H/ = 2 10^{-2} (concentration que nous recommandons pour le dosage du cuivre et du nickel).

Il vient : $/H^+/^2 = 64/Cu^{++}/$.

Cette courbe est représentée sur la figure 3.

Précipitation et dosage du cuivre.

Si l'on veut précipiter le cuivre que renferme une solution on peut admettre que la précipitation sera complète à 0,1 0/0 près lorsque la concentration des ions Cu^{++} sera devenue 1.000 fois plus faible que dans la solution initiale. Si celle-ci renferme 1/2 10^{-2} ions g par litre (0,32 g), la concentration des ions cuivriques

après précipitation ne doit pas être supérieure à 1/2 10^{-5}. Cette condition sera remplie dès *p*H 1,75 en présence d'une concentration M/50 de réactif. Pour une solution initiale 10 fois moins riche (32 mg par l), le *p*H final doit être voisin de 2,25.

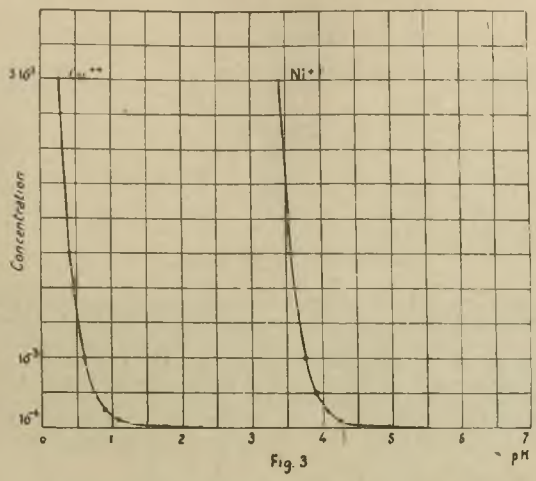


Fig. 3

Propriétés de la salicylaldoxime de cuivre.

C'est un corps jaune verdâtre qui précipite en grains très fins s'agglomérant rapidement entre eux. Ces grains ne grossissent que très lentement par suite de la faible solubilité du composé. On ne peut filtrer sur creuset en verre fritté de porosité 3 que plusieurs heures après la précipitation. On peut filtrer sur creuset de porosité 4, 2 à 3 heures après la précipitation.

Recherche des meilleures conditions de dosage du cuivre.

Sur filtre, le précipité forme une boue très difficile à laver qui peut retenir des quantités importantes de sels.

En conséquence, il est indispensable pour obtenir des résultats précis de ne précipiter que des petites quantités de cuivre. D'ailleurs l'emploi d'un réactif organique tel que la salicylaldoxime pour le dosage du cuivre n'est justifié que dans le cas où la quantité de métal à doser est faible.

Les nombreux essais que nous avons effectués nous ont permis de tirer les conclusions suivantes : on n'obtient des résultats corrects (précision $>$ 0.5 0/0) que si :

Le poids du cuivre à doser est inférieur à 30 mg et la concentration du réactif M/50 environ.

Nous avons vu que le poids du cuivre à précipiter doit être inférieur à 30 mg. Supposons que les pesées soient faites à 1/10 de mg près. Si l'on veut que l'erreur relative soit inférieure à 0,5 0/0, il faut que le poids du précipité soit supérieur à 20 mg. Comme il renferme environ 20 0/0 d'élément, on voit que le poids minimum de métal à doser doit être voisin de 4 mg.

Dosage du cuivre.

Réactifs :

1° Solution dixième-moléculaire de salicylaldoxime. La solution est préparée suivant la méthode préconisée par F. Ephraim. Le réactif est dissous dans l'alcool à raison de 1 g par 5 cm³ d'alcool et la solution obtenue est mélangée à un volume convenable d'eau à 80°. Cette solution n'est pas stable et doit être utilisée dans les deux jours qui suivent sa préparation. Elle renferme 13,7 g de réactif par litre;

2° Solution de soude environ N/10.

Mode opératoire. — A 20 ou 30 cm³ de solution renfermant 4 à 30 mg de cuivre ajouter 15 à 20 cm³ de salicylaldoxime M/10 puis peu à peu de la soude N/10 jusqu'à neutralité. Suivre la neutralisation au papier de tournesol, par exemple.

Laisser reposer 3 heures, filtrer sur creuset en verre fritté de porosité 4. Laver à l'eau distillée froide tant que le filtrat donne une coloration violette avec le fer ferrique. Le réactif donne en effet avec les ions ferriques un complexe très fortement coloré. Sécher 1 heure à l'étuve à 105°. Le précipité renferme 18,94 0/0 de cuivre.

Résultats :

Poids théorique de cuivre déterminé par électrolyse en mg	Salicylaldoxime de cuivre en mg	Cuivre trouvé en mg
26,56	140,6	26,61
	140,5	26,63
15,18	80,3	15,21
	80,1	15,17
5,71	30,2	5,72

Salicylaldoxime de nickel.

Ce corps précipite entre *p*H 3 et *p*H 5. Pour déterminer les *p*H de précipitation, on peut employer la méthode décrite précédemment car les paliers correspondant à la précipitation sont ici visibles. La courbe de la figure 4 représente la neutralisation par une solution de soude 0,883 N/10, d'une solution préparée par mélange de 30 cm³ de salicylaldoxime N/10, 10 cm³ d'acide chlorhydrique 1,037 N/10 et 10 cm³ de solution de nickel à 1,730 g par litre. La partie A B de la courbe correspond à la neutralisation de l'acide fort. En B, *p*H 3,1, le précipité commence à se former; en C, *p*H 5,5, c'est le début de la neutralisation du réactif en excès.

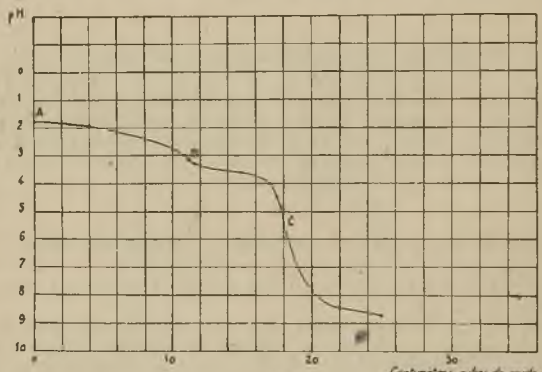


Fig 4

En faisant varier la concentration des ions Ni^{++} et celle du réactif, nous avons obtenu les résultats suivants :

/SaH/mol/g par litre	/Ni++/ion/g par litre	*p*H de précipitation	S calculé
$5 \; 10^{-2}$	$5 \; 10^{-3}$	3,15	$6,2 \; 10^{-18}$
$5,4 \; 10^{-2}$	$5,4 \; 10^{-4}$	3,45	$5 \; 10^{-18}$
$5,1 \; 10^{-2}$	$5 \; 10^{-5}$	4	$5 \; 10^{-18}$
$5 \; 10^{-2}$	$5 \; 10^{-6}$	4,45	$3,75 \; 10^{-18}$
$2 \; 10^{-2}$	$5 \; 10^{-6}$	3,9	$5 \; 10^{-18}$
$2,9 \; 10^{-2}$	$1,5 \; 10^{-2}$	3	$4,9 \; 10^{-18}$
10^{-2}	$5,3 \; 10^{-3}$	3,5	$3,75 \; 10^{-18}$

Le produit de solubilité est à peu près constant et voisin de $5 \; 10^{-18}$.

Courbe de solubilité :

Adoptons $S = 5 \; 10^{-18}$ et construisons la courbe de solubilité pour $/Sa\,H/ = 2 \; 10^{-2}$. Le *p*H de début de précipitation est donné ici par :

$$/H^{+}/^{2} = 3,2 \; 10^{-6} \; /Ni^{++}/$$

Cette courbe est représentée sur la figure 3.

On voit qu'à *p*H 5,5 la précipitation de nickel pour une solution ne renfermant initialement que 5 10^{-4} ion/g de nickel par litre peut être considérée comme complète.

Propriétés de la salicylaldoxime de nickel.

Variation de la solubilité avec le temps.

C'est un corps de couleur verte précipitant en grains fins qui s'agglomèrent très rapidement. Mais ces grains grossissent beaucoup plus vite que ceux de la salicylaldoxime de cuivre à cause de leur solubilité plus élevée. On constate que le *p*H d'une solution renfermant le réactif organique et l'ion Ni^{++} en contact de la salicylaldoxime de nickel fraîchement précipitée diminue avec le temps. Ceci est dû à l'évolution du précipité qui s'accompagne d'une diminution sensible de la solubilité. Cette diminution entraîne la précipitation d'une nouvelle quantité de nickel; des ions OH^- sont donc consommés, et le *p*H diminue. Nous avons constaté des diminutions de 1/2 unité de *p*H en 1 demi-heure. Arrêtons, par exemple, la précipitation d'une solution de nickel à *p*H 3,7. Si la concentration du réactif est M/50 (2 10^{-2}), la courbe de solubilité indique que la concentration des ions Ni^{++} dans la solution est encore voisine de 10^{-2}. Le produit de solubilité est égal à 5 10^{-10}. Au bout d'une demi-heure, on constate que le *p*H de la solution est égal à 3,23, soit $/H^+/ = 5,6\ 10^{-4}$; chaque ion Ni^{++} libérant 2 ions H^+, la concentration des ions Ni^{++} est alors voisine de 8 10^{-4}. Si nous portons ces valeurs dans la formule du produit de solubilité, nous obtenons $S \pm 4,2\ 10^{-10}$. Le produit de solubilité est devenu 10 fois plus petit.

Conditions à observer pour le dosage du nickel.

Les remarques faites au sujet du sel de cuivre s'appliquent aussi à la salicylaldoxime de nickel. Toutefois, le sel de nickel est beaucoup plus facile à laver. Il peut être précipité dans une solution plus riche en sel sans que la précision des résultats soit modifiée.

Dosage du nickel.

Le mode opératoire est identique à celui proposé pour le dosage du cuivre, mais la salicylaldoxime de nickel peut être filtrée sur creuset en verre fritté de porosité 3.

Le précipité renferme 17,74 0/0 de nickel.

Résultats :

Poids théorique de nickel	Salicylaldoxime de nickel	Poids du nickel trouvé
24,76	139,9	24,82
10,92	61,4	10,89
	61,6	10,92
4,95	27,8	4,93

Séparation et dosage du cuivre et du nickel.

Nous avons vu que le poids de métal à doser doit être compris entre 4 et 30 mg. Supposons une solution pauvre en cuivre (4 mg) et riche en nickel (30 mg). Nous nous plaçons ainsi dans un cas défavorable pour la séparation des éléments.

Supposons que le volume de la solution au moment de la séparation est voisin de 100 cm^3, c'est-à-dire que la concentration des ions cuivriques est supérieure à 5 10^{-4} (soit 32 mg par l). Pour cette concentration, nous avons vu précédemment qu'en présence d'une solution M/50 de salicylaldoxime, la précipitation du cuivre est complète à *p*H 2,5.

Si la solution renferme 30 mg de nickel, la concentration des ions Ni^{++} est voisine de 5 10^{-2}. La courbe de solubilité montre que pour une concentration M/50 de réactif la précipitation débutera vers *p*H 3,4.

Nous avons donc un domaine d'une unité de *p*H pour effectuer la séparation.

Il est donc indispensable de se placer à un *p*H déterminé, c'est-à-dire qu'il est nécessaire de tamponner la solution. Nous utilisons le tampon monochloracétique qui stabilise le *p*H vers 2,5-2,6 et n'apporte pas de perturbations dans la précipitation des composés.

Réactifs :

1° Solutions de soude 2 N et N/10;
2° Solution d'acide sulfurique N;
3° Solution de salicylaldoxime M/10 (voir précédemment);
4° Solution tampon monochloracétique renfermant 1 mol/g d'acide, soit 94,5 g et 1 mol/g de sel de sodium, soit 116,5 g par l.

I. — *Précipitation et dosage du cuivre.*

Mode opératoire. — A 20-30 cm³ de solution aussi peu acide que possible et renfermant au maximum 25 à 30 mg de cuivre et de nickel, ajouter de la soude N/10 jusqu'à commencement de précipitation, puis l'acide sulfurique N pour redissoudre complètement l'hydroxyde. Ajouter alors 15 cm³ de solution tampon, puis 20 cm³ environ de salicylaldoxime M/10. Lorsque tout le cuivre est précipité, la solution est encore M/50 en salicylaldoxime.

Filtrer après 2-3 heures sur creuset en verre fritté de porosité 4. Laver à l'eau distillée froide tant que le filtrat donne une coloration violette avec le fer ferrique.

Le précipité renferme 18,94 0/0 de cuivre.

II. — *Précipitation et dosage du nickel.*

Le filtrat et les eaux de lavage qui renferment le nickel occupent un volume d'environ 125 cm³. Si le poids de métal est de 4 à 5 mg, la solution renferme environ 5 10^{-4} ion par g par l. Rappelons qu'en présence d'une concentration N/50 du réactif, la précipitation sera complète dès *p*H 5,4. Or, après la séparation du cuivre, la concentration du réactif est faible : il est donc nécessaire d'ajouter une nouvelle quantité de réactif pour précipiter le nickel.

Mode opératoire. — Ajouter au filtrat 30-40 cm³ de salicylaldoxime M/10 puis de la soude 2 N goutte à goutte en suivant la neutralisation au papier de tournesol, par exemple; laisser reposer 2-3 heures et filtrer sur creuset en verre fritté de porosité 3 ou 4. Laver à l'eau distillée froide tant que le filtrat donne une coloration avec le fer ferrique. Sécher 1 heure à l'étuve à 105°. Le précipité renferme 17,74 0/0 de nickel.

Exemples :

	Poids du cuivre		Poids du nickel	
	Théorique	Trouvé	Théorique	Trouvé
I.....	5,69	5,72	24,76	24,85
II.....	30,36	30,47	24,76	24,82
III.....	5,69	5,72	4,95	4,93
IV.....	26,56	26,60	4,95	4,97

(1) Clark, *The determination of Hydrogen Ions*, London, 1928 (3e éd.). — (2) Landolt *Physikalisch-chemische Tabellen*. — (3) F. Feigl et A. Bondi, *Ber.* 1931, 64, 2819. — (4) F. Ephraim, *Ber.* 1930, 63, 1928, et *Ber.* 1931, 64, 1210. — (5) Lunden, *Zs phys. chem.*, 1906, 54, 532. — (6) Lach, *Ber.*, 1883, 16, 1782.

Wilhelm Reif, *Mikrochemie*, 1931, 9, 424. — Wilhelm Reif, *Z. anal. Chem.*, 1932, 88, 38-40. — S. Astin et H. L. Riley, *J. Chem. Soc. London*, 1933, p. 314. — F. Azzarello et A. Accardo, *Ann. Chim. Applicata*, 1933, 23, 483-490. — Ishibashi-Kishi, *J. Chem. Soc. Japan*, 1934, 55, 1060-1067. — Julius Grant, *Metal. Ind. London*, 1935, 46, 457-459. — F. Alten-Wandrowsky et E. Knippenberg, *Mikrochemie*, 1936, 20, 77-84. — D. N. Finkelstein, *Chem. J. Ser. B. J. Angew. Chem.*, 1937, 10, 2123-2129. — H. L. Riley, *J. Chem. Soc. London*, 1933, p. 895. — William Hopkin, *Organic Reagents for Metalls*, London, 1934. — Marian Chambers, *Chemist-Analyst*, 1937, 26, 522. — L.-P. Biefield et D.-E. Howe, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1939, 11, 251.

(Laboratoire de Chimie Analytique
de l'École de Physique et Chimie industrielles.)

N°114. — Recherches sur la décomposition pyrogénée des humates alcalins et alcalino-terreux jusqu'à 600°; par G. BOUILLOUX (15.3.45).

La pyrogénation des humates a été étudiée méthodiquement jusqu'à 600° par mesure de la proportion de carbonate formé aux dépens des groupes carboxylés salifiés de l'acide humique et aussi par l'examen des gaz dégagés au cours de l'opération.

Cette étude nous a révélé des anomalies non encore complètement expliquées, mais le phénomène, bien que plus complexe que dans le cas des acides humiques libres, a sensiblement la même allure quant à la conduite des groupes carboxyles, tout au moins.

On admet, en général, que dans le processus naturel de la formation de la houille, la substance génératrice riche en acides humiques (charbons jeunes) se transforme en perdant la presque totalité de ses groupes CO_2H alors que les OH phénoliques subsistent en partie. Ces derniers sont, en effet, encore présents dans les charbons mûrs. Comme, d'autre part, le phénomène semble avoir eu lieu à une température plus élevée que l'ambiante ($t \leqslant 300°$), l'action de la chaleur sur les acides humiques a fait l'objet de recherches pour reproduire le phénomène naturel.

C'est ainsi que Ubaldini et Simiramed (1) ont signalé un changement net à 300°-325°, ce qui fait penser que cette température marque un stade défini dans le processus naturel de carbonification. Par contre, Stadnikoff et ses collaborateurs (2) nient la possibilité de la formation de la houille par voie purement thermique, car la décarboxylation se poursuit encore à 375°. Les OH phénoliques plus stables résistent jusqu'à 350° alors que la décarboxylation commence dès 175°.

Or, si l'acide humique est le constituant fondamental des charbons jeunes, il ne faut pas oublier qu'une fraction importante de cet acide se trouve toujours à l'état d'humate de calcium (3). Il nous a donc paru intéressant d'étudier la pyrogénation de ce sel. A titre comparatif nous avons également étudié les humates de sodium et de baryum. Les sels essais effectués jusqu'à maintenant dans cette voie avaient été faits dans des buts industriels (influence des ions métalliques sur les rendements en goudrons, semi-coke, etc.) (4).

Principe des mesures, appareils.

L'action de la chaleur sur un sel alcalino-terreux d'acide organique se traduit par la formation de carbonate alcalino-terreux, d'une part, et de produits organiques plus complexes, d'autre part (produits cétoniques, en général).

Les humates ne peuvent échapper à cette règle et il apparaît tout de suite que 2 CO_2H donneront naissance à une molécule de CO_3Ca. Le titrage du CO_3Ca formé nous donnera donc le taux de décarboxylation de la substance humique. Le titrage du CO_3Ca a été effectué au moyen d'un « calcimètre » spécialement construit.

Mode opératoire. — Des prises de 0,5 g de l'humate à étudier, tamisé à 1.600 mailles/cm², sont chauffées respectivement à 100°, 150°, 200°, 250°, etc., 600°. Pour cela, la prise d'essai est placée dans une cavité cylindrique percée dans un petit bloc de bronze. La cavité est taraudée intérieurement et l'on y visse un bouchon fileté, également en bronze, que l'on serre fortement, de façon à comprimer la matière. De cette façon, les gaz peuvent se dégager, car la masse se rétracte à chaud et l'accès de l'air est pratiquement nul. D'ailleurs, quand on opère à haute température, on réduit encore les chances d'oxydation en noyant le bloc dans du charbon de bois en poudre. On obtient des résultats tout à fait semblables quand on opère avec ce bloc très commode ou quand on chauffe l'humate dans la vapeur de mercure. On ne peut employer l'azote qui donnerait du cyanure à haute température (16). Un couple thermo-électrique est fixé au bloc et l'on chauffe rapidement dans un petit four électrique jusqu'à la température de régime que l'on maintient 2 heures. La conductibilité de la masse de bronze assure une répartition calorifique uniforme. Après refroidissement, le contenu du bloc est transvasé sans pertes dans la fiole du calcimètre. Ce dernier est d'un modèle très petit; le tube gradué en 1/10 de cm³ a une capacité de 20 cm³. La fiole et le tube abducteur sont très petits. Cela permet d'immerger complètement l'appareil, fiole et tube gradué dans une cuve à eau profonde. On agite la fiole sous l'eau et l'on peut ainsi opérer à température constante, ce qui assure une précision suffisante pour ces essais. L'appareil est étalonné comme à l'habitude avec des prises connues de CO_3Ca.

La distillation du sel s'est effectuée sur 0,5 g dans une microcornue en pyrex plongée dans un bloc de bronze semblable à ceux décrits ci-dessus. On recueille les gaz sur le mercure.

Préparation et caractères des acides humiques.

Deux acides humiques (A et B) ont été expérimentés. L'acide A a été extrait du brun de Cassel et l'acide B d'une terre de forêt riche en débris ligneux putréfiés. Dans les deux cas, l'extraction a été faite par une solution de soude à 1 0/0, saturée de sulfate de sodium. Le but de ce sel est de provoquer la floculation des colloïdes minéraux (argile, etc.) et d'obtenir un produit moins riche en cendres. On sépare en même temps des résines dont les savons sont peu solubles dans les solutions salines concentrées. Après filtration on précipite l'acide humique brut par ClH, on filtre, lave et redissout dans une solution de fluorure de sodium à 1 0/0 pour l'acide A et dans CO_3Li_2 à 0.5 0/0 pour l'acide B qui est peu soluble dans FNa. On a soin, dans ce cas, de prendre un volume de solution lithique calculé approximativement pour ne salifier que 30 à 40 0/0 de l'acidité humique, on évite ainsi de redissoudre des substances étrangères.

La solution à nouveau filtrée est précipitée par ClH et l'acide humique lavé et séché est épuisé à l'alcool pour séparer l'acide hymatomélanique ainsi qu'un peu de résine.

Caractère des acides humiques.

	Acidité (en mg de KOH par g).						pouvoirs colorants
	totale	carb.	phénol.	azote	soufre	densité	compar.
Acide humique A.....	483	257	226	1 0/0	traces	1,460	1,00
Acide humique B.....	493	254	239	2,2 0/0	traces	1,370	0,40

L'acidité totale a été déterminée par la méthode d'Ubaldini (5) (titrage à la potasse alcoolique). L'acidité carboxylique a été déterminée par notre méthode au nitrate de lithium déjà décrite (6) pour l'acide A. Cette méthode ne s'appliquant pas à l'acide B dont le sel de Li est trop soluble, on a effectué le titrage par la méthode classique qui consiste à faire agir l'acide humique sur une solution de $(CH_3CO_2)_2Ca$ tenant en suspension du CO_3Ca et en dosant le CO_2 libéré (7) (15).

Préparation et propriétés des humates.

On sait que les acides humiques naturels renferment des CO_2H et des OH phénoliques; ces corps peuvent donc donner deux sels selon que l'on salifie la totalité des hydrogènes acides, ou seulement les groupes CO_2H. Nous n'étudierons ici que les deuxièmes car ils sont les mieux définis et que les premiers ne se rencontrent jamais dans la nature, puisque les acides humiques y sont en excès.

On prépare habituellement ces sels au cours même du dosage de l'acidité carboxytique par divers procédés qui reposent en général sur l'action d'un sel alcalin ou alcalino terreux à acide faible, sur l'acide humique. Les CO_2H déplacent l'acide faible, alors que les OH phénoliques n'attaquent pas le sel. On a employé les carbonates, acétates, etc. (8, 9, 10, 11). L'accord n'est d'ailleurs pas toujours absolu entre les diverses méthodes.

Pour préparer des humates alcalins en quantités importantes, nous avons neutralisé l'acide humique par des carbonates. Par ce procédé, on est sûr de ne salifier que les CO_2H et l'on opère à chaud pour chasser le CO_2. La difficulté est d'apprécier le virage, car la couleur foncée des solutions humiques interdit l'emploi de réactifs colorés. Nous avons tourné la difficulté de la façon suivante :

On a mis en suspension 100 g d'acide humique dans 2 l d'eau et on a ajouté une quantité de carbonate alcalin calculée d'après l'acidité pour être un peu supérieure à la quantité théorique. On agite alors jusqu'à dissolution et on évapore à sec 10 cm³ de la solution. On pèse 0,5 g du résidu pulvérisé, que l'on essaie au calcimètre. D'après le volume de CO_2 dégagé, on peut calculer approximativement l'excès de carbonate alcalin présent. On ajoute alors une quantité d'acide humique un peu inférieure au chiffre théorique nécessaire pour neutraliser cet excès, et on recommence la mesure après dissolution, et ainsi de suite, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus que quelques dixièmes de cm³ de CO_2, et on calcule exactement la quantité d'acide humique à rajouter pour avoir un sel ne renfermant plus de carbonate alcalin en excès, ce que l'on vérifie une dernière fois au calcimètre. On arrive ainsi, par approximations successives, à neutraliser l'acidité carboxylique avec une grande précision, surtout si l'on opère sur une masse importante de matière. On évapore à sec à 110° pour avoir le sel solide. Les sels alcalino-terreux se préparent facilement par double décomposition entre le sel de Li et le chlorure correspondant dont on a bien vérifié la neutralité.

Caractères des humates.

Sel	Solubilité dans l'eau	Densité à 15°	Titre en métal: Calculé d'après l'indice d'acide	Titre en métal: Trouvé
Humate de Li A....	en toutes proport.	1.529	3,12 0/0	3,17 0/0
Humate de Na A.....	en toutes proport.	1.568	9,58 0/0	9,71 0/0
Humate de Ca A....	très faible	1.571	8,45 0/0	8,22 0/0
Humate de Ba A....	nulle	1.822	24.00 0/0	23,14 0/0
Humate de Li B....	en toutes proport.	1.429	3,09 0/0	3,14 0/0
Humate de Ca B....	notable	1.455	8,35 0/0	5,43 0/0

Les humates alcalins, surtout ceux de Li, se présentent en fragments noirs très durs et très brillants, dont l'aspect rappelle le vitrain. Ils sont beaucoup plus noirs, plus durs et plus brillants que les acides humiques générateurs, mais ils perdent ces caractères dès qu'ils renferment un excès de carbonate.

L'accord est bon entre les titres en métaux théoriques et trouvés pour les sels alcalins, ce qui confirme la validité des méthodes de titrage. Pour les alcalino-terreux, on a trouvé des chiffres un peu faibles, ce qui indique une légère hydrolyse. Cette hydrolyse est considérable dans le cas de l'humate B de Ca.

Le titre en métal a été déterminé volumétriquement pour les humates alcalins en dissolvant 2 g du sel dans 30 cm³ d'eau ajoutant 50 cm³ de SO_4H_2 N/5. chauffant quelque temps au bain-marie. On ajuste ensuite à 101.4 cm³ (1,4 cm³ représentent à très peu de chose près le volume de l'acide H précipité), on filtre et on titre en retour avec HOK N/5 un volume connu de la liqueur.

Pour les sels de Ca et Ba, on a d'abord brûlé par NO_3K fondu et repris par l'eau. Ba a été précipité et pesé à l'état de SO_4Ba et Ca, à l'état de CO_3Ca.

Pyrogénation des humates. — Discussion des résultats.

On pourrait s'attendre à ce que le taux de carbonate formé au cours de la pyrogénation croisse régulièrement avec la température et devienne constant quand tout le métal est carbonaté. Or, en fait, il n'en est rien (fig. I). On constate que la carbonatation, sensible dès 200°, croît d'abord régulièrement et atteint un maximum vers 400°, puis elle décroît rapidement et est déjà très faible à 500° pour les humates alcalino-terreux. A 600° le sel de Na est encore carbonaté, mais le taux de CO_3Na_2 a beaucoup diminué. Le maximum est moins net avec l'humate de Ca B, mais néanmoins, la forme de la courbe est ébauchée.

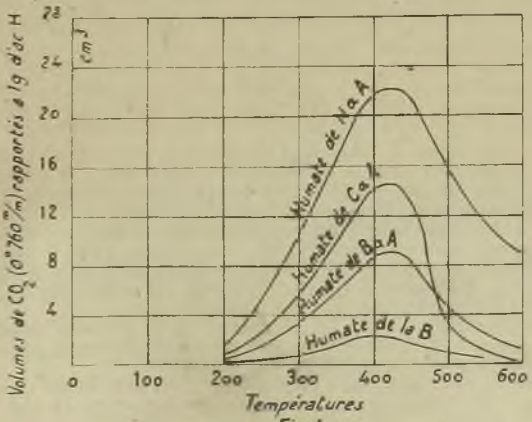


Fig. 1

Les maxima de carbonatation sont bien inférieurs à ce qu'exigerait la carbonatation totale; ainsi pour le sel de Na, elle correspond à environ 43 0/0 et pour le sel de Ca à 28 0/0 du chiffre théorique (soit 51,5 cm³ de CO_2 par g d'acide humique).

L'allure de la courbe suggère, *à priori*, l'existence de deux réactions antagonistes, l'une qui engendre le carbonate et l'autre qui le détruit.

Examen des gaz dégagés. — Les humates A de Ca et Na, soumis à la distillation sèche, nous ont donné un dégagement gazeux sensible à 220° et croissant régulièrement (fig. 2).

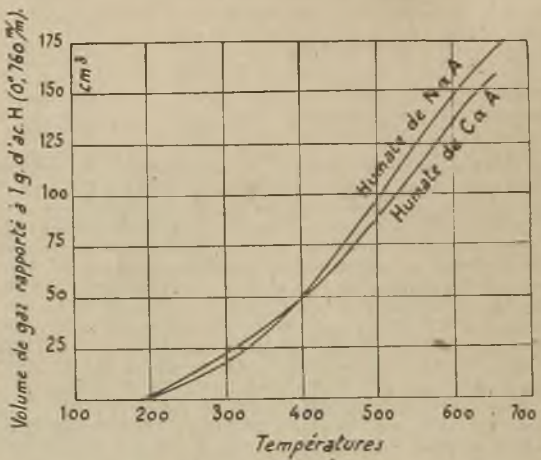


Fig. 2

L'analyse des gaz recueillis jusqu'à 420° (température voisine du maximum de carbonatation) montre qu'ils renferment respectivement 85 et 87 0/0 de CO_2 pour les humates de Ca et Na alors que les gaz recueillis entre 420° et 650° n'en renferment que 13 et 15 0/0 pour les même sels, le reste étant constitué par de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et des hydrocarbures gazeux. Il se dégage également de la vapeur d'eau dès le début et il n'apparaît que des traces de goudron.

On sait que les acides humiques libres à la pyrogénation modérée ne dégagent que du CO_2 (1, 2, 12) parfois souillé d'un peu de CO (13). Le CO_2 provient uniquement des groupes CO_2H. Or ici, tous les carboxyles étant bloqués, on ne devrait pas observer ce dégagement. On est donc conduit à admettre que : soit que le métal reste fixé au complexe humique, soit qu'il se produise une auto-décomposition sous l'influence des hydrogènes actifs voisins (OH phénoliques, par exemple) :

$$R\text{-}CO_2Na \longrightarrow R\text{-}Na + CO_2 \quad \text{ou}$$

$$R'\begin{cases} CO_2Na \\ OH \end{cases} \longrightarrow R'\begin{cases} CO_2H \\ ONa \end{cases} \longrightarrow R\begin{cases} H \\ ONa \end{cases} + CO_2$$

On peut alors facilement, à l'aide des courbes de carbonatation et de dégagement gazeux, faire le bilan de l'humate décomposé, sachant que 1 g d'acide humique A doit dégager 103 cm³ de CO_2 pour se décarboxyler complètement. On trouve alors que le sel de Na est à peu près complètement décarboxylé à 420° alors qu'il reste encore 5 à 10 0/0 des carboxyles initialement présents dans le sel de Ca. Ces chiffres ne peuvent d'ailleurs être qu'approximatifs, car, comme dans le cas de la distillation de la houille, les résultats varient notablement avec les conditions de la pyrogénation, et même d'un essai à l'autre. Toutefois, le maximum de formation du carbonate montre toujours une parfaite netteté.

Examen du résidu solide. — Si le mécanisme de la première réaction de pyrogénation est assez net, il subsiste bien plus d'incertitude sur la seconde, celle qui détruit le carbonate formé d'abord jusque vers 400°.

Les résidus de la pyrogénation à 500° ou 600° des sels de Ba et de Ca extraits à l'eau distillée, lui communiquant une réaction fortement alcaline. Il se forme donc de l'alcali caustique. Mais si l'on essaie de titrer cet alcali, on trouve un chiffre qui ne représente que quelques 0/0 de l'alcali total combiné initialement à l'acide humique.

En laissant macérer les résidus avec ClH à 50 0/0 pendant 24 heures dans le calcimètre, on observe un dégagement de CO_2 à peu près nul, alors que 40 à 60 0/0 du Ca, mais seulement 10 à 15 0/0 du Ba passent en solution. Il est à peu près impossible d'extraire la totalité du métal combiné, même par des traitements

plus violents. Le métal semble donc fixé d'une façon très stable encore indéterminée (physique ou chimique) et ce composé est sans doute à rapprocher du fait signalé déjà le siècle dernier (14) que les charbons préparés à basse température peuvent fixer les alcalis que l'on met à leur contact en donnant des combinaisons d'où l'on ne peut parfois récupérer l'alcali que par la combustion totale.

Quant au mécanisme de la destruction du carbonate initialement formé, on peut l'expliquer, soit par une nouvelle action des groupes actifs déplaçant le CO_2 (ce qui expliquerait dans une certaine mesure la présence de ce gaz dans les produits de distillation entre 420° et 650°) ou par une réduction du type :

$$CO_3Ca-C \longrightarrow 2\ CO-CaO.$$

Toutefois cette deuxième réaction semble assez peu admissible dans le cas de CO_3Ba et CO_3Na_2 très stables.

Sort des constituants secondaires. — L'azote donne parfois une trace de cyanure à 600°. Le soufre apparaît à l'état de sulfure à 300° et culmine sous cette forme vers 400°, puis il rétrograde à 500° et 600°.

Conclusion. — Le début de la pyrogénation des humates suit donc la même loi que celle des acides humiques quant à la décarboxylation. Le phénomène est seulement compliqué par le fait que CO_2 apparaît sous deux formes en proportions variables (CO_2 libre et carbonate). La décomposition est sensible dès 200°. (Stadnikoff (2, 12) indique que CO_2 commence à se dégager des acides humiques à 175°) et elle n'est pas encore terminée pour l'humate de Ca à 420°. (Ubaldini (5) indique que la décarboxylation de l'acide humique porte sur les 2/3 des CO_2H à 350°). Si l'on considère la formation de la houille par voie purement thermique, à partir des humates, il faudrait envisager des températures de 420° à 500°. Resterait à savoir quel serait le sort des OH phénoliques après ces traitements. Le peu de réactivité des résidus et la difficulté d'en éloigner le métal, ne nous ont pas permis d'en effectuer le dosage.

On pourrait également penser qu'un temps très long permettrait d'opérer la transformation à température peu élevée. Le temps influe, en effet, pour les basses températures, mais assez peu, puisqu'il faut porter le temps de chauffage de 2 H à 72 H à 200° pour doubler le volume de CO_2 dégagé au calcimètre. Par contre, en raison de l'accélération des vitesses de réactions, il n'a plus d'influence à haute température et on obtient le même résultat à 500° en 20 minutes qu'en 2 heures. Dans tous les cas, le phénomène de décarboxylation semble continu et ne présente pas de phases caractéristiques que l'on pourrait rapprocher d'un stade de la carbonification naturelle.

(1) I. Ubaldini et C. Siniramed, *Ann. Chim. applicata*, 1937, 27, 94-102. — (2) G. Stadnikoff, K. Ssyskoff et A. Uschakowa, *Brenn. chem.*, 1936, 17, 381-384. — (3) Agde et Schuremberg, *Brenn. chem.*, 1942, 23, 63. — (4) B. G. Simek et J. Ludmila, *Zpravy Ustavu Vedecky Vyzkum Uhli Praze*, 1935, 2, 276-233 (Prague). — (5) I. Ubaldini, *Brenn. chem.*, 1937, 18, 273-279. — (6) G. Bouilloux, *Bull. Soc.*, 1944, 11, 38-40. — (7) I. Ubaldini et C. Siniramed, *Acqua e gas*, 1932, 21, 98-105. — (8) E. V. Rakovskiif et T. Polyakoff, *Khim. Tverdogo Topliva*, 1933, 4, 129-136. — (9) Fuchs et Horn, *Brenn. chem.*, 1930, 11, 372. — (10) G. Stadnikoff, *Koll. Z.*, 1937, 80, 60-68. — (11) T. A. Kukharenko, *Khim. Tverdogo Topliva*, 1937, 8, 1054, 72. — (12) K. J. Ssyskoff, *Khim, Tverdogo Topliva*, 1936, 7, 953-961. — (13) W. Francis et R. V. Wheeler, *J. chem. soc.*, 1925, 127, 2236-2245. — (14) Berthelot et Jungfleisch, *Traité élémentaire de Chimie organique*, Paris, 1898, t. 1, p. 690. — (15) I. Ubaldini, *Koll. Z.*, 1937, 81, 188-190. — (16) Brevet anglais n° 262.802.

N° 115. — Viscosité des mélanges binaires (suite); par Raymond LAUTIÉ (21.3.45).

La racine carrée de la fluidité d'un mélange binaire normal ou mieux encore d'une solution aqueuse quelconque, en particulier d'électrolytes forts, varie linéairement avec la densité. Quand cette règle, plus précise que celle de Batschinski, est en défaut, on doit admettre qu'il se forme au moins un composé d'addition.

Règle de Batschinski. — Batschinski (1) relie linéairement au volume $U = 1/D$ la fluidité du corps pur très fluide (octane, benzène, acide acétique).

$$[1] \qquad \varphi = A.(U - U_0)$$

J'ai étendu cette règle aux sels fondus, aux mélanges sensiblement normaux et surtout peu visqueux (2) (essences légères), le long d'une courbe d'isocompositiou; à certains mélanges anormaux; aux huiles végétales et minérales à partir d'une température absolue $T = t + 273°,15$ suffisamment élevée (huile d'olive au-dessus de + 50°).

Avec le corps pur normal, la règle [1] devient d'autant moins correcte qu'on

approche du point de congélation ou que la viscosité s'élève plus rapidement. Pour plusieurs corps peu visqueux — octane, éthane dichloré, formiate de propyle, butyrate de méthyle, tétrachlorure de carbone, iodure de propyle, iodure d'isobutyle, thiophène, méthylpropylcétone, éthylbenzène, etc. — elle s'avère insuffisante au-dessous de (+ 20°), par conséquent, même dans un domaine où le liquide demeure normal et très fluide. Généralement, pour le corps pur, au-dessous du point d'ébullition normale, la courbe vraie des fluidités en fonction du volume, s'écarte de la droite de Batschinski quand la température décroît et que le volume tend vers le volume minimum vrai U_0. Elle passe nettement au-dessus. Le volume limite réel du fluide ou covolume connu avec une approximation acceptable par extrapolation, par exemple à partir de la loi du diamètre rectiligne de Mathias ou de celle plus correcte de Young, est toujours de beaucoup inférieur à U_0. Avec le pentane, la densité maxima admise est 0,8982. Celle déduite de [1] vaut 0,7510. La différence est grande. Pour D = 0,7510 la température n'est pas nulle mais voisine de (— 113°,6) et la fluidité diffère de O (environ 5 C. G. S.). A remarquer que la formule de Slotte, plus correcte :

$$[2] \qquad \varphi = K.(T - A)^{r}$$

s'annule à (— 165°,5) quand en fait D = 0,7990 et φ = 0,8 C. G. S. Donc ni [2], ni surtout [1] ne représentent la viscosité du fluide normal aux basses températures. En résumé, contrairement à l'opinion de Batschinski (1), *le covolume est toujours bien plus petit que le volume limite de la règle* [1] et la fluidité s'annule nettement plus bas que ne l'indique celle-ci. Cette constatation importante ne conduit pas à rejeter la règle de Batschinski, ni à ne plus considérer le produit $(M.U_0)$ de la masse moléculaire par le volume minimum, comme additif (1, 2 et 3). Elle montre seulement que la relation [1] à deux constantes par trop simple, ne peut être utilisée sans discernement et qu'on ne doit pas conclure à des polymérisations quand elle ne s'applique pas. Comme je l'ai déjà prouvé (4), seules des formules au moins à trois constantes représentent convenablement la fluidité dans un intervalle suffisant, surtout vers les basses températures ou pour les liquides visqueux.

D'autre part, la règle [1] s'applique à tous les mélanges normaux et à certains mélanges anormaux, *le long d'une courbe d'isocomposition*, dès qu'on dépasse une certaine température difficile à connaître *à priori*, même quand le liquide est fluide. Par exemple, avec l'huile d'olive, [1] ne devient correcte qu'au-dessus de (+ 50°). Au-dessous, la courbe vraie décroît moins vite que [1] et semble tendre assymptotiquement à l'axe des volumes, fait très général. On pourrait considérer la règle de Batschinski comme une règle limite vers laquelle tend la fluidité d'un liquide quelconque quand on élève suffisamment la température. Par contre, la règle d'additivité de $(M.U_0)$ ne convient pas aux corps purs quand ils sont très visqueux entre (0° et 20°), ou à gros poids moléculaire ($M > 250$, par exemple) et à des mélanges binaires à constituants chimiquement trop différents ou pas assez fluides. Au contraire, avec des constituants fluides (carbures d'hydrogène légers), j'ai à peu près, pour une droite d'isocomposition :

$$[3] \qquad U_0 = U_{01} \times (U_{02} - U_{01}).x$$

avec la variable (x) représentant la fraction moléculaire du constituant (1) dans le mélange (1 + 2). A noter enfin l'addivité de $(M.U_0)$ pour le corps pur fluide bien que ce produit soit différent du covolume moléculaire.

Je ne perfectionne pas sensiblement (2) la règle de Batschinski en introduisant une troisième constante sous la forme de l'exposant (n) supérieur à l'unité et, par contre, je complique sérieusement les calculs :

$$[4] \qquad \varphi = a.(U - U_0)^{n}$$

Pour l'octane, n = 1,135 et U_0 = 1,2740 contre U_0 = 1,3024 à partir de [1] et U_0 = 1,0441 à partir du diamètre de Young. L'amélioration très nette entre 0 et (+ 30°) ne se maintient pas au-dessous de (— 10°). Ces résultats sont généraux. Aussi je ne retiens pas [4] ni pour le corps pur, ni pour les mélanges. Parfois, j'utilise la formule suivante à trois constantes et d'un maniement mathématique plus simple que [4] :

$$[5] \qquad \varphi = \frac{a.(U - U_0)}{C - U}$$

qui, pour l'octane, donne a = 2057,1; c = 3,04462; U_0 = 1,2775 (même ordre de grandeur qu'avec [4], annulant toujours trop tôt la fluidité, mais un peu plus précise que [1] entre (— 10°) et (+ 30°). Pas plus que [1] et que [4] on ne peut l'appliquer ni au corps pur très visqueux ou aux mélanges peu fluides. Cependant, [5] plus commode que [4], est préférable à [1], entre 0° et le point d'ébullition.

chaque fois qu'on recherchera une précision meilleure, tant avec le corps pur peu visqueux qu'avec les mélanges suffisamment fluides.

Règle de la densité d'isocomposition. — J'ai montré (2) que :

$$[6] \qquad \varphi = a.(D_0 - D)^x$$

nettement supérieure à [1] surtout avec des corps assez peu fluides (normaux ou mélanges complexes le long d'une courbe d'isocomposition). Tant que la masse moléculaire du corps pur n'est pas trop élevée, le volume moléculaire déduit de [6] jouit de propriétés additives qui permettent d'étudier l'architecture de la molécule. Ce volume moléculaire est plus petit que celui de Batschinski et se rapproche assez du covolume classique, bien que lui étant toujours supérieur. Donc [6] ne convient pas aux très basses températures ou pour des corps purs trop visqueux mais sa supériorité sur [1], [4] et [5] est grande. Les mélanges la satisfont aussi, à composition constante, à partir d'une température impossible à déterminer *à priori* (inférieure à 0° pour les mélanges fluides; égale à (+ 20°) pour l'huile d'olive). Dans tous ces cas, [6] l'emporte nettement sur les précédentes.

Une simplification remarquable (2) et qui ne diminue pas beaucoup la précision au-dessus de 0° consiste à poser ($x = 0,5$) pour tous les liquides simples ou complexes :

$$[7] \qquad \sqrt{\varphi} = a.(D^0 - D)$$

A composition constante, la racine carrée de la fluidité varie linéairement en fonction de la densité absolue. Comme cette dernière est à son tour du premier degré par rapport à la température, j'ai dans les conditions habituelles :

$$[8] \qquad \sqrt{\varphi} = a + b.t$$

Je retrouve ainsi une relation que j'avais indiquée (5) en 1935. Elle n'est, en somme, qu'un cas particulier de celle de Slotte [2], dans laquelle je pose $x = 2$, ou dérive d'un trinome du second degré simplifié. *Elle devient utilisable dès que la fluidité dépasse* 10 *C. G. S.*

Exemples. — *a*) Octane : $\sqrt{\varphi} = 11,9134 + 0,083555.t$

b) Benzoate de benzyle : $\sqrt{\varphi} = 2,1282 + 0,056705.t$

t		0°	5°	15°	20°	40°	60°	80°	100°	120°	140°
a	φ calc.....	141,9	—	—	184,4	232,5	286,3	345,6	410,5	481,5	—
	φ expé.....	142,2	—	—	185,9	233,6	286,1	344,2	409,0	481,9	—
b	φ calc.....	—	5,81	8,86	—	19,33	31,70	44,51	60,82	79,80	101,20
	φ expé.....	—	5,18	8,24	—	19,33	30,68	44,56	60,39	81,96	99,70

A remarquer que [8] pour l'octane s'annule à (— 142°,5), ce qui est acceptable, et non pas vers (— 62°), comme l'exige la règle de Batschinski.

La règle [7], dite de la racine carrée à composition constante, s'applique aux corps purs normaux et à certains corps purs anormaux dès que la fluidité dépasse cinq C. G. S. Cependant des corps purs anormaux, de fluidité très supérieure à cinq, ne la suivent pas (acétone au-dessous de 0°; alcool éthylique au-dessous de + 40°), alors que l'huile d'olive lui obéit dès cette valeur. Mêmes constatations avec les mélanges. Dans ce dernier cas, D_0 est à peu près additif. Avec les mélanges binaires à isocomposition, j'ai, si les liquides ne sont pas trop visqueux ou trop dissemblables chimiquement :

$$[9] \qquad D_0 = D_{01} + (D_{02} - D_{01})x$$

analogue à [3]. Quand [9] n'est plus applicable, [7] peut l'être encore avec précision. Autrement dit [9] est beaucoup moins général que [7].

Remarque n° 1. — L'espace libre ($U - U_0$) de [1] devrait être remplaçable par sa valeur tirée des équations d'état (2) en négligeant la pression devant la pression interne cinétique. J'arrive à :

$$[10] \qquad \varphi = a.U^y.T^x$$

Bien que nécessitant des calculs plus compliqués, cette formule complexe à trois constantes (a, x et y) est fréquemment inférieure à celle de Batschinski. Elle conduit même à des exposants *très différents* de la théorie si l'on veut qu'elle représente les résultats expérimentaux dans un intervalle suffisant.

Exemples : octane ($0 < t < +120°$); $x = +3,5460$ au lieu de ($+2,0$); $y = (-0,8074)$ au lieu de ($+1$); acétylène dibromé ($0 < t < +100°$); $x = +4,0210$ au lieu de ($+2,0$); $y = (-3,0796)$ au lieu de ($+1$).

Le fait que]10] ne vaille pas [1], malgré l'introduction d'une constante supplémentaire, ne tient pas à ce que l'expression de la pression interne cinétique n'est pas très précise pour les états condensés; mais surtout à ce que la différence $(U-U_0)$ ne représente que grossièrement l'espace libre offert aux molécules. Autrement dit, l'espace libre de l'équation d'état est trop différent de celui de Batschinski, parce que le volume limite de [1] n'est pas le covolume. Dans ces conditions, puisque (x) et (y) n'ont pas de valeur théorique, je pose simplement $y = 1$ et je calcule l'exposant (x). Avec cette simplification, j'arrive (2) à une formule commode et assez correcte. Pour les liquides fluides, (x) oscille assez peu autour de trois.

Remarque n° 2. — Pour perfectionner [1], j'ai essayé :

$$[11] \qquad \varphi = a.(U - U_0)U \qquad \varphi.D = a.(U - U_0)$$

Exemples. — *a*) Pentane $\varphi = 867.(U - 1{,}2728).U.$
b) Octane $\varphi = 864.(U - 1{,}2858).U.$

	t	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°	110°
a	φ.D calc..	228,49	248,44	269,50	291,44	vaporisé							
	φ.D expé.	228,07	248,92	269,44	290,92								
b	φ.D calc..	102,8	116,8	130,6	144,8	159,7	175,0	191,0	207,2	224,4	242,2	260,6	280,5
	φ.D expé.	102,8	116,9	130,5	145,1	160,3	175,7	191,5	207,8	224,6	242,0	259,7	279,6

Dans ces deux cas, comme dans le cas général, [11] surclasse [1]. Cependant elle ne vaut ni [5], ni [6], ni [7]. Pour le pentane, le volume limite de [11] devient 1,2858. Encore trop fort par rapport au covolume probable (1,1133) il en est plus proche que celui de Batschinski : 1,3331; mais moins que celui de [7] : 1,2083. Cette classification de la valeur des formules précédentes est toujours vérifiée dans ce même sens. L'exemple qui suit le prouve d'une autre façon. Une huile synthétique, mélange complexe de carbures saturés acycliques et cycliques, qui sera étudiée en détails ultérieurement, sert de moyen de comparaison à [1], [5], [7] et [11]. Sa fluidité varie de 1,589 (0°) à 19,55 (+ 90°). La règle de Batschinski marche au-dessus de + 70°. La règle [11] est satisfaisante quand on dépasse 60°. La règle [5] convient dès 50° tandis que la règle [7] est correcte à partir de 20° (fluidité voisine de cinq C. G. S.).

Remarque n° 3. — L'eau, liquide fortement associé au-dessous de (+ 50°) ne suit [1] et [7] qu'au-dessus de (+ 65°). Les deux formules sont équivalentes dans ce cas. Leurs écarts, toujours négatifs entre (— 10°) et (+ 65°), la droite théorique étant supérieure à la courbe vraie, sont en effet du même ordre de grandeur à chaque température. Ils ne sont pas dus à la fluidité qui reste élevée (55,80 à 0° et 182,16 à 50°) et qui correspond bien aux cas où [1] et [7] sont en général valables, mais aux anomalies de volume (maximum de densité). Par contre [8] est correcte de (+ 20°) à (+ 100°) et le polynome réduit du troisième degré :

$$[13] \qquad \varphi = A + B.T^3$$

que j'ai donnée ici même (2) et (4) est satisfaisant de (— 5° à + 100°). Autrement dit, la fonction reliant la fluidité à la température, ne met pas en lumière pour l'eau les associations moléculaires.

En résumé, on ne connaît pas encore de relation générale entre la viscosité et la densité. Les formules proposées ne sont valables qu'à partir d'une certaine valeur de la fluidité ou plutôt de la température. Au-dessous, vers le point de vitrification, elles sont insuffisantes ou fausses. J'étais arrivé à de semblables conclusions pour les relations entre la fluidité et la température (4). Cependant ces dernières permettent d'aller plus loin, vers les grandes viscosités et l'état pâteux. Le problème ne sera résolu que par l'étude systématique de la fluidité des huiles, des sirops, des goudrons et enfin des liquides usuels aux basses températures, avec vérification de l'exactitude des lois de Poiseuille et de Stocke dans tous ces cas.

Fluidité des mélanges binaires. — Toutes les constantes des formules précédentes ne dépendent pas de la température mais de la composition du mélange. La meilleure représentation (5) des mélanges binaires est la fluidité considérée comme polynome du troisième degré de la fraction moléculaire (x) variant de zéro à l'unité, T restant constant :

$$[14] \qquad \begin{cases} \varphi = \varphi_1 + ax + bx^2 + cx^3 \\ \varphi_2 = \varphi_1 + a + b + c \end{cases}$$

qui se réduit au second degré dans des cas simples (liquides volatils semblables, carbures d'hydrogène légers). Je ne crois pas que le mélange binaire normal ou idéal simplifie beaucoup plus [14] et obéisse à l'additivité des fluidités. Dans des cas très nets où le mélange paraît normal, la courbe (φ, x) est certes parfois assez voisine de la droite; mais l'écart reste cependant net. Le fait que la fluidité soit au moins du second degré en (x), n'implique pas qu'il se forme réellement un composé

d'addition même très peu stable. La densité absolue peut aussi se représenter par un polynome du second ou du troisième degré. Il se peut que la densité du mélange idéal soit additive. Le plus souvent, la représentation de la densité nécessite un polynome de degré inférieur ou au plus égal au degré du polynome de la fluidité. Si (ρ, x) présente un maximum (ou un minimum), la courbe (D, x) peut ne pas l'avoir ou bien l'avoir pour une valeur différente de la variable. On admet (7) que le maximum de l'écart de la courbe d'une propriété physique à sa droite d'additivité détermine la constitution d'un composé d'addition dans le mélange binaire. Ceci est peut-être vrai pour certaines propriétés (densité). Encore faut-il se méfier. Pour cette même propriété, les courbes des écarts doivent donner un maximum pour la même valeur de la variable, *à toutes températures*. Dans le cas contraire, il y a au moins doute. Il est toujours plus prudent de faire appel aux courbes d'écart d'une ou plusieurs autres propriétés physiques très différentes qui doivent donner les maxima sensiblement pour la même abscisse. Un premier point à trancher est de savoir si le mélange idéal admet l'addivité de la propriété physique considérée. Pour la fluidité, il règne actuellement, selon moi, une sérieuse incertitude. La viscosité n'est certainement pas additive. La fluidité l'est à peu près et autant que la racine carrée de la viscosité. Il me semble que la meilleure addivité est donnée par la racine carrée de la fluidité [15]. L'exemple suivant sur le mélange : chlorobenzène, bromobenzène à 0° est significatif sur ce point. J'obtiens :

$a)\ \varphi = 88{,}00 + 37{,}00.x$
$b)\ \sqrt{\varphi} = 9{,}3810 + 1{,}799.x$
$c)\ \sqrt{\eta} = 0{,}1066 - 1{,}716.x$

Dans le tableau qui suit, les fluidités sont calculées à partir de ces trois relations.

x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
φ expé.....	88,00	91,30	94,72	98,33	101,72	105,35	109,03	112,76	116,79	120,87	125,00
φ de (a)....	88,00	91,7	95,4	99,1	102,8	106,5	110,2	113,9	117,6	121,3	125,00
φ de (b)....	88,00	91,41	94,88	98,42	102,1	105,69	109,41	113,21	117,07	121,0	125,00
φ de (c)....	88,00	90,91	93,95	97,16	100,5	104,0	107,8	111,7	115,9	120,3	125,00

Le tableau des écarts Δ entre la fluidité expérimentale et la fluidité calculée par une des trois relations est encore plus démonstratif.

x	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Δ de (a)..	0	— 0,40	— 0,68	— 0,77	— 1,08	— 1,15	— 1,17	— 1,14	— 0,81	— 0,43	0
Δ de (b)..	0	— 0,11	— 0,16	— 0,29	— 0,38	— 0,34	— 0,38	— 0,45	— 0,28	— 0,13	0
Δ de (c)..	0	+ 0,39	+ 0,77	+ 1,17	+ 1,22	+ 1,35	+ 1,23	+ 1,06	+ 0,89	+ 0,57	0

Le maximum ou les minima se placent pour Δ (a) vers 0.6; pour Δ (b) vers 0.7; pour Δ (c) vers 0,5. Ils dépendent essentiellement de la relation d'additivité. Celle-ci est donc *primordiale* pour le calcul du composé d'addition. Suivant le choix fait, on aurait ici trois composés possibles nettement différents, alors qu'on n'est pas sûr qu'il s'en forme vraiment un seul car les deux constituants ont de très grandes analogies. Ces résultats se retrouvent plus nettement encore pour les mélanges binaires dont les constituants sont chimiquement dissemblables ou de poids moléculaires fort éloignés. Cependant la règle d'additivité de la racine carrée de la fluidité me paraît la plus correcte parmi celles actuellement proposées.

Dire que :

$$\sqrt{\varphi} = \sqrt{\varphi_1} + (\sqrt{\varphi_2} - \sqrt{\varphi_1})x \qquad [15]$$

c'est dire aussi que :

$$= \varphi_1 + 2\sqrt{\varphi_1}(\sqrt{\varphi_2} - \sqrt{\varphi_1})x + (\sqrt{\varphi_2} - \sqrt{\varphi_1})^2x^2 \qquad [16]$$

donc que la fluidité du mélange binaire normal est du second degré de la concentration, analogue à [14] simplifiée ($c = 0$), aux coefficients près. Pour la densité D, l'additivité [17] :

$$D = D_1 + (D_2 - D_1)x \qquad [17]$$

paraît plus probable que celle de même type pour la fluidité, sans qu'on puisse trancher définitivement, car divers mélanges binaires considérés actuellement comme normaux, ne la suivent pas rigoureusement et, au contraire, se rattachent plutôt à [18] :

$$\begin{aligned} D_1 &= D_1 + mx + nx_2 + px_2 \\ D_2 &= D_1 + m + n + p \end{aligned} \qquad [18]$$

avec parfois la simplification importante $p = 0$. Cependant, dans le cas général, le composé d'addition ne pouvant pas être exclusivement de la forme trop particulière (A-B), correspondant à un maximum de l'écart pour $x = 1/2$, il faut adopter

le polynome du troisième degré, comme pour la fluidité. De même qu'avec celle-ci (ou la viscosité), dès qu'on doit utiliser un degré supérieur au second pour représenter convenablement les fait dans toute l'étendue des concentrations, on peut conclure à la formation d'un composé d'addition. En général, même quand de nouveaux corps prennent naissance, le polynome représentant la densité admet un degré moindre que celui de la fluidité pour une même précision, ou bien à degré égal arbitrairement choisi, la précision paraît meilleure avec la densité. Il faut retenir enfin que les dérivés extrêmes (pour $x = 0$ et $x = 1$) de la fluidité et de la densité sont finies et rarement nulles, excluant ainsi dans un développement limité les exposants fractionnaires de x inférieurs à l'unité.

Si l'on admet simultanément la loi d'additivité pour la fluidité et la densité, on a :

$$[19] \qquad \varphi = \frac{\varphi_1 D_1 - \varphi_2 D_2}{D_2 - D_1} + \frac{(\varphi_2 - \varphi_1)}{D_2 - D_1} \cdot D$$

L'expérience ne confirme que très exceptionnellement la variation linéaire de la fluidité en fonction de la densité, même dans le cas du mélange normal. Pourtant si ces deux propriétés physiques sont à la fois du second degré et passent en même temps par un maximum (ou un minimum), [19] est vérifiée. Pour les faibles concentrations, à condition de ne pas relier les deux constantes A et B aux fluidités et aux densités des deux constituants, on vérifie convenablement [20] :

$$[20] \qquad \varphi = A + B.D$$

En effet, dans ces domaines extrêmes, simultanément la fluidité et la densité varient linéairement avec la concentration exprimée en poids par litre de solution (6). Si dans ces domaines restreints, la dérivée de la courbe (D, x) s'annule; il en est de même de la dérivée de la courbe (ρ, x). L'insuffisance de [19] et de [20] conduit à étudier la courbe (ρ, D) dans le cas général. Elle est souvent une fonction du second degré en D. Quand elle est vérifiée sur toute l'étendue des concentrations, les dérivées de (D, x) et (ρ, x) s'annulent pour la même valeur de la concentration. Comme cas particulier, je trouve que la racine carrée de la fluidité est du premier degré en D. Ainsi la formule [7] s'étend aux mélanges binaires fluides à la fois sur une courbe d'iso-composition et sur une isotherme. Comme [19], elle n'exige que la connaissance des constantes des deux corps purs. La courbe (ρ, U) n'est pas une droite. Ceci tient à ce que dans la relation de Batschinski [1], le coefficient (A) et le volume limite U_0 dépendent tous deux de (x). Je pose dans le cas général :

$$\begin{cases} A = A_2 . x_2 + A_1 (1-x)_2 + A_3 x (1-x) \\ U - U_0 = \Delta U = \Delta U_2 . x_2 + \Delta U_1 . (1-x)_2 + B . x (1-x) \end{cases}$$

conduisant à un polynome en x au moins du second degré et au plus du quatrième. Les constantes A_3 et B ne sont pas calculables *à priori*. Cependant, dans quelques cas, j'ai : $A_3 = 2 \sqrt{A_1} \sqrt{A_2}$ et $B = 2 \sqrt{\Delta U_2 . \Delta U_1}$. On peut dire aussi que la fluidité est au moins du second degré en U et au plus du quatrième. Dans ce cas, comme dans le précédent, la formule n'est pas toujours calculable à partir des seules données des corps purs. Au moins une détermination expérimentale supplémentaire paraît nécessaire. On utilise, par exemple, la densité et la fluidité relatives à la concentration $x = 1/2$. Il est curieux que :

$$[21] \qquad \varphi = \frac{a + bU}{c + U} = \frac{A + B.D}{C + D}$$

soit plus commode et presque aussi correcte dans les cas habituels. Elle surclasse [20].

Fluidité des solutions diluées. — Le problème se simplifie si l'on néglige le domaine des fortes concentrations. Alors fluidité et densité sont bien au plus du troisième degré en (x) ou plus exactement en poids par litre de solution. Les constantes autres que celles du solvant pur peuvent ne pas intervenir et l'on aborde le cas des solides dissous. Dans ces conditions, la fluidité varie comme la densité ou mieux comme le volume spécifique, tant que les dilutions restent grandes. Un seul couple de données expérimentales suffit pour calculer le coefficient angulaire. J'améliore la précision et j'atteins les concentrations moyennes en admettant que la fluidité est un polynome du second degré en D ou mieux en U. Ici deux couples de données sont nécessaires. Cependant, j'ai un résultat presque aussi bon, et en n'utilisant qu'un seul couple de données, si je pose que la racine carrée de la fluidité est du premier degré en D. L'exemple des solutions aqueuses de glycérine dans l'eau, à 20°, confirme ces affirmations :

$$a) \ \varphi = 1097{,}72 - 1.000\ D$$
$$b) \ \varphi = 10\ 10.U - 912{,}316$$
$$c) \ \sqrt{\varphi} = 61{,}978 - 52{,}096.D$$
$$d) \ \varphi = \frac{1 - 0{,}8613.D}{D.(0{,}5371) - 0{,}413} \quad (\text{à } 25°)$$

Les trois premières fonctions sont calculées pour 0 0/0 et 10 0/0, la quatrième pour 5 0/0 et 10 0/0. A partir de ces relations, comparons la fluidité calculée à 20° d'une solution de glycérine à 30 0/0 à celle trouvée expérimentalement $\rho = 39,98$ C. G. S. La fonction (*a*), convenable jusqu'à 10 0/0, conduit à $\rho = 25,0$ trop faible. La fonction (*b*), excellente jusqu'à 10 0/0, donne 29,23, en légère amélioration sur la precédente. La fonction (*c*), satisfaisante jusquà 20 0/0, fournit 37,15, c'est-à-dire presque la valeur expérimentale. La fonction (*d*) donne 39,84. Elle est un peu supérieure à (*c*) mais exige trois constantes au lieu de deux. Cette classification de la précision des formules proposées est rarement en défaut. A noter que pour le solvant eau, les intervalles de validité sont toujours plus grands qu'avec les autres solvants.

Cas des électrolytes. — Les électrolytes forts en solution aqueuse diluée suivent aussi les règles ci-dessus; mais la règle de la racine carrée de la fluidité s'avère encore générale et une des plus précise surtout si l'on remarque qu'elle n'utilise que deux constantes. L'exemple d'une solution aqueuse de potasse pure à 20° le démontre nettement.

$$\sqrt{\varphi} = 21,11 - 11,16.D$$

C	0	1	2	3	4	5	6	7	8
D expé.....	0,9982	1,0459	1,0905	1,1334	1,1746	1,2145	1,2530	1,2904	1,3264
φ expé.....	99,50	90,07	80,68	71,70	63,41	55,39	48,07	42,00	36,11
φ calc.....	99,50	89,17	80,0	71,6	64,0	57,1	50,8	45,1	39,8

La concentration (*c*) exprime le nombre de mol/g par l de solution à 20°. La densité est mesurée à 1/10000 près. Pour la fluidité, la seconde décimale est correcte à $\pm$ cinq unités près.

On voit que même pour des concentrations élevées, à plus de 20 0/0 en poids, la relation est suffisante. En pratique, sauf des cas spéciaux, on ne dépassera pas le 10 0/0 en poids, ou la normalité. Il faut faire la remarque suivante : les solutions aqueuses d'électrolytes, pour des dilutions supérieures à cinq fois la normalité, suivent tout aussi bien [20] que [7]. La fluidité varie comme la densité [20] et [22] :

$$[22] \qquad \varphi = \varphi_0 + K(D - D^0)$$

Le coefficient (K), en général négatif, dépend de la température et de la nature du solvé.

Remarque n° 4. — Comme pour la densité.on peut douter de l'additivité absolue des volumes du mélange binaire liquide. A température constante, mélangeons (x) molécules du gaz n° 1 à (y) molécules du gaz n° 2, pour obtenir une seule phase gazeuse de (z) molécules, les deux volumes initiaux et le volume final étant les mêmes. Le rapport de la pression finale totale P à la somme des pressions partielles P1 et P2 des constituants varie avec le volume commun. Il tend vers $\frac{z}{x+y}$ quand ce dernier tend vers l'infini, donc vers l'unité s'il n'y a pas réaction chimique. Pour ces mêmes gaz, mais considérés à la même pression, le rapport du volume total V du mélange à la somme des volumes initiaux V1 et V2 des constituants tend aussi vers $\frac{z}{x+y}$ quand la pression commune P tend vers zéro, donc vers l'unité s'il n'y a pas réaction chimique. Les deux rapports précédents ont même valeur limite. Dans le cas général, même à grande dilution, la pression totale ne vaut pas exactement la somme des pressions partielles, contrairement à la première loi de Dalton. Aux faibles pressions, le rapport des pressions varie linéairement avec la pression totale. Pour les trois gaz dilués, j'ai simultanément, avec un volume total V et des volumes partiels V1 et V2 :

$$\begin{cases} PV_1 = x\ RT + x.A_1P + x.B_1P^2 \\ PV_2 = y\ RT + y.A_2P + y.B_2P^2 \\ PV\ = z\ RT + z.A\ P + z.B\ P^2 \end{cases}$$

valables, au-dessus des températures critiques, jusque vers six atmosphères et parfois plus. Ces conditions remplies, on voit que le rapport volumétrique tend bien vers $\frac{z}{x+y}$ et qu'*à priori*, aux grandes dilutions et sauf d'exceptionnelles valeurs de la température, il varie linéairement avec la pression commune P. La seconde loi de Dalton (additivité des volumes) ne peut être satisfaite que si simultanément et indépendamment de la pression :

$$z = x + y; \qquad (x + y)\ A = xA_1 + yA_2; \qquad (x + y)\ B = xB_1 + yB_2$$

La première condition est réalisée quand il n'y a pas réaction chimique, et vérifiée par l'étude expérimentale des trois équations d'état précédentes. Les

deux autres conditions ne paraissent possibles qu'avec des constituants gazeux voisins soit chimiquement, soit physiquement. Si pour les mélanges gazeux qui sont les cas les plus favorables et où les actions intermoléculaires sont faibles, la loi simple d'additivité n'est pas correcte à coup sûr, il y a, dans le cas des mélanges liquides où les forces intermoléculaires jouent un rôle de première importance, de fortes présomptions pour qu'elle soit moins certaine encore. Pratiquement, la seconde loi de Dalton est nettement plus approchée que la première, surtout au-dessous d'une atmosphère où la seconde condition et *à fortiori* la troisième n'interviennent presque pas devant les grandes valeurs des volumes :

$$V = V_1 + V_2 + [(x + y)A - xA_1 - yA_2] + [(x + y)B - xB_1 - yB_2].P$$

Remarque n° 5. — A la fois, pour le corps pur normal, pour le mélange binaire normal sur une courbe d'isocomposition et sur une courbe isotherme, et pour les solutions diluées, j'accrois la précision et l'étendue du domaine de validité, en remplaçant la formule [7] de la racine carrée par [6], ce qui exige un couple de données expérimentales supplémentaire : résultat conforme (6) à celui de la discussion de [14]. L'exposant (x), dans tous les cas, est supérieur à un, souvent voisin de deux, rarement supérieur à trois. S'il atteint des valeurs anormales, on doit conclure à des polymérisations ou à la formation de composés d'addition. L'inverse n'est pas forcément vrai.

Conclusions. — Dès qu'un liquide pur et un mélange à composition constante, sensiblement normaux, admettent une fluidité supérieure à cinq C. G. S., la racine carrée de cette dernière varie linéairement en fonction de la densité. Des liquides anormaux purs ou complexes peuvent encore suivre cette règle. Par contre, si elle ne se vérifie pas, il y a de grandes chances pour qu'il se fasse de fortes polymérisations, surtout sensibles vers les basses températures. Dans ce domaine, bien avant la vitrification, elle est en défaut même pour les corps purs qui passent pour simples et normaux dans les conditions habituelles, sans qu'on doive incriminer des erreurs de mesure. Cependant, il serait bon, pour tous les liquides, dès qu'ils deviennent pâteux (grandes viscosités, basses températures) de vérifier si les nombres trouvés ont vraiment un sens, autrement dit si les lois de Poiseuille ou de Stockes, suivant les appareils utilisés, restent correctes dans ces cas extrêmes d'un haut intérêt, à la fois pratique et théorique, par exemple pour la tenue des lubrifiants et la constitution moléculaire.

A température constante, le mélange binaire suffisamment fluide (fluidité supérieure à dix C. G. S.) et normal suit sensiblement la règle de la racine carrée de la fluidité. Elle est encore satisfaisante par certains mélanges binaires anormaux. Sa vérification ne prouve donc pas la normalité d'un mélange. Par contre, sa mise en défaut nette plaide en faveur d'une anomalie. Si l'on ne calcule pas son coefficient angulaire à partir des fluidités et des densités des deux constituants purs, mais si on le détermine directement en partant d'un couple de données expérimentales dans les domaines dilués, elle s'applique à tous les mélanges binaires, en particulier aux solutions aqueuses d'électrolytes et ce, tant que les concentrations restent faibles (moins de 10 0/0 en poids environ). Dans ce dernier cas très important et pratiquement dans ce même domaine, on vérifie plus simplement et avec une bonne précision, que la fluidité varie comme la densité.

(1) Batschinski, *Zeit. fur. phys. chim.*, 1914, 84, 643. — (2) R. Lautié, *B. S. C.*, 1944, 11, 161. — (3) R. Lautié, *B. S. C.*, 1940, 7, 690. — (4) R. Lautié, *B. S. C.*, 1945. — (5) R. Lautié, *B. S. C.*, 1935, 2, 1467. — (6) R. Lautié, *B. S. C.*, 1945. — (7) Dolezalek, *Zeit. fur. phys. Chim.*, 1908, 64, 727.

N° 116. — Sur le dosage du chlore actif dans les solutions de chlorite de sodium, l'eau de Javel et les mélanges de ces deux agents de blanchiment ; par M. CHÊNE et C. DEISSENBERG (26.3.45).

Le chlorite de sodium est un produit industriel nouveau qui sera utilisé avec avantage dans le blanchiment. Les auteurs étudient les méthodes de dosage volumétrique du chlorite et des mélanges chlorite-eau de Javel, ils précisent les conditions de ces titrages, convenant pour les laboratoires techniques.

Le chlorite de sodium a été introduit assez récemment dans la pratique industrielle, aux États-Unis, à la suite de travaux de Taylor, White, Vincent et Cunningham (1). Il est employé à la délignification des végétaux et au blanchiment des fibres naturelles ou artificielles. C'est un produit de choix pour traiter les celluloses, il intervient comme un oxydant très doux capable d'attaquer sélectivement les constituants non cellulosiques en ménageant remarquablement les fibres. Son action paraît due essentiellement au bioxyde de chlore qu'il libère en milieu

acide, du moins en l'absence des matières organiques. Le peroxyde de chlore apparaît aussi lorsqu'on fait réagir, dans certaines conditions, le chlorite sur l'hypochlorite et l'emploi des deux agents présente des avantages pour le blanchiment de diverses pâtes à papier.

Ayant à titrer des mélanges de chlorite et d'eau de Javel, par un procédé susceptible d'être utilisé facilement dans les laboratoires industriels, nous avons appliqué la méthode volumétrique de Bray (2) et la variante de Clarens (3). Nous avons observé que pour obtenir des résultats concordants il faut respecter strictement diverses conditions, dont certaines avaient été minutieusement indiquées par Bray et précisées encore par Foerster et Dolch (4). Il nous paraît intéressant de donner les résultats de plusieurs séries de mesures que nous avons effectuées et les observations que nous avons pu faire, tant pour préciser la conduite de ce dosage délicat que pour apporter une contribution à l'étude des conditions de stabilité de mélanges chlorite-hypochlorite.

Rappelons que la méthode de Bray repose sur les bases suivantes: en milieu alcalin le chlorite est sans action sur l'acide arsénieux et l'hypochlorite réagit seul; en milieu acide le chlorite libère quantitativement l'iode de l'iodure de potassium. Pour titrer, selon Bray, un mélange des deux corps, on le traite par un excès de liqueur arsénieuse et on détermine par un dosage en retour la quantité d'anhydride arsénieux non oxydée par l'hypochlorite, puis, ajoutant de l'iodure de potassium et passant en milieu acide, on dose le chlorite par l'iode libéré.

Les équations suivantes rendent compte des réactions successives:

$$a)\quad 2\ ClONa = 2\ ClNa + O_2 \qquad As_2O_3 + O_2 = As_2O_5 \qquad (I)$$

$$As_2O_3 + 2\ I_2 + 2\ H_2O = As_2O_5 + 4\ IH \qquad (II$$

$$b)\quad ClO_2Na + 4\ IK + 2\ SO_4H_2 = ClNa + 2\ I_2 + 2\ SO_4K_2 + 2\ H_2O \qquad (III)$$

$$2\ I_2 + 4\ S_2O_3Na_2 = 2\ S_4O_6Na_2 + 4\ INa \qquad (IV)$$

Il est commode d'exprimer le chlorite, comme l'hypochlorite, en « chlore actif », poids du métalloïde qui libérerait la même quantité d'oxygène que l'agent de blanchiment.

Clarens, pour doser les chlorites qui peuvent se former transitoirement pendant la transformation des hypochlorites alcalins en chlorates, a opéré de la façon suivante: l'hypochlorite est titré sur une portion du mélange comme il vient d'être indiqué, puis, sur une autre portion, c'est l'ensemble chlorite + hypochlorite qui est titré par iodométrie en milieu acide. Pour ce second dosage, à la réaction (III) donnée par le chlorite s'ajoute la réaction:

$$ClONa + 2\ IK + SO_4H_2 = ClNa + I_2 + SO_4K_2 + H_2O \qquad (V)$$

Nous dosons des mélanges de solutions étendues de chlorite de d'eau de Javel diluées, la teneur en chlore actif de chacun des constituants étant préalablement déterminée. En solutions concentrées, les résultats des dosages ne sont pas constants, le chlorite et l'hypochlorite réagissant rapidement pour donner soit du bioxyde de chlore soit du chlorate. Il convient de faire les titrages sur des solutions renfermant quelques grammes de chlore actif par litre; les mesures sont effectuées le plus rapidement possible à l'abri d'une lumière trop vive.

Nous employons les solutions suivantes:

1° Solution de chlorite à 2,698 g de chlore actif par litre, préparée en dissolvant l'hydrate cristallisé $ClO_2Na.3\ H_2O$.

Eau de Javel diluée à 0,824 g de chlore actif par litre.

Conservées à l'abri de la lumière et au-dessous de 20° C, ces solutions sont mélangées au moment du dosage;

2° Liqueur de Penot à 4,948 de As_2O_3 par litre, elle est préparée en dissolvant l'anhydride arsénieux dans la plus petite quantité possible de soude caustique et en neutralisant par l'acide sulfurique, puis en ajoutant 20 g par litre de bicarbonate de soude, exempt de carbonate, en vue du dosage iodométrique en retour.

Solution d'iode N/10; 1 cm³ correspond à 3,55 mg de chlore actif. Même maintenue à l'obscurité et à froid, la solution s'affaiblit; on la vérifie avant chaque série de dosages.

Solution d'hyposulfite de soude N/10, préparée, avec de l'eau distillée exempte de sels métalliques, au moins une semaine avant le titrage et vérifiée.

Iodure de potassium à 33 g par litre.

Acide sulfurique 2 N environ.

Les tableaux suivants rendent compte de quelques-unes des mesures que nous avons effectuées, chaque dosage ayant été répété plusieurs fois et les résultats, donnés à 0,05 cm³ près, étant la moyenne de détermination dont la concordance sera signalée.

1re *série de dosages :*

Chlore actif de l'eau de Javel. Il s'agit ici d'une eau de Javel fraîchement préparée et récemment diluée, accusant la même teneur en chlore actif par la méthode de Penot et par iodométrie, donc exempte de chlorite.

N° des dosages	Eau de Javel cm³	Chlorite cm³	Liqueur de Penot cm³	Temps d'arrêt minutes	Iode cm³	Différence	Concordance des résultats
1	25	0	20	nul	14,25	5,75	défectueuse
2	25	0	20	1	14,20	5,80	excellente
3	25	0	20	2	14,20	5,80	—
4	25	0	20	5	14,20	5,80	—
5	25	25	20	2	14,20	5,80	—
6	25	25	20	5	14,20	5,80	—

L'addition de la liqueur de Penot doit se faire d'un seul coup, comme l'ont montré Foerster et Delch, de façon à éviter la mise en liberté d'acide hypochloreux, cet acide réagissant rapidement avec le chlorite pour donner du bioxyde de chlore.

Nos résultats montrent que les réactions (I) ne sont pas instantanées. il convient, pour doser l'eau de Javel, dans ces conditions, d'attendre deux minutes avant le titrage en retour.

L'introduction du chlorite ne modifie pas les résultats.

On voit que, en milieu alcalin et aux concentrations que nous utilisons pour les dosages, le chlorite et l'hypochlorite ne réagissent pas en quantités mesurables pendant les quelques minutes nécessaires pour effectuer correctement ce dosage.

2e *série de dosages :*

Dosage arsénométrique de l'eau de Javel suivi du dosage iodométrique de chlorite.

N° des dosages	Javel cm³	Chlorite cm³	Penot cm³	Temps d'arrêt	Iode cm³	Différence	IK cm³	SO_4H_2 cm³	Temps d'arrêt	Hyposulfite cm³	Concordance des résultats
7	0	25	0	—	—	—	25	5	3	19,0	excellente
8	25	0	0	—	—	—	25	5	3	5,8	—
9	25	25	20	2	14,2	5,8	25	5	1	18,95	défectueuse
10	25	25	20	2	14,2	5,8	25	5	3	19,0	excellente
11	50	25	20	2	8,4	11,6	25	5	3	19,0	—
12	75	25	20	2	2,6	17,4	25	5	3	19,0	—
13	75	25	20	2	2,6	17,4	25	10	3	19,0	—
14	75	25	20	2	2,6	17,4	25	20	3	19,0	—
15	250	25	60	2	2,0	58,0	25	25	3	19,0	bonne

Pour le second dosage, nous avons suivi à la lettre les prescriptions de Bray et notamment celle d'attendre 3 minutes entre l'addition d'acide sulfurique et le dosage de l'iode libéré par le chlorite; cet arrêt est nécessaire car la réaction entre le chlorite et l'iodure de potassium (équation III) n'est pas instantanée, il se formerait transitoirement des composés oxygénés de l'iode capables de transformer l'hyposulfite en sulfate.

On vérifie que ce temps est convenable, ainsi que les quantités des réactifs indiquées par le tableau; celle d'acide sulfurique peut être augmentée sans inconvénients. Moyennant ces précautions, on trouve exactement la quantité de chlore actif de chacun des constituants du mélange quelles que soient leurs proportions.

Nous avons fait bien d'autres mesures que celles rapportées ici pour nous assurer de ces résultats; on pourrait craindre en effet que la réaction II, qui n'est complète qu'en milieu alcalin, tende, lorsqu'on passe en milieu acide, à se produire en sens inverse, avec mise en liberté d'iode qui fausserait le dosage du chlorite. Il faut admettre que, dans les conditions où on se trouve, la réaction du chlorite sur l'iodure de potassium, pourtant non instantanée, est plus rapide que celle de l'acide iodhydrique sur l'acide arsénique, l'iode libéré par le chlorite pouvant intervenir pour s'opposer à la réaction entre IH et As_2O_5.

3e *série de dosages :*

Dosage iodomét ique en milieu acide, selon Clarens.

Comme l'auteur n'indique aucune précaution autre que celle d'effectuer le plus rapidement possible le dosage, nous avons opéré dans les conditions indiquées pour la méthode de Bray et en tenant compte des remarques que nous avons précédemment signalées.

N° de dosage	Javel cm³	Chlorite cm³	IK cm³	SO_4H_2 cm³	Temps d'arrêt minutes	Hyposulfite cm³	Concordance des résultats
16	25	25	25	5	1	24,75	défectueuse
17	25	25	25	5	3	24,80	excellente
18	25	25	25	5	10	24,80	—
19	25	25	25	5	20	24,75	médiocre

Les résultats sont corrects à condition de respecter le temps d'arrêt de 3 minutes avant le titrage à l'hyposulfite; des temps trop longs conduisent à des pertes d'iode.

On peut attirer l'attention sur le fait que les mélanges chlorite, hypochlorite et iodure de potassium peuvent rester plus de 10 minutes en milieu nettement acide sans que les résultats soient modifiés. Si le chlorite et l'hypochlorite réagissaient avec mise en liberté de bioxyde de chlore, ou formation de chlorate, il n'en il n'en serait pas ainsi.

Il faut donc encore admettre que, dans les conditions où nous opérons, les réactions possibles entre le chlorite et l'hypochlorite sont plus lentes que les réactions de chacun de ces corps avec l'iodure de potassium.

Les résultats sont complètement changés si l'on ajoute l'acide sulfurique avant l'iodure de potassium.

N° de dosage	Javel cm³	Chlorite cm³	SO_4H_2 cm³	Temps d'arrêt minutes	IK cm³	Hyposulfite cm³	Concordance des résultats
20	25	25	5	3	25	22,0	défectueuse
21	25	25	5	10	25	21,1	très défectueuse

Les résultats sont discordants et trop faibles, on observe des pertes importantes de bioxyde de chlore, reconnaissable à son odeur au-dessus des mélanges, qui jaunissent.

Dosages effectués avec une eau de Javel qui contenait initialement du chlorite.

Nous avons fait plusieurs séries de mesures avec une eau de Javel, qui nous avait donné quelques difficultés pour les dosages. Les résultats suivants montrent que ce produit renfermait des quantités notables de chlorite, d'ailleurs variables avec le temps.

Avant le dosage nous avons amené cette eau de Javel à titrer, par la méthode de Penot, 0,824 g de chlore actif comme dans des essais précédents. Voici les résultats donnés par la méthode de Bray :

N° des dosages	Javel cm³	Chlorite cm³	Penot cm³	Temps d'arrêt	Iode cm³	Différence	IK cm³	SO_4H_2 cm³	Temps d'arrêt	Hyposulfite cm³	Concordance des résultats
3 *bis*	25	0	20	2	14,2	5,8	—	—	—	—	excellente
8 *bis*	25	0	0	—	—	—	25	5	3	7,85	bonne
7 *bis*	0	25	0	—	—	—	25	5	3	19,0	excellente
22	10	25	20	2	17,7	2,3	25	5	3	19,85	passable
10 *bis*	25	25	20	2	14,2	5,8	25	5	3	21,05	—
11 *bis*	50	25	20	2	8,4	11,6	25	5	3	23,10	—
12 *bis*	75	25	20	2	2,6	17,4	25	5	3	25,10	—
23	90	25	25	2	4,1	20,9	25	5	3	26,25	—

Les dosages de l'hypochlorite par arsénométrie sont constants; les teneurs en chlore actif sont plus faibles que celles obtenues par iodométrie. Les différences se retrouvent en présence du chlorite ajouté, mais la concordance des mesures est moins bonne dans ce mélange en voie d'évolution. L'extrait de Javel renfermait initialement 26 0/0 de son chlore actif à l'état de chlorite.

Le même produit qui, au lieu d'être dilué au moment de l'emploi, avait été étendu de trois fois son volume d'eau 6 mois avant le dosage, accuse des quantités de chlorite plus faibles; elles vont en décroissant avec le temps.

Les séries suivantes, des mesures ont été effectuées sur des liqueurs préparées pour des blanchiments avec le produit dilué depuis 6 mois.

N° des dosages	Javel cm³	Chlorite cm³	IK cm³	SO_4H_2 cm³	Temps d'arrêt minutes	Hyposulfite cm³	Concordance des résultats
8 *ter*	25	0	25	5	3	7,4	bonne
7 *bis*	0	25	25	5	3	19,0	excellente
17 *bis*	25	25	25	5	3	26,4	passable
24	50	25	25	5	3	33,85	—
25	75	25	25	5	3	41,2	—

La quantité de chlorite dans l'extrait de Javel n'est plus que les trois quarts de celle que nous avions trouvée précédemment.

Trois mois après, cette quantité a considérablement diminué.

N° des dosages	Javel cm³	Chlorite cm³	Penot cm³	Temps d'arrêt minutes	Iode cm³	Différence	IK cm³	SO_4H_2 cm³	Temps d'arrêt minutes	Hyposulfite cm³	Concordance des résultats
7 *bis*	0	25	0	—	—	—	25	5	3	19,0	excellente
10 *ter*	25	25	20	2	14,2	5,8	25	5	3	19,4	passable
11 *ter*	50	25	20	2	8,4	11,6	25	5	3	19,8	—
12 *ter*	75	25	20	2	2,6	17,4	25	5	3	20,2	—

Les concordances des dosages sont moins bonnes dans tous les systèmes en voie d'évolution. Ces observations confirment les remarques de Clarens (5) concernant les transformations des solutions d'hypochlorite.

Conclusions. — On dose correctement par volumétrie les mélanges de chlorite et d'eau de Javel en opérant sur des solutions très diluées et en tenant compte du temps nécessaire pour que les réactions sur lesquelles reposent les dosages soient complètes.

Dans les conditions que nous avons précisées, l'hypochlorite en milieu alcalin en présence d'anhydride arsénieux, le chlorite et l'hypochlorite en milieu acide en présence de l'iodure de potassium sont détruits cependant assez rapidement avant qu'ils n'aient pas le temps de réagir l'un sur l'autre.

Le chlorite qui peut se former au cours des transformations spontanées de l'eau de Javel peut être dosé par les mêmes méthodes, lorsqu'on ne peut recourir à une méthode potentiométrique (6).

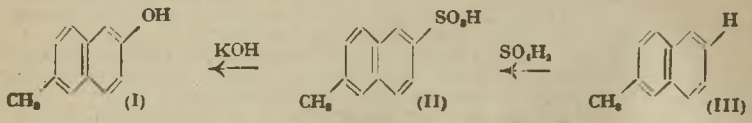
(1) M. C. Taylor, J. F. White, G. P. Vincent et G. L. Cunningham, *Ind. Eng. Chemistry*, juillet 1940, p. 899-903. — (2) W. Bray, *Z. physik Chem.*, 1906, **54**, 731-749. — (3) J. Clarens, Thèses, Toulouse, 1913, p. 9. — (4) F. Fœrster et P. Dolch, *Z. Elektrochemie*, 1917, **23**, 137-147. — (5) J. Clarens, *loc. cit.*, p. 27. — (6) M. Abribat, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 1119.

(Laboratoires de l'École française de Papeterie.)

N° 118. — Contribution à la chimie du méthyl-6-naphtol-2; par BUU-HOI, HIONG-KI-WEI et René ROYER (26.3.45).

Dans le présent travail, les auteurs étudient la condensation du méthyl-6 naphtol-2 avec des amines aromatiques primaires en présence d'iode, et obtiennent ainsi facilement des méthyl-6 naphtylamines-2 arylées à l'azote. Ces bases secondaires peuvent être utilisées pour la préparation de combinaisons polycycliques telles que des dérivés méthylés de benzophénarsazines. Les substances obtenues ainsi servent à des expériences physiologiques en cours.

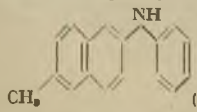
En regard du grand développement que la chimie des naphtols simples a déjà connu, il est surprenant de constater que les propriétés des homologues ont été fort peu étudiées jusqu'ici. Nous avons pensé que c'était là une lacune qu'il est intéressant de combler, tout au moins en s'adressant à des alcoyl-naphtols facilement accessibles. En conséquence, nous avions abordé dans un travail récent (1) l'étude de quelques dérivés du méthyl-1-naphtol-2; cette fois-ci, nous allons exposer les résultats d'un travail analogue que nous avons effectué sur un isomère, le méthyl-6-naphtol-2 (I).



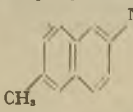
Ce corps est aisément accessible depuis que Dziewónski, Schœnówna et Waldmann (2) ont montré qu'on pouvait le préparer par fusion alcaline de l'acide méthyl-6-naphtalène-sulfonique-2 (II). Ce dernier produit s'obtient à son tour en sulfonant le β-méthyl-naphtalène (III) au moyen de l'acide sulfurique concentré à une température modérée. Comme l'ont indiqué les auteurs précités, les rendements de chacune de ces opérations sont très élevés, ce qui permet de préparer de grosses quantités de méthyl-6-naphtol à partir du β-méthyl-naphtalène. Au point de vue des propriétés de ce naphtol, Dziewónski et ses collaborateurs ont signalé principalement la nitrosation, la méthylation et la réaction sur l'ammoniac

en présence de déshydratants (cette dernière opération conduit à la méthyl-6-naphtylamine-2).

Nous nous sommes alors demandé si l'on ne pouvait pas condenser le naphtol (I) avec des bases aromatiques primaires de façon à aboutir à des méthyl-6-naphtylamines-2 arylées à l'azote, substances qui nous seraient utiles pour la synthèse de combinaisons polycycliques. L'expérience montre qu'effectivement, le méthyl-6-naphtol-2 est susceptible de se combiner à l'aniline et à ses homologues dans le sens prévu; la réaction se fait au mieux en opérant, comme d'habitude, en présence de l'iode utilisé comme catalyseur, selon la méthode de Knœvenagel (3). L'aniline nous a fourni la N-phényl-méthyl-6-naphtylamine-2 (IV); avec les 3 toluidines



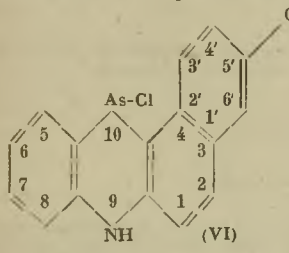
(IV)



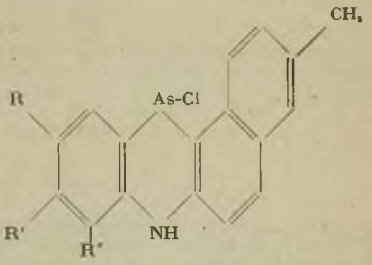
(V)

isomères, on obtient encore plus facilement les N-tolyl-méthyl-6-naphtylamines-2 correspondantes, de formule (V). Tous ces composés sont fort bien cristallisés et fondent relativement haut, comme d'ailleurs beaucoup de dérivés disubstitués en position 2.6 dans la famille du naphtalène. Quoi qu'il en soit, le rendement de ces préparations est au moins aussi bon que dans le cas où l'on prend le β-naphtol ordinaire.

Ces N-aryl-naphtylamines substituées, contrairement à leurs homologues inférieurs dérivés du β-naphtol se laissent mal transformer en dérivés acridiques; d'ailleurs, en faisant agir l'aniline et le formol (sous forme de trioxyméthylène) sur le méthyl-6-naphtol-2 à haute température, on n'obtient pas bien la méthylbenzacridine cherchée, comme on pouvait l'espérer d'après la facilité avec laquelle le β-naphtol donne cette réaction (4). Par contre, les amines (IV) et (V) réagissent fort bien avec le trichlorure d'arsenic; en opérant dans les mêmes conditions que celles indiquées par Burton et Gibson (5) pour des cas analogues, on obtient, à partir de la N-phényl-méthyl-6-naphtylamine-2 (IV), la méthyl-5'-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (VI). En opérant de façon identique avec la N-orthotolyl-méthyl-6-naphtylamine-2, on aboutit à la diméthyl-5'.8-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (VII); avec la N-métatolyl-méthyl-6-naphtyl-

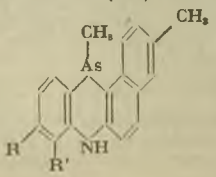


(VI)



(VII) : R=R'=H ; R''=CH₃ (VIII) : R=R''=H ; R'=CH₃ (IX) : R'=R''=H ; R=CH

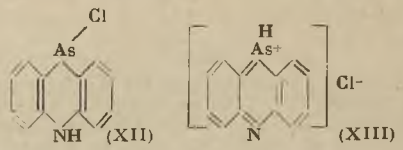
amine-2- l'on obtient la diméthyl-5'.7-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (VIII); enfin avec la N-paratolyl-méthyl-6-naphtylamine-2' l'on obtient la diméthyl-5'.6-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (IX). Les propriétés physiques et chimiques de ces 4 hydrophénarsazines sont analogues à celles de leurs homologues déjà étudiés (1). En particulier, l'action des composés organomagnésiens conduit aisément au remplacement de l'atome de chlore sur l'arsenic par un radical alcoyle (ou aryle). C'est ainsi qu'en faisant agir le bromure de méthylmagnésium sur la diméthyl-5'.8-chloro-10-dihydro-9 10-benzo-3.4-phénarsazine. on obtient, avec d'excellents rendements, la triméthyl-5'.8.10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine (X); avec la diméthyl-5'.7-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine, on a de la même façon la triméthyl-5'.7.10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine de formule (XI). Ces deux dérivés triméthylés doivent servir à des



(X) : R=H ; R'=CH₃
(XI) : R'=H ; R=CH₃

études physiologiques (pouvoir inhibiteur éventuel vis-à-vis des hydrocarbures cancérigènes) (6). Comme l'on devait s'y attendre, la toxicité de ces deux corps est beaucoup moins prononcée que celle des dérivés chlorés (VII), (VIII) et (IX) signalés plus haut. Nous poursuivons ces études.

Note sur la constitution des dérivés chlorés à l'arsenic de la dihydrophénarsazine et de ses analogues. — On sait que tous les composés obtenus en faisant réagir le chlorure d'arsenic sur les diarylamines sont colorés, la plupart en jaune, certains en orangé ou en jaune vert. Le corps le plus simple de la série, qui est la chloro-10-dihydro-9.10-phénarsazine (XII) est déjà jaune. Pour rendre compte de cette couleur, certains savants en particulier Kappelmeier (7) ont proposé de remplacer la formule classique (XII) de Wieland (8) par des formules ioniques dans lesquelles apparaissent des groupements quinoïdiques. Telle est, par exemple, la formule (XIII)



Il nous semble toutefois que la facilité avec laquelle ces corps réagissent avec les magnésiens plaide plutôt pour la formule initiale de Wieland, de même d'ailleurs que leur solubilité relativement grande dans des solvants non polaires tels que le toluène, le xylène, etc. Dans ces conditions, la couleur de (XII) et des composés analogues est explicable par la cyclisation : les différences de couleur entre les diarylarsazines et la chloro-10-dihydrophénarsazine ne sont pas plus extraordinaires que celles qui existent entre le sulfure de phényle (XIV), par exemple, et la thiodiphénylamine (XV), ou encore entre la benzophénone (XVI) et la fluorénone (XVII).

Ceci ne veut pas d'ailleurs dire qu'il ne faille pas envisager pour la représentation de la molécule (XII) un grand nombre d'autres états de mésomérie.

Partie expérimentale.

1° *Préparation du méthyl-6-naphtol-2 :*

La sulfonation du β-méthyl-naphtalène a été faite selon la méthode indiquée par Dziewónski et ses collaborateurs (*loc. cit.*). Signalons seulement qu'après le traitement du produit de la sulfonation par l'eau, il est inutile de filtrer le carbure non réagi : on procède directement au relarguage du sulfonate de sodium qu'on lave sur essoreuse avec un peu de benzène ou d'éther qui enlèvent toute trace de β-méthyl-naphtalène. Quant à la fusion alcaline du méthyl-6-naphtalène-sulfonate de sodium, elle s'opère également sans incidents selon la technique de Dziewónski. Le méthyl-6-naphtol-2 brut obtenu est purifié au mieux par distillation sous vide : le produit cherché bout à 177°-178° sous 15 mm de vide, et présente l'odeur caractéristique des naphtols. Le rendement global des 2 opérations est quelque peu inférieur à celui indiqué dans la littérature;

2° *N-Phényl-méthyl-6-naphtylamine-2* (IV) :

On chauffe un mélange de 8 g du naphtol précédent avec 9,4 g d'aniline pure et quelques centigrammes d'iode à 200°-210° pendant 7 heures : il se dégage abondamment de l'eau. A la rectification, on récupère une quantité notable de méthyl-6-naphtol-2, et, vers 245° sous 16 mm, il passe l'amine secondaire (IV) cherchée (Rt : 5 g environ) qui se solidifie aussitôt. Après cristallisation dans l'éther de pétrole, on obtient de belles aiguilles incolores, solubles dans le benzène, peu solubles dans l'alcool à froid et dans l'éther de pétrole, et fondant à 135°-136°. Le dérivé acétylé n'a pu être obtenu cristallisé.

$C_{17}H_{15}N$ (233) Trouvé N 6,20 Calculé N 6,00 (Kjeldahl).

3° *Méthyl-5'-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine* (VI) :

On chauffe au reflux pendant 3 heures une solution de 1 g de l'amine précédente et de 0,8 g de trichlorure d'arsenic dans une dizaine de cm³ d'orthodichlorobenzène.

Par refroidissement, il se sépare un corps orangé qu'on essore et qu'on recristallise dans le xylène bouillant. On obtient ainsi de fines aiguilles jaune orangé fondant avec décomposition à 275°-279°; l'acide sulfurique produit une coloration rouge sang; cette solution précipite un sulfate jaune orangé, dissociable par addition d'eau. L'oxydation par le perhydrol fournit un acide arsazinique jaunâtre.

$C_{17}H_{16}NAsCl$ (341,5) Trouvé N 4,18 Calculé N 4,09.

4° *N-orthotolyl-méthyl-6-naphtylamine-2* (V) :

Ce corps s'obtient avec de bons rendements en chauffant pendant 7 heures à 210° un mélange de 8 g de méthyl-naphtol, 10 g d'orthotoluidine et quelques centigrammes d'iode. Le produit distille à 255° sous 16 mm et cristallise lentement. Après recristallisation dans l'éther de pétrole (assez soluble), on obtient des aiguilles incolores, F. 70°, très solubles dans l'alcool et le benzène, et brunissant à l'air à la longue.

$C_{18}H_{17}N$ (247) Trouvé N 5,62 Calculé N 5,66.

5° *Diméthyl-5'.8-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine* (VII) :

On chauffe 2 heures au reflux une solution de 2 g de l'amine précédente et de 1,6 g de Cl_3As dans 5 cm³ d'ortho-dichlorobenzène. Par refroidissement, on recueille 2 g d'un produit qui se sépare du xylène en fins cristaux jaune clair fondant avec décomposition vers 246°-248°. L'acide sulfurique produit également ici une coloration rouge sang, avec virage au jaune par addition d'eau.

$C_{19}H_{15}NAsCl$ (355,5) Trouvé N 4,10 Calculé N 3,93.

6° *Triméthyl-5'.8.10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine* (X) :

On prépare une solution de 3 molécules de bromure de méthylmagnésium dans l'éther et on ajoute à cette solution une molécule du corps (VII) : il y a léger échauffement puis dissolution complète avec décoloration, indice de réaction. On chauffe quelques minutes au reflux au bain-marie, laisse refroidir et décompose par l'eau et le chlorure d'ammonium. La couche éthérée est lavée et l'éther est chassé, et le solide obtenu recristallisé dans le même solvant. Fins cristaux blanc crème assez peu solubles dans l'éther ordinaire, fondant à 155°. La solution sulfurique est jaune orangé. Le rendement est de 60 0/0 environ.

$C_{19}H_{18}NAs$ (335) Trouvé N 4,26 Calculé N 4,17.

7° *N-métatolyl-méthyl-6-naphtylamine-2* :

Se prépare exactement comme pour l'isomère ortho précédemment décrit. Le produit obtenu bout à 260° environ sous 15 mm et se solidifie aussitôt. Après recristallisation dans l'éther de pétrole, on a de fines aiguilles incolores, fondant à 97°, moins solubles que l'isomère ortho.

$C_{18}H_{17}N$ (247) Trouvé N 5,68 Calculé N 5,66.

8° *Diméthyl-5.7-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine* (VIII) :

2 g de l'amine ci-dessus ont été cyclisés avec 1,6 g de chlorure d'arsenic dans 5 cm³ d'ortho-dichlorobenzène. Le rendement est meilleur qu'avec l'isomère ortho, et l'on obtient, après recristallisation dans le xylène, de belles aiguilles jaunes, fondant à 275° environ avec décomposition (2,5 g). L'acide sulfurique dissout ce corps avec une belle coloration rouge.

$C_{19}H_{15}NAsCl$ (355,5) Trouvé N 4,18 Calculé N 3,93.

9° *Triméthyl-5'.7.10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine* (XI) :

2 g du dérivé chloré précédent ont été ajoutés à une solution éthérée de bromure de méthylmagnésium (3 molécules) et le produit de la réaction traité comme d'habitude. Après recristallisation dans l'éther, on a de fines aiguilles sensiblement incolores, F. 140° (Rt : 1,5 g). L'acide sulfurique dissout en jaune orangé intense, avec, comme d'habitude, virage au jaune par addition d'eau.

$C_{19}H_{18}NAs$ (335) Trouvé N 4,44 Calculé N 4,17.

10° *N-paratolyl-méthyl-6-naphtylamine-2* :

Ce corps se forme nettement plus facilement que ses deux isomères précédemment décrits; c'est là une règle générale : la paratoluidine se condense particulièrement bien avec les naphtols. Le produit obtenu avec d'excellents rendements bout à 265° sous 17 mm, et se sépare de l'éther de pétrole + benzène en fines aiguilles brillantes, incolores, F. 144°, solubles dans l'alcool chaud, peu solubles dans ce solvant à froid, et surtout dans l'éther de pétrole. Se colore à l'air (par oxydation) en brun.

$C_{18}H_{17}N$ (247) Trouvé N 5,82 Calculé N 5,66.

11° *Diméthyl-5'.6-chloro-10-dihydro-9.10-benzo-3.4-phénarsazine* (IX) :
Ce sont de fines aiguilles jaune orangé, peu solubles dans le xylène et l'orthodichlorobenzène, fondant avec décomposition vers 258°-261° environ. L'acide sulfurique produit une coloration rouge sang.

$C_{16}H_{11}NAsCl$ (355,5) Trouvé N 4,32 Calculé N 3,93.

(1) Buu-Hoï, Hiong-Ki-Wei et René Royer, *Comptes rendus*, 1945, **220**, 000. — (2) Dziewonski, Schœnowna et Waldmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1925, **58**, 1212. — (3) Knoevenagel, *J. für prakt. Chem.*, 1914, 89, 17. — (4) Voir par exemple, F. Ullmann, *Friedländer*, t. 6, p. 463 (brevet allemand n° 193.260). — (5) Burton et Gibson, *J. chem. Soc.*, 1926, p. 2243. — (6) Voir à ce sujet, par exemple Buu-Hoï et J. Lecocq, *Comptes rendus*, 1944, **218**, 648. — (7) Kappelmeier, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, 1931, **50**, 44. — (8) Wieland, *Annalen*, 1921, **423**, 12.

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

N° 118. — Dosage de l'anhydride acétique en présence de pyridine; par A. LEMAN (26.3.45).

Le dosage classique de l'anhydride acétique exige l'hydrolyse en acide acétique avant de titrer par un alcali l'acide acétique résultant.

Au lieu d'effectuer cette hydrolyse par ébullition en présence d'eau on peut se baser sur la rapidité très grande de l'hydrolyse en présence de pyridine et on arrive ainsi à un mode de dosage rapide : à la prise d'essai d'anhydride on ajoute un volume égal de pyridine, puis de l'eau froide; après agitation on procède de suite au dosage en présence de phénolphtaléine.

Dans le dosage de l'anhydride acétique on doit tenir compte du fait que l'anhydride n'est hydrolysé que lentement par l'eau froide (1). Aussi les méthodes classiques recommandent de provoquer l'hydrolyse complète soit par chauffage de 15 minutes au bain-marie avec réfrigérant ascendant avant de titrer par un alcali l'acide acétique résultant (2), soit par addition d'un excès de liqueur titrée alcaline, excès qu'on évalue ensuite par retour (3).

Or, dans nos essais de dosage de l'hydroxyle par l'anhydride acétique en présence de pyridine, nous avons été amené à rechercher le moyen d'éviter cette ébullition en présence d'eau ou le contact d'un excès de soude qui provoquent l'hydrolyse, non seulement de l'excès d'anhydride, mais encore des groupes acétyle qui ne sont pas très fortement liés au reste de la molécule; c'est le cas par exemple des groupes acétyle fixés sur le glucose (4). Comme il s'agit d'une méthode de dosage il faut être absolument certain qu'il ne reste plus de trace appréciable d'anhydride non hydrolysé.

Nos recherches ont d'abord porté sur les deux mélanges acétylants que nous utilisons habituellement, formés, le premier, d'un volume d'anhydride pour deux volumes de pyridine (mélange à 33 0/0 d'anhydride, contenant environ 2,35 mol. de pyridine pour une molécule d'anhydride), le second, de volumes égaux (mélange à 50 0/0 d'anhydride, contenant environ 1,18 molécule de pyridine pour une molécule d'anhydride). Nous avons ensuite étudié le titrage de l'anhydride lui-même, seul ou en présence de pyridine; enfin nous avons commencé l'étude de la rapidité d'hydrolyse de l'anhydride en présence de pyridine.

I. — *Essais de dosage de l'anhydride acétique dans les mélanges acétylants.*

Premier cas. — Mélange à 33 0/0 d'anhydride.

Dans des conditions variées nous titrons, par HONa N/1,5 cm³ de mélange acétylant à 33 0/0 d'anhydride fait le jour même, en présence de 3 gouttes d'une solution de phénolphtaléine à 2 0/0 dans l'alcool.

Premier essai : nous ajoutons 25 cm³ d'eau froide, puis 50 cm³ d'eau bouillante et nous chauffons 15 *minutes au bain-marie* afin d'être certain d'hydrolyser tout l'anhydride. La liqueur vire au rosé pour 35,16 cm³ de HONa N/1 et au rouge violacé pour 35,20 cm³.

2° *essai* : nous ajoutons 25 cm³ *d'eau bouillante* puis nous dosons après 25 minutes sans porter au bain-marie. La liqueur vire au rosé pour 35,15 cm³ et au rouge violacé pour 35,20 cm³.

3° *essai* : nous ajoutons 25 *cm³ d'eau froide*; il y a un échauffement important. Nous dosons immédiatement : la liqueur vire au rosé pour 35,20 cm³ et au rouge violacé pour 35,24.

4° *essai* : nous dosons *directement* les 5 cm³ de mélange acétylant *après addition de trois gouttes de phénolphtaléine*. Nous constatons la formation d'une gouttelette huileuse qui disparaît bientôt et un échauffement considérable. La coloration rose

due à la phtaléine paraissant faible nous ajoutons encore une goutte d'indicateur vers la fin : la liqueur vire très nettement au rouge violacé pour 34,52 cm³.

5e *essai :* nous dosons encore *directement* par HONa mais nous n'ajoutons les *trois gouttes de phtaléine que vers le milieu* (après 20 cm³); la liqueur vire au rosé pour 35,14 et au rouge violacé pour 35,18 cm³.

Les cinq solutions, abandonnées à la température du laboratoire, sont encore rosées après trois jours.

Ces essais démontrent que dans les conditions où nous opérons, notamment *en présence de plus de deux molécules de pyridine* par molécule d'anhydride acétique, il est inutile de décomposer l'excès d'anhydride par action d'au moins 50 cm³ d'eau pendant 15 minutes au bain-marie (essai 1). On arrive aux mêmes résultats par l'addition de 25 cm³ d'eau soit bouillante (essai 2), soit froide (essai 3), et même en dosant directement par HONa N/1 à condition de n'ajouter la solution de phénolphtaléine qu'après quelque temps, c'est-à-dire après l'hydrolyse probable de l'anhydride par la solution sodique et pyridinique (essai 5). Le chiffre obtenu au virage est trop faible (manque de 0,60 cm³ environ) dans un seul cas, quand l'indicateur a été ajouté au début du dosage (essai 4); la raison en est que l'anhydride acétique acétyle la phénolphtaléine ou l'alcool servant à la mise en solution. Nous avons vérifié l'acétylation de la phénolphtaléine par un mélange à 50 0/0 d'anhydride : elle est totale après 10 et 30 minutes à 100°, au point qu'il faut ajouter de l'indicateur pour obtenir le virage rouge violacé lors du dosage.

Deuxième cas. — Mélange à 50 0/0 d'anhydride.

Dans des conditions se rapprochant de celles des essais précédents nous titrons par HONa N/1 2 cm³ d'un mélange acétylant fait depuis trois semaines en présence de *deux* gouttes de solution de phtaléine. Le tableau I résume nos opérations.

TABLEAU I.

Dosage de l'anhydride acétique dans un mélange acétylant à 50 0/0.

Numéro de l'essai	Conditions	HONa N/1 (cm³)
1	Pipette à 2 traits; + 25 cm³ eau bouillante et 15 minutes au bain-marie avec entonnoir.....	20,10
2	— + 25 cm³ eau bouillante.....	20,23
3	— + 25 cm³ eau froide	20,34
4	— sans eau et indicateur de suite.....	20,12
5	— sans eau, mais indicateur après 10 cm³ de HONa	20,26
6	Pipette à 1 trait; + 25 cm³ eau froide et 15 minutes au bain-marie avec entonnoir.....	20,52
7	— + 25 cm³ eau bouillante.....	20,61

Tous les virages ont été très nets et la coloration rose persiste plus de 12 heures.

Nous avons vérifié les résultats en titrant 5 cm³ d'un mélange acétylant vieux de trois mois en présence de *trois* gouttes de phtaléine. En ajoutant HONa directement nous avons obtenu une opalescence; la coloration rosée s'atténue et il faut ajouter une nouvelle goutte d'indicateur vers la fin; le virage est très net à 53,40 cm³ (essai 8). Par contre, après addition de 25 cm³ d'eau froide avant le dosage, le virage est très net à 53,80 cm³ (essai 9).

Nous pouvons remarquer que le traitement à l'*eau bouillante*, surtout au bain-marie, provoque une légère perte d'acide acétique par entraînement à la vapeur (essais 1, 2 et 6). Ici encore la phénolphtaléine est fixée par l'anhydride quand on opère *sans addition d'eau :* la coloration rosée n'apparaît presque pas et il faut ajouter de l'indicateur vers la fin; on trouve d'ailleurs un manque de 0,22 cm³ dans l'essai 4 et de 0,40 cm³ dans l'essai 8. Comme dans le premier cas, nous avons constaté qu'en présence *d'un peu plus d'une molécule de pyridine* par molécule d'anhydride acétique, il est inutile de décomposer l'anhydride par de l'eau bouillante et *a fortiori* au bain-marie.

II. — *Essais de dosage de l'anhydride acétique, seul ou en présence de pyridine ajoutée au moment du dosage.*

En vue de préciser le résultat précédent et en déduire si possible un mode de dosage nous avons comparé les chiffres de titrage par HONa N/1 de l'anhydride acétique employé seul ou en présence de pyridine.

1. *Description des essais.* — Quand on ajoute à 25 cm³ *d'eau froide* 2 cm³ d'anhydride acétique celui-ci se dépose sous forme de gouttelettes huileuses incolores qui ne se dissolvent que très lentement : la dissolution n'est pas totale à la tempé-

rature du laboratoire, 17°, après 25 minutes. Mais si l'on agite fortement la dissolution est beaucoup plus rapide, en une à deux minutes et on observe un échauffement. En présence *d'eau chaude*, la dissolution demande encore 12 minutes en l'absence d'agitation. En présence d'un volume égal de *pyridine*, 2 cm³, l'addition de 25 cm³ d'eau froide provoque un échauffement plus considérable qu'en l'absence de pyridine et la dissolution de l'anhydride est pratiquement immédiate; en présence d'un volume moitié moindre, 1 cm³, l'échauffement est moins considérable et la dissolution demande une minute environ.

En l'absence de pyridine il faut noter le temps qui s'écoule depuis la mise en solution jusqu'au moment du dosage : l'hydrolyse de l'anhydride est évidemment fonction du temps. On peut remarquer de manière générale que le *virage* est peu net et s'étale sur 0,15 à 0,25 cm³, surtout après addition *d'eau froide* : la coloration rosée de la phtaléine ne persiste que pendant quelques secondes dans cet intervalle et on doit choisir comme terme du virage la coloration rose persistant plusieurs heures. De plus, cette coloration est affaiblie, probablement par acétylation progressive de la phtaléine, marquée par une légère opalescence, et il faut ajouter de nouvelles gouttes d'indicateur vers la fin pour obtenir la coloration fortement rouge violacé. Le virage est plus net et la coloration plus fortement rosée après addition d'*eau bouillante*. En *présence de pyridine* le virage est très net et sans aucun étalement.

2. *Résultats.* — Nous résumons dans le tableau II les conditions et les résultats

TABLEAU II.

Dosage de l'anhydride acétique, seul ou en présence de pyridine.

N° de l'essai	Prise d'essai (g)	Pyridine (cm³)	Conditions	Début du dosage (minutes)	Phtaléine (gouttes)	HONa N/1 (cm³) total	HONa N/1 (cm³) par g d'anhydride
			2 cm³ d'anhydride R. P. (ancien flacon).				
1	2,1302	0	+ 25 cm³ eau froide, sans agiter	25	1 + 1 à la fin	41,31 à 41,40	19,43
2	2,1350	0	+ 25 cm³ eau chaude, sans agiter	12	1	41,30	19,34
3	2,1348	0	+ 25 cm³ eau chaude et 20 min. au bain-marie	15	1	41,16	19,28
4	2,1311	2	+ 25 cm³ eau froide	15	1 + 1	41,45	19,45
5	2,1316	4	+ 25 cm³ eau froide	15	1 + 1	41,40	19,42
			2 cm³ d'anhydride « pur ».				
6	2,1585	0	+ 25 cm³ eau froide	15	2 + 2 à la fin	41,65 à 41,85	19,30 à 19,40
7	2,1355	0	+ 25 cm³ eau froide	25	2 + 4	42,14 à 42,36	19,73 à 19,83
8	2,1552	0	+ 25 cm³ eau bouillante, sans recouvrir le bécher	15	2	38,40	17,82
9	2,1573	0	+ 25 cm³ eau bouillante et recouvrir d'une plaque de verre	37	2	42,43	19,67
10	2,1420	0	Dosé directement, indicateur de suite	—	2 + 2 à la fin	41,90	19,56
11	2,1476	0	Dosé directement, indicateur après 20 cm³ HONa	—	2	42,24	19,67
12	2,1494	0	+ 25 cm³ pyridine N/10	5	2	42,14	19,61
13	2,1394	2	+ 20 cm³ eau froide	4	2	42,26	19,75
14	2,1470	1	Dosé directement, indicateur de suite	—	3 + 2 à la fin	41,96	19,54
15	2,0972	2	+ 25 cm³ eau froide	1	1 + 1	41,15	19,62
16	2,1105	5	+ 25 cm³ eau froide	1	1 + 1	42,10	19,83
17	2,1081	1	+ 25 cm³ eau froide	2	2	41,59	19,73
18	2,1101	2	+ 25 cm³ eau froide	2	2	41,66	19,74
			2 cm³ d'anhydride R. P. (nouveau flacon).				
20	2,1478	2	+ 25 cm³ eau froide	1	1 + 1	42,28	19,68
21	2,1394	1	Dosé directement, indicateur de suite	—	1	41,17	19,71
22	2,1459	0	+ 25 cm³ eau froide	1	1 + 8	42,12	19,63
23	2,1429	0	Dosé directement, indicateur après 20 cm³ HONa	—	1 + 9	42,12	19,66
24	2,1426	2	Dosé directement, indicateur de suite	—	3 + 1	41,86	19,54
25	2,1325	1	+ 25 cm³ eau froide	2	2	42,07	19,73
26	2,1388	2	+ 25 cm³ eau froide	2	2	42,28	19,77
27	2,1320	0	+ 25 cm³ eau froide	2	2 + 9	42,01	19,70

de plusieurs séries d'opérations. Le nombre de cm³ de HONa N/1 indique le virage au rouge violacé fortement coloré. Dans tous les essais la coloration rose a persisté au moins pendant un jour, et nous avons dosé par retour après un ou plusieurs jours, après addition de 5 cm³ de SO_4H_2 N/1, afin de nous assurer qu'il ne restait plus d'anhydride non hydrolysé au moment du virage.

Afin de tenir compte de l'erreur sur la prise d'essai (2 cm³) nous avons pesé chaque prise d'essai. On remarquera qu'il y a un écart maximum de 0,01 cm³ sur le chiffre moyen, soit une erreur relative de 1/200, correspondant à une erreur absolue de 0,20 cm³ sur le chiffre du virage. Cette erreur est pratiquement éliminée quand on ramène les résultats à un g d'anhydride et non au volume. Reste alors l'erreur inhérente aux dosages volumétriques, erreur relative de 1/200, correspondant à une erreur de 0,10 cm³ sur le nombre de cm³ par g.

Le nombre de cm³ de HONa N/1 par g d'anhydride obtenu lors du dosage de l'acide acétique provenant de l'hydrolyse dans les opérations à virage très net, sans opalescence, est de 19,44 cm³ pour un ancien anhydride R. P., et de 19,73 pour un nouvel anhydride R. P. et un anhydride « pur » sans indication de provenance (le nombre théorique est 19,59 pour un anhydride à 100 0/0).

Les chiffres obtenus au virage ne diffèrent pas beaucoup (0,4 à 0,5 0/0 en moins) quand on *dose directement par HONa* N/1 en n'ajoutant l'indicateur que dans la seconde moitié du dosage (essais 11 et 23), ou qu'on a hydrolysé l'anhydride par l'*eau bouillante* en ayant soin d'éviter les pertes d'acide acétique, soit en n'agitant pas (essai 2), soit en recouvrant de suite d'une plaque de verre (essai 9); sans ces précautions les chiffres obtenus sont très inférieurs (essai 8). Le *chauffage au bain-marie*, avec entonnoir sur le récipient, occasionne une perte de 0,8 0/0 (essai 3). L'erreur est plus importante, 1 0/0, correspondant à environ 0,43 cm³ sur le nombre total, quand on ajoute *la phtaléine* au début, lors du dosage direct par HONa sans addition préalable d'eau (essai 10) même en présence de pyridine (essais 14 et 24).

En présence *d'eau froide* le terme du dosage est difficile à déterminer à cause de son étalement et il faut ajouter plusieurs fois de l'indicateur, la coloration rose s'atténuant sans cesse : dans les essais 22, 23 et 27 où nous avons ajouté en plusieurs fois 10 gouttes d'indicateur l'opalescence s'est fortement accentuée et il y a même eu un dépôt de phtaléine acétylée. Nous avons aussi remarqué que l'acétylation se produit beaucoup plus rapidement vers la fin du dosage, quand la majeure partie de l'acide acétique a été transformée en acétate de sodium au cours de la neutralisation. Les résultats sont variables : on trouve le chiffre à peu près normal quand on n'a pas agité ou qu'on dose lentement (essais 1, 7, 22, 27), mais aussi des chiffres nettement inférieurs (essais 6 : 1,8 0/0).

Nous arrivons donc à la même conclusion que dans le dosage de l'anhydride acétique dans les mélanges acétylants : en présence d'un volume égal de pyridine et après addition d'eau froide, sans aucune précaution spéciale, le dosage en présence de phénolphtaléine fournit immédiatement le chiffre exact avec un virage très net. Nous avons ainsi précisé une *nouvelle méthode de dosage de l'anhydride acétique* dont nous proposons le *mode opératoire* suivant : peser une prise d'essai de 2 cm³ d'anhydride acétique, ajouter 2 cm³ de pyridine puis 25 à 50 cm³ d'eau froide; laisser refroidir deux minutes; ajouter deux gouttes d'une solution de phénolphtaléine à 2 0/0 et doser par HONa N/1.

III. — *Rapidité d'hydrolyse de l'anhydride acétique en présence de pyridine.*

La nouvelle méthode de dosage que nous préconisons est basée sur la très grande rapidité de l'hydrolyse de l'anhydride acétique en présence de pyridine, aussi avons-nous cherché à déterminer cette vitesse d'hydrolyse par la méthode à l'eau d'aniline.

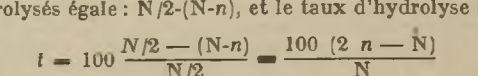
Lumière et Barbier (5), modifiant le procédé Menstchutkin-Wasilliew, ont montré que la solution aqueuse d'anhydride acétique fournit immédiatement un précipité d'acétanilide par addition d'aniline et ont utilisé cette propriété pour étudier la stabilité des solutions aqueuses d'anhydride acétique. Caudri (6) applique cette réaction mais en utilisant une solution aqueuse saturée d'aniline. Vlès (7) détermine la rapidité d'hydrolyse des anhydrides d'acide par cette méthode à l'eau d'aniline et vérifie que, pour des températures comprises entre 0° et 60°, la vitesse d'acétylation de l'aniline est beaucoup plus grande que la vitesse d'hydrolyse, et que cette méthode peut être utilisée avec succès pour déterminer la rapidité d'hydrolyse à des températures variées.

Mode opératoire et calcul. — Nous préparons une solution aqueuse d'anhydride acétique et de pyridine et, à des temps déterminés variant de une à 30 minutes, nous prélevons 10 cm³ de cette solution que nous versons dans de l'eau d'aniline et agitons de suite énergiquement. L'anhydride non encore hydrolysé est fixé par l'aniline et nous dosons ensuite l'acide acétique présent par HONa N/1 en présence de phénolphtaléine, soit *n* cm³. Nous déterminons la quantité totale

d'anhydride contenue dans 10 cm³ grâce à des essais à blanc, par addition de 10 cm³ de solution à un volume d'eau distillée puis dosage par HONa N/1, soit N cm³. Les deux équations classiques vont nous permettre de calculer le 0/0 d'anhydride hydrolysé au temps choisi :

Hydrolyse totale : $(CH_3\text{-}CO)_2O + OH_2 \rightarrow 2\ CH_3\text{-}COOH$.

Acétylation d'aniline :



La différence (N-n) correspond à l'anhydride non hydrolysé tandis que N/2 correspond à la totalité de l'anhydride mis en œuvre ; d'où le nombre de millièmes de molécule hydrolysés égale : N/2-(N-n), et le taux d'hydrolyse est :

$$t = 100\,\frac{N/2 - (N\text{-}n)}{N/2} = \frac{100\ (2\ n - N)}{N}$$

1. *Hydrolyse en présence d'une quantité sensiblement équimoléculaire de pyridine.* — Nous utilisons d'abord un *mélange acétylant à 50 0/0*, contenant environ 1,18 molécule de pyridine par molécule d'anhydride acétique (8). *5 cm³* de mélange préparé depuis 24 heures sont amenés à *100 cm³ avec de l'eau distillée* et nous versons des prises d'essai de 10 cm³ dans 25 cm³ *d'eau d'aniline* saturée préparée en ajoutant 45 cm³ d'aniline à 1.750 g d'eau et en agitant énergiquement : cette solution renferme environ 0,25 molécule d'aniline par litre. La solution d'anhydride étudiée renferme 0,27 molécule par litre. Les deux solutions se correspondent sensiblement et 10 cm³ de solution d'anhydride non encore hydrolysé acétyleraient 10 cm³ d'eau d'aniline saturée ; en utilisant 25 cm³ nous avons un excès de 150 0/0 sur la quantité théorique maximum. Nous avons d'ailleurs vérifié que les résultats sont identiques en versant des prises d'essai dans 25 ou 50 cm³ d'eau d'aniline. Nous avons effectué 7 prises d'essai à des temps variant de une à 30 minutes et nous avons toujours obtenu le *même résultat*, avec un virage très net : 5,45 à 5,50 cm³ de HONa N/1 ; deux essais à blanc, après addition de 10 cm³ d'eau, l'un à froid, l'autre après chauffage, nous ont encore fourni le même résultat : 5,45 cm³. Nous pouvons donc conclure que l'hydrolyse est pratiquement totale en une minute.

En vue de rechercher si la concentration de l'anhydride influe nous avons ajouté 5 cm³ du même mélange, vieux de 4 mois, *à 50 cm³ d'eau*. La température s'est élevée de 15° à 23° en 30 secondes et à 23°,5 en une minute. Nous avons versé 4 prises d'essai de 10 cm³ dans 25 cm³ d'eau d'aniline à des temps variant de 32 secondes à 3 minutes, et nous avons obtenu chaque fois le résultat de l'essai à blanc : 10,07 cm³. L'hydrolyse est donc pratiquement totale en 32 secondes.

Nous avons enfin versé *5 cm³ d'anhydride acétique* dans une *solution renfermant 5 cm³ de pyridine pour 90 cm³ d'eau :* 7 prises d'essai de 10 cm³ prélevées de une à 20 minutes et versées dans 25 cm³ d'eau d'aniline ont fourni le même résultat que deux essais à blanc, 11,09 à 11,14 cm³ HONa N/1 ; ici encore l'hydrolyse est totale en une minute.

2. *Hydrolyse en présence d'une quantité plus faible de pyridine.* — L'hydrolyse de l'anhydride acétique étant extrêmement rapide en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine, puisqu'elle est pratiquement totale en 30 secondes, on peut se demander si la pyridine agit comme catalyseur ou simplement comme fixateur de l'acide acétique. Pour résoudre cette question nous avons commencé l'étude de la vitesse d'hydrolyse en présence de quantités inférieures de pyridine.

1° *Description des essais.* — Nous résumons, dans le tableau III, 4 séries d'hydrolyses effectuées *avec des quantités décroissantes de pyridine :* par molécule d'anhydride, 0,442, 0,178, 0,0366, 0 molécule de pyridine. Pour cela nous avons ajouté, à la température du laboratoire, *5 cm³ d'anhydride R. P. à 100 cm³ de solution* renfermant, par litre, 0,239, 0,098, 0,0196 molécule de pyridine et à 100 cm³ d'eau dans la 4e série, de façon à obtenir un volume sensiblement identique de liqueur d'hydrolyse. Nous agitons assez énergiquement : la *dissolution* est plus rapide en présence de pyridine ; elle demande environ 40 secondes dans la première série, une minute dans les 2e et 3e, un peu plus de deux minutes dans la 4e. *L'échauffement* est aussi plus important en présence de pyridine. *1re série :* 6°,9 (de 12°,9 à 19°,8) en une minute et maximum de 7°,2 après 2 minutes. *2e série :* 3°,7 (de 10°,8 à 14°,5) en une minute. *3e série :* 2°,5 (de 15°,5 à 18°) en une minute 10 secondes et maximum de 4°,5 après 8 minutes. *4e série :* 1°,1 (de 13°,7 à 14°,8) en deux minutes et demie.

Les prises d'essai de 10 cm³ ont été versées dans 25 cm³ d'eau d'aniline saturée, aux temps marqués. Dans certains cas nous avons observé la formation d'un *précipité d'acétanilide*, plus ou moins immédiat : peu abondant dans les essais 15 et 16, abondant dans les essais 25 et 26 en l'absence de pyridine, peu abondant dans l'essai 27 ; on sait par ailleurs que l'acétanilide est légèrement soluble dans

TABLEAU III.

Hydrolyse de 5 cm³ d'anhydride acétique dans 100 cm³ de solution pyridinique, à température ordinaire.

N° de l'essai	Temps de réaction (minutes)	HONa N/1 (cm³)	Taux d'hydrolyse	Vitesse moyenne (taux par minute)	V_c = vitesse/concentration — Concentration initiale	Concent. moyenne
			1° Solution pyridinique 0,239 N. Molécule de pyridine par molécule d'anhydride : 0,442			
1	1	9,71	87,4	87,4	87,4	
2	1 1/2	10,08	94,6	14,4	57 (en 1/2 min.)	
				7,8	72 (en 1/2 min.)	
3	2	10,28	98,5			
4	2 1/2	10,36	100			
5	3	10,36	100			
6	à blanc	10,37				
			2° Solution pyridinique 0,098 N. Molécule de pyridine par molécule d'anhydride : 0,178.			
7	1	8,29	57,6	57,6	57,6	81
8	2	9,05	72,1	14,5	34	41
9	3	9,92	88,6	16,5	59	84
10	5	10,23	94,5	2,95	26	35
				1,26	23	35
11	8	10,43	98,3			
12	16	10,52	100			
13	20	10,52	100			
14	à blanc	10,52				
			3° Solution pyridinique 0,0196 N. Molécule de pyridine par molécule d'anhydride : 0,0366.			
15	1 1/6	6,71	31,1	26,7	26,7	31,5
16	2	7,25	41,6	12,6	18,4	19,8
17	3	7,73	51,0	9,4	16,1	17,6
18	4	8,15	59,2	8,2	16,8	18,3
19	6	8,74	70,7	5,75	14,1	16,4
20	8	9,24	80,5	4,9	16,8	20,1
21	12	9,68	89,1	2,15	11,0	14,2
22	16	9,90	93,4	1,075	9,8	12,3
23	20	10,04	96,1	0,675	10,2	12,9
24	à blanc	10,24				
			4° 100 cm³ eau. Molécule de pyridine : 0.			
25	2 1/2	5,97	14,9	6,0	6,0	6,5
26	5	6,70	29,0	5,6	6,6	7,2
27	8	7,36	41,7	4,23	6,0	6,55
28	12	8,17	57,3	3,9	6,7	7,7
29	16	8,70	67,5	2,55	6,0	6,8
30	20	9,26	78,25	2,7	8,3	9,9
31	25	9,66	85,95	1,54	7,1	8,6
32	30	10,00	92,5	1,3	9,3	12,1
33	à blanc	10,39				

l'eau. Le *dosage* de l'acide acétique s'effectue sans difficulté et les virages sont très nets. Les *essais à blanc* comprennent le dosage des 10 cm³ de prise d'essai sans addition d'eau d'aniline; nous avons vérifié que cet essai fournit le même résultat au début et à la fin des hydrolyses.

2° *Résultats.* — Contrairement à ce qui se passe en présence d'une quantité équimoléculaire de pyridine l'hydrolyse est moins rapide en présence de quantités plus faibles de pyridine et n'est plus totale en une demie minute. *L'hydrolyse totale*, à la température du laboratoire, d'une solution aqueuse d'anhydride renfermant environ une demie molécule par litre demande deux minutes et demie avec 0,442 de pyridine, un peu plus de 8 minutes avec 0,178, plus de 20 minutes avec 0,0366 et beaucoup plus de 30 minutes en l'absence de pyridine. Pour atteindre *un taux de 95 0/0*, donc une hydrolyse presque complète, il faut une minute et demie avec 0,442 de pyridine, 5 minutes avec 0,178, 18 minutes avec 0,0366, et plus de 30 minutes en l'absence de pyridine.

3° *Etude de la réaction.* — On ne peut comparer de trop près les 4 séries d'essais car les hydrolyses indiquées, à cause notamment des échauffements variables, ont été effectuées à des températures différentes, non seulement pour chaque série, de 15° à 22°, mais encore pour les essais d'une même série. De plus, tout au début, la vitesse de dissolution étant différente, il y a plus ou moins de molécules d'anhydride au contact de l'eau. Nous continuons nos recherches pour préciser l'influence de divers facteurs.

Peut-on déterminer l'*ordre de la réaction? En l'absence de pyridine* (4° série) la réaction obéit assez bien à la loi des réactions *monomoléculaires* jusqu'au taux de 70 0/0 : la constante de vitesse K est comprise entre 0,06802 et 0,07259 (temps initial : 2 minutes et demie), elle augmente ensuite jusqu'à 0,08833. *En présence de pyridine* (2e série) on obtient des chiffres assez variables dans le calcul de K d'après la formule des réactions mono- et surtout bimoléculaires; il est vrai que le taux de 70 0/0 est atteint dès la seconde minute. Vlès (9) avait déjà trouvé, par la même méthode à l'eau d'aniline, qu'au début l'hydrolyse de solutions aqueuses très diluées (1 cm³ dans 300 cm³ d'eau) obéissait à la loi des réactions monomoléculaires; d'après Plyler et Barr (10), étudiant la vitesse de réaction au moyen des spectres d'absorption infrarouge, la réaction est approximativement monomoléculaire à toutes concentrations.

En vue de mieux saisir la marche de la réaction nous avons calculé d'une part, la *vitesse moyenne* d'hydrolyse entre deux essais consécutifs et d'autre part, le 0/0 d'anhydride hydrolysé par minute, entre ces essais, par rapport à l'anhydride encore intact, c'est-à-dire V_c = *vitesse/concentration*, soit avec la concentration de l'essai initial, soit — ce qui nous semble préférable — avec la concentration moyenne entre les deux essais. Ces chiffres n'ont aucun sens dans la première série où l'hydrolyse est par trop rapide, mais en comparant les trois autres séries nous observons que l'allure de la réaction d'hydrolyse est totalement différente en présence ou en l'absence de pyridine.

En présence de pyridine le 0/0 d'anhydride hydrolysé par minute, V_c, est d'abord très grand, puis diminue pour un taux d'hydrolyse de 40 à 70 0/0, remonte ensuite pour un taux de 70 à 80 0/0 (très fortement dans la 2e série), enfin décroît, et d'autant plus qu'il y a moins de pyridine. Il semble donc y avoir un *double facteur* influençant la vitesse; un facteur de *forte accélération*, la pyridine, rendant beaucoup plus rapide l'hydrolyse de l'anhydride, même en présence d'une faible quantité de pyridine; un facteur *de freinage* qui se fait sentir surtout vers la fin de la réaction; ce facteur est l'acide acétique formé dans l'hydrolyse et qui n'agit surtout qu'en quantité notable : nous avons vérifié dans des essais systématiques cet effet retardateur de l'acide acétique.

En l'absence de pyridine la vitesse moyenne est beaucoup moins grande pour un taux déterminé et elle subit ainsi que V_c, de moins fortes variations. On peut quand même remarquer qu'ici encore le 0/0 d'anhydride hydrolysé, V_c, augmente quand on atteint un taux d'hydrolyse d'environ 70 0/0, sans pourtant atteindre les valeurs en présence de pyridine.

Conclusions.

1° L'hydrolyse de l'anhydride acétique est fortement accélérée par la présence de pyridine.

2° Cette hydrolyse est pratiquement totale, à la température ordinaire, en moins de 30 secondes, quand on opère en présence d'un volume de pyridine égal au volume de l'anhydride acétique.

3° Un nouveau mode de dosage de l'anhydride acétique peut être basé sur ce fait; il suffit d'ajouter à la prise d'essai d'anhydride son volume de pyridine, puis de l'eau froide, et doser après une ou deux minutes par HONa N/1 en présence de phénolphtaléine.

4° La vitesse d'hydrolyse, à température ordinaire et en présence de pyridine, d'une solution renfermant une demie molécule par litre ne devient mesurable que si on ajoute moins d'une demie molécule de pyridine par molécule d'anhydride acétique. Cette vitesse est très grande pour 0,44 molécule, et l'hydrolyse est totale en 2 minutes et demie.

5° Pour des quantités plus faibles de pyridine la vitesse d'hydrolyse est d'abord très grande puisque la moitié de l'anhydride est hydrolysé en une minute pour 0,18 de pyridine et 26 0/0 pour 1/28 de pyridine. La vitesse diminue ensuite puis redevient grande jusqu'à ce qu'on atteigne un taux d'hydrolyse de 85 0/0; elle diminue alors jusqu'à la fin, tout en restant supérieure à la vitesse d'hydrolyse par l'eau seule.

6° Le taux d'hydrolyse atteint 95 0/0 en 5 minutes pour 0,18 molécule de pyridine, et en 18 minutes pour 1/28, alors qu'en présence d'eau seule il n'est que de 92 0/0 après 30 minutes.

(1) *Traité de chimie organique*, Paris, 1939, **9**, 85 et 219. — (2) Caron et Raquet, *Analyse chimique quantitative*. Paris, Vuibert, 1934, p. 30. — (3) Traité, *ib.* 223. — (4) A. Leman, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**, 235; 1944, **11**, 354-359. — (5) A. et L. Lumière et H. Barbier, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, **33**, 783; 1906, **35**, 625-629. — (6) Caudri, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1929, **48**, 778; 1930, **49**, 1. — (7) S. E. Vlès, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1933, p. 809-826. — (8) A. Leman, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 355. — (9) Vlès, *loc. cit.*, 812. — (10) E. K. Plyler et E. S. Barr, *J. Chem. Physics*, 1935, **3**, 679-683, d'après *Bull. Soc. Chim. C. P.*, 1936, **8**, 211.

(Laboratoire de Chimie organique.
Faculté libre des Sciences de Lille.)

N° 119. — Sur quelques particularités relatives à la réduction des sels stanniques par le sulfate chromeux; par L. DOMANGE (26.3.45).

Les solutions stanniques ne se comportent pas toutes de la même manière vis-à-vis des réducteurs tels que le sulfate chromeux. Les expériences décrites montrent que, si les solutions de chlorure stannique sont facilement réduites en chlorure stanneux, puis en étain, il n'en est pas de même des solutions de sulfate stannique. Par suite, les règles établies pour la prévision des réactions à partir des potentiels d'oxydo-réduction ne doivent être appliquées qu'à des solutions dont l'ionisation est certainement identique à celles des solutions qui ont servi à l'étude de ces potentiels.

Nous n'avons trouvé dans la littérature scientifique que peu de renseignements sur la réduction des solutions des sels d'étain par une solution de sel chromeux.

Il semble que les anciens auteurs se soient uniquement préoccupés de la réduction des sels stanneux en étain métallique. Laurent (1), en 1901, confirme la précipitation d'étain, mais il ne précise pas la valence de l'ion présent dans la solution; il semble que ce soit Sn^{++}. Plus récemment, Zintl et Rienacker (2), à propos d'un dosage potentiométrique du mercure à l'aide de sels de chrome II font remarquer incidemment, à la fin de leur mémoire, que, entre autres cations, l'étain IV cause des perturbations par suite d'une « réduction plus ou moins grande ».

Les expériences que nous allons rapporter ont été effectuées avec la solution chromeuse utilisée au cours du dosage du cuivre que nous avons proposé voici quelque temps, c'est-à-dire une solution de sulfate de chrome II riche en sulfate de zinc (12). Les essais sont réalisés à froid dans des conditions aussi comparables que possible.

La réduction des composés stanneux et stanniques est sous la dépendance des potentiels d'oxydo-réduction des corps réagissants. Le potentiel normal du système Cr^{++}/Cr^{+++} est évalué à — 0,40 volt (3). Tout système dont le potentiel normal est supérieur à cette valeur passe au degré d'oxydation inférieur au contact d'une solution chromeuse.

Pour le système Sn/Sn^{++} on donne les nombres suivants :

Landolt (1923) : — 0,10 V.
Landolt (1931) : — 0,14 V.
Prytz (4) : — 0,136 V.

Il doit donc y avoir réduction des sels stanneux en étain métallique. C'est ce que l'expérience vérifie avec le chlorure et le sulfate. Il y a en effet réduction rapide dans tout milieu suffisamment acide pour éviter l'hydrolyse.

Le chlorure et le sulfate se comportent sensiblement de la même façon. Ceci concorde avec des expériences faites par Foerster et Yamasaki (5). Ces auteurs effectuant la mesure des potentiels Sn/Cl,Sn, Sn/SO,Sn dans les mêmes conditions, en présence de diverses substances étrangères, trouvent en effet pour le sulfate et le chlorure des valeurs sensiblement identiques.

Les potentiels suivants ont été proposés pour le système Sn^{++}/Sn^{++++} :

Forbes-Bartlett (1915) (6) : + 0,134 V.
Landolt 1931 : + 0,2 V.
Huey et Tartar (1934) (7) : + 0,154 V.

Par conséquent, les ions Sn^{++++} doivent être réduits par les sels chromeux en ions Sn^{++} puis en Sn métallique.

Thiesse (8), au cours d'un travail sur la prévision des réactions d'oxydation et de réduction, montre qu'il ne suffit pas de considérer les potentiels normaux correspondant à des conditions particulières (égalité de deux états réduit et oxydé), mais qu'il faut connaître les potentiels de chacune des formes, oxydée ou réduite prise isolément, en fonction du *p*H. Il en déduit pour chaque substance oxydo-réductrice et pour une concentration donnée, une « aire caractéristique » limitée par les deux courbes représentant les variations des potentiels en fonction du *p*H. La position relative des « aires caractéristiques » correspondant à deux corps mis en présence l'un de l'autre permet de conclure à la possibilité ou à l'impossibilité de la réaction. Thiesse établit l'aire caractéristique de Sn^{++}/Sn^{++++} à partir des sulfates SO_4Sn, $(SO_4)_2Sn$. Il donne d'autre part, l'aire caractéristique du système Cr^{++}/Cr^{+++}. Cette aire est déterminée pour les ions Cr^{++} de façon assez sommaire, ce qui s'explique étant donné les difficultés expérimentales rencontrées avec cet ion. La superpo ition des deux aires caractéristiques montre que la réduction $Sn^{++++} \rightarrow Sn^{++}$ ne peut avoir lieu.

Devant cette contradiction que disent les faits? Avec les solutions de chlorure stanniquè la prévision donnée par l'examen des potentiels normaux se trouve confirmée, avec les solutions de sulfate stannique la théorie de Thiesse est sensiblement exacte.

Avant d'essayer d'expliquer ces phénomènes, nous allons décrire les expériences que nous avons effectuées.

Les solutions de chlorure stannique sont obtenues par dissolution soit de chlorure anhydre, soit de chlorure hydraté ancien, soit de chlorure hydraté récent. Toutes ces solutions se comportent de la même façon. Pour préparer les solutions de sulfate stannique il suffit d'attaquer à chaud de l'étain par de l'acide nitrique puis, après transformation totale en acide stannique, par de l'acide sulfurique en chauffant jusqu'à émission d'abondantes fumées blanches. On dilue et on acidifie pour éviter la précipitation hydrolytique.

Les essais de réduction sont effectués dans des conditions aussi identiques que possible. 5 cm³ de liqueur stannique placés dans des tubes à essai sont additionnés de *n* cm³ d'acide, de (5-*n*) cm³ d'eau et de 5 cm³ de liqueur chromeuse (en excès). Après bouchage et agitation les tubes sont examinés soigneusement en lumière vive. (On s'arrange pour laisser au fond de chaque tube un peu de liqueur réductrice très lourde qui maintient l'étain formé dans un milieu très réducteur.) On note l'apparition des premiers cristaux d'étain en adoptant conventionnellement un certain état qui ne laisse aucun doute sur la présence de l'étain. Les tableaux suivants résument les observations effectuées.

Solutions de Cl_4Sn.

Numéro de l'essai	1	2	3	4	5	6
Cl_4Sn en cm³	5	5	5	5	5	5
ClH 37 0/0 en cm³	0	1	2	3	4	5
HO_2 en cm³	5	4	3	2	1	0
SO_4Cr en cm³	5	5	5	5	5	5
Temps nécessaire pour observer l'apparition d'étain avec les solutions :						
A. Env. N récente	2-3 minutes	0,5 m	0,25 m		Paraît instantanée	
B. Env. N de 5 semaines, limpide	3 m ←		mêmes temps que ci-dessus			→
C. Env. N de 2 mois, limpide		←	mêmes temps que ci-dessus			→
D_1. Env. N/10 récente, limpide	Floculation. Pas de réduction.		2 m 3,4 m ← environ 1 minute →			
D_2. Env. N/10 1 mois, très opalescente	Réduction très lente, en plusieurs heures.					

Solutions de $(SO_4)_2Sn$.

Numéro de l'essai	1	2	3	4
$(SO_4)_2Sn$ en cm³	5	5	5	5
OH_2 en cm³	5	5	5	5
SO_4H_2 66° B en cm³.....	Q. s. pour éviter l'hydrolyse	1	2	3
SO_4Cr en cm³	5	5	5	5
Temps nécessaire pour observer l'apparition d'étain avec les solutions :				
E. Env. N	5-10 minutes (réduction faible). L'augmentation d'acidité n'a pas d'influence sensible.			
F. Env. N	Hydrolysée par addition d'eau. Rien en 3 heures. Réduction faible en 8-10 heures.			
G. Env. N/10.....	Rien en 14 heures. ← Léger miroir en 10-14 heures →			

Les solutions de chlorure et de sulfate stannique se comportent donc de façon très différente : le sulfate en solution étendue n'est pratiquement pas réductible en sulfate stanneux (puis en étain) alors que le chlorure non hydrolysé l'est facilement. Ce fait montre une fois de plus que les solutions des divers sels stanniques ne sont pas ionisées de la même manière.

D'après divers travaux, il semble que seuls les perchlorates soient ionisés de façon simple en ions métallique et perchlorique.

Une solution de chlorure stan ique contient des ions H^+, Cl^-, Sn^{++++}, $SnCl_6^{--}$. L'étain est réparti de façon inconnue entre les ions Sn^{++++} et $SnCl_6^{--}$. Ces derniers, fort abondants, ont été mis en évidence par leur spectre Raman. Il n'y a que très peu de molécules Cl_4Sn (absence des raies Raman caractéristiques). De sorte qu'on peut envisager, pour expliquer la présence des ions $SnCl_6^{--}$, les réactions suivantes (9) :

$$3\ Cl_4Sn = (SnCl_6)_2Sn$$
$$Cl_4Sn + 2\ OH_2 = SnO_2 + 4\ ClH$$
$$2\ Cl_4Sn + 4\ ClH = 2\ SnCl_6H_2$$
$$3\ Cl_4Sn + 6\ OH_2 = 2\ (SnCl_6)H_2 + [Sn(OH)_4]H_2$$

D'autre part, $SnCl_6^{--} = Sn^{++++} + 6\ Cl^-$.

La disparition par réduction des ions Sn^{++++} doit entraîner la dissociation des ions $SnCl_6^{--}$ en Sn^{++++} et 6 Cl^-. Donc, en supposant que les potentiels le permettent, la réduction des solutions de chlorure stannique jusqu'à l'étain métallique doit se poursuivre jusqu'à précipitation totale. C'est bien ce qui a lieu pour les solutions A, B, C, D_1 (sauf le tube 1). D'autre part, les solutions de chlorures sont éminemment hydrolysables. Précisons que l'époque d'apparition du précipité n'est pas celle de l'hydrolyse elle-même, mais celle à laquelle l'hydroxyde formé devient visible à la suite d'une évolution plus ou moins rapide des particules colloïdales initiales (9), et que, par conséquent, une liqueur diluée récente, telle que D_1 est à peu près complètement hydrolysée tout en restant limpide pendant un certain temps. De telles liqueurs (D_1 tube 1), floculent sous l'influence du réactif réducteur (SO_4Cr, SO_4Zn) et ne sont pas alors réduites ou le sont très difficilement. La solution D_2 fortement opalescente n'est pas non plus réduite. De tels faits ne peuvent être dus à l'augmentation de l'acidité provoquée par l'hydrolyse, mais seulement à la disparition des ions Sn^{++++}. Comme ceux-ci proviennent des ions $SnCl_6^{--}$, c'est donc que le nombre de ces derniers a considérablement diminué par suite de l'hydrolyse. C'est en effet ce qu'a observé Guéron sur des solutions à évolution lente. On voit peu à peu disparaître les raies Raman de l'ion $SnCl_6^{--}$.

Une augmentation d'acidité facilite la réduction, comme le montre le tableau relatif au chlorure. Il semble que cela soit dû au fait que l'addition d'acide chlorhydrique favorise la formation des ions $SnCl_6^{--}$ tout en diminuant l'hydrolyse.

Reste la question des solutions de sulfate stannique. Le courbes de Thiesse ont été établies avec le sulfate alors que les potentiels normaux sont ceux de solutions de chlorure. Nos expériences semblent prouver qu'on ne peut appliquer au chlorure des lois établies à partir du sulfate et inversement. Les solutions de l'un et de l'autre sont très différentes. Si les solutions de chlorure ont été relativement bien étudiées, il n'en est pas de même de celles de sulfate. Celles-ci ne sont certainement pas ionisées seulement en Sn^{++++} et SO_4^{--}. C'est peut-être pour cette raison que lorsqu'on veut déposer de l'étain par électrolyse, il faut rechercher des solutions de sulfate stanneux exemptes de sulfate stannique (10).

Il existe sans doute un acide sulfatostannique $[Sn(SO_4)_3]H_2$ analogue à l'acide chlorostannique $(SnCl_6)H_2$ puisque des sulfatostannates tels que $[Sn(SO_4)_3]K_2$ ont

été obtenus (11). Pour le moment, nous ne savons rien sur la constitution ionique des solutions de sulfate stannique.

Remarquons au sujet de la solution réductrice employée, très chargée de sulfate de zinc donc très riche en ions parasites, que son potentiel réel est certainement différent de celui des solutions pures utilisées pour les déterminations de potentiel. L'écart ne doit cependant pas être suffisant pour permettre d'expliquer pourquoi la théorie des « aires caractéristiques » ne se vérifie pas pour le chlorure. De toutes façons, il n'explique pas pourquoi le chlorure et le sulfate se comportent différemment.

Les conclusions pratiques de cette étude sont les suivantes : la mise en évidence de la lenteur de réduction des solutions de sulfate stannique diluées confirme l'exactitude de la méthode proposée pour le dosage du cuivre en présence d'étain (12). Enfin, il faut, ainsi qu'on le sait déjà, être extrêmement circonspect dans l'application des lois concernant la prévision des réactions, en évitant des généralisations imprudentes et en complétant ces lois de prévision par celles qui régissent les vitesses de réaction.

(1) Laurent, Thèse, Pharmacie de Paris, 1901. — (2) Zintl et Rienacker, *Z. anorg. Chem.*, 1927, **161**, 385. — (3) Forbes et Richter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1917, **39**, 1146. — (4) Prytz, *Z. anorg. Chem.*, 1928, **172**, 147. — (5) Fœrster et Yamasaki, *Z. Elek.*, **17**, 157. — (6) Forbes et Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 1201. — (7) Huey et Tartar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2585. — (8) Thiesse, Thèse Sciences, Nancy, 1937. — (9) Guéron, *Ann. Chim.*, 1935, (II), **3**, 225. — (10) Mathers et Rothrock, *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 831. — (11) Druce, *Chem. News*, 1924, **128**, 23. — (12) L. Domange *Ann. Chim. Analyt.*, 1943, **25**, 5.

N° 120. — Sur l'alcoolyse par une méthode polarimétrique et son application à l'étude de l'action de l'anhydride acmto-formique sur les phénols ; par J. DUCASSE (13.4.45).

Poursuivant l'étude de l'alcoolyse par une méthode polarimétrique et ayant déjà montré en collaboration avec M. Vavon (1) le parallélisme existant entre les vitesses d'alcoolyse des alcools primaires, secondaires et tertiaires avec la saponification de leurs esters j'ai cherché, sur quelques exemples, si l'empêchement stérique joue le même rôle dans les deux phénomènes.

L'étude de l'alcoolyse du formiate de menthyle par l'isopropylcarbinol, le dipropylcarbinol etle diisopropylcarbinol donne des rapports de vitesses qui sont entre eux comme les nombres 1, 05, 0,25 dans les trois cas étudiés.

L'alcoolyse est beaucoup moins sensible à l'effet stérique que la saponification des phtalates acides de dibutylcarbinol et de dipseudobutylcarbinol dont les constantes de vitesse sont dans le rapport 1 et 1/140 (2).

D'autre part, j'ai mis en évidence l'effet polaire dans l'alcoolyse en déterminant les vitesses de mentholyse des acétates de phénols tels que l'acétate de thymyle, de phényle, de paranitrophénol et de salicyle qui sont entre eux comme les nombres 1, 1,2 et 5.

Enfin, utilisant la connaissance de l'inégalité des vitesses de mentholyse des formiates et acétates de phényle j'ai pu montrer dans la réaction de Béhal que l'anhydride acéto-formique donne avec les phénols un mélange de formiate et d'acétate où domine le formiate, fait qui avait échappé à l'auteur.

Influence de la structure dans l'alcoolyse des alcools secondaires : effet stérique.

J'ai choisi quatre alcools secondaires : l'alcool isopropylique, le cyclohexanol, le dipropylcarbinol et le diisopropylcarbinol.

Ces alcools sont au préalable soigneusement distillés sur du calcium. Le mélange soumis à l'alcoolyse comprend dans chaque cas du formiate de menthyle $\frac{N}{2}$ dissous dans l'oxyde de butyle, ainsi que l'alcool choisi dont la concentration est N (afin d'augmenter la vitesse de réaction) le catalyseur utilisé dissous dans le mélange est ClH 0,12 N.

La réaction s'effectue dans le tube polarimétrique à la température maintenu constante et égale à 11°.

L'on suit la rotation en fonction du temps. La courbe représentant la variation du pouvoir rotatoire du mélange en fonction du temps permet la détermination des temps de réaction.

Ces temps sont (mesurés pour le quart de la réaction) :

Alcool isopropylique.....	7 h. 30	Cyclohexanol	6 h. 30
Diisopropylcarbinol	30 h.	Dipropylcarbinol	13 h.

Ces résultats montrent que l'effet de la structure est relativement faible dans l'alcoolyse, comparée à l'effet de structure dans les vitesses de saponification, cependant il est mesurable et l'activité du diisopropylcarbinol est 3 fois plus faible que celle du dipropylcarbinol.

Alcoolyse des esters phénoliques. Effets polaire.

J'ai cherché, en premier lieu, à réaliser la phénolyse, c'est-à-dire le déplacement du menthol dans le formiate de menthyle par divers phénols.

Cette réaction que je croyais mettre en évidence dans l'oxyde butyle en présence de ClH est extrêmement lente, les rotations observées sont à peine notables après plusieurs jours le mélange noircit. Par contre, j'ai étudié la mentholyse des esters phénoliques.

Les formiates de phénols s'obtenant difficilement purs, aussi après quelques essais j'ai porté mon choix sur les acétates plus faciles à purifier par lavage à la soude, mais les vitesses de réaction ont été très ralenties.

J'ai choisi quatre acétates :

L'acétate de phényle servant de référence, l'acétate de thymyle, de paranitrophénol et de salicyle.

Le mélange soumis à l'alcoolyse dans l'oxyde de butyle contient des quantités équimoléculaires d'acétate phénolique et de menthol soit $\frac{N}{2}$ ou $\frac{N}{4}$ suivant les solubilités, le catalyseur utilisé est toujours ClH 0,06 N.

La technique utilisée est celle déjà indiquée pour les alcools.

Voici les temps correspondants au $\frac{1}{8}$ de la réaction :

Acétate de phényle.....	75 h.	Acétate de paranitrophénol....	45 h.
		température 22° conc. $\frac{N}{2}$	
Acétate de phényle.....	125 h.	Acétate de thymyle	125 h.
		température 12° conc. $\frac{N}{2}$	
Acétate de phényle.....	125 h.	Acétate de salicyle	25 h.
		température 12° conc. $\frac{N}{4}$	

Ces temps montrent que l'effet polaire est relativement faible, cependant l'activité de l'acétate de paranitrophénol et de l'acétate de salicyle est environ 2 fois plus grande et 5 fois plus grande que celle de l'acétate de phényle.

L'influence de l'effet stérique et polaire est dans l'hydrolyse beaucoup plus faible que dans la saponification des mêmes esters.

Action de l'anhydride acéto-formique sur les phénols.

L'obtention des formiates d'alcools est particulièrement aisée quand on traite les alcools par l'anhydride acéto-formique (3).

Par contre, l'auteur indique que sa méthode ne convient pas pour la préparation des formiates de phénols car à la température où l'on opère l'anhydride mixte se décompose et l'on obtient uniquement l'acétate et non le formiate attendu.

Pour obtenir le formiate de phényle il existe le procédé de Steifert (4) qui consiste à traiter le phénol par l'acide formique et $POCl_3$.

Auger a montré (5) que ce mélange ne contient que 33 0/0 de formiate que l'on peut isoler pur en éliminant le phénol en excès par le chlorure de benzyle.

Devant cette difficulté d'obtenir les formiates de phénols, j'ai cru qu'il serait utile de préciser la réaction de Béhal appliquée aux phénols.

Comme j'ai constaté que les vitesses d'alcoolyse des formiates sont beaucoup plus grandes que les vitesses d'alcoolyse des acétates, j'ai pensé pouvoir déceler dans le mélange obtenu en traitant le phénol par l'anhydre acéto-formique la présence de formiate de phényle. Pour cela, j'ai traité en particulier le phénol par l'anhydre mixte et maintenu le mélange à 70° pendant 12 heures, puis rectifié le produit de la réaction. On obtient ainsi un produit qui distille vers 81°–82° sous 14 mm.

Ce liquide soumis à la mentholyse présente une vitesse d'alcoolyse suivie au polarimètre qui s'éloigne beaucoup de celle de l'acétate de phényle et qui se rapproche de celle du formiate.

Il restait à doser dans ce mélange le formiate que l'étude de la vitesse d'alcoolyse avait révélé.

Dosage du formiate.

Pour réaliser ce dosage j'ai utilisé la méthode de Furhs (6) dont voici le principe : dans un mélange d'acide formique et d'acide acétique on dose la somme

$HCOOH + CH^3COOH$ par acidimétrie, puis on dose séparément dans le mélange l'acide formique par action du chlorure mercurique qui libère l'acide chlorhydrique suivant l'équation :

$$HCOONa + 2\,Cl_2Hg = ClNa + Cl_2Hg_2 + ClH + CO_2$$

Tecnnique suivie. — J'ai pris 0,960 g du mélange obtenu par la réaction de Béhal (liquide bouillant à 81°-82° sous 14 mm); saponifié par la soude alcoolique en excès soit 10 cm³, 6 N (ébullition 2 h.); dosé par ClH, en présence de pourpre de bromocrésol insensible au phénol, la soude en excès; trouvé 4 cm³, 4 N de soude utilisée pour la saponification totale du formiate et de l'acétate contenus dans le mélange. J'ai ajouté de l'eau au mélange saponifié et distillé au quart pour entraîner l'alcool et le phénol. Enfin la solution ainsi obtenue et neutre est traitée par 4,5 g de Cl_2Hg en solution saturée, plus quelques cristaux de CH_3COONa. chauffée ensuite au bain-marie 15 minutes pour chasser CO_2. L'acide chlorhydrique libéré est dosé par la soude de titre connu, soit 3 cm³ N, Cl_2Hg servant de réactif. L'acide ainsi dosé provient de l'attaque du formiate de sodium par Cl_2Hg.

Il résulte de ces analyses que le mélange contenait :

Formiate de phényle 0,360 g; acétate de phényle, 0,190 g; soit 40 0/0 de formiate, 20 0/0 d'acétate, 40 0/0 de phénol non attaqué.

Conclusion. — L'anhydride mixte acéto-formique donne avec le phénol surtout le formiate correspondant dont la proportion pouvait sans doute être augmentée au détriment de la vitesse en opérant à température plus basse.

Il est intéressant de remarquer qu'une étude physico-chimique m'a permis d'éclairer une réaction chimique considérée comme impossible.

(1) *Bull. Soc. chim.* (5), t. 2, p. 194; *C. R.*, 1944, 218, 412. — (2) Vavon et Zaremba, *Bull. Soc. chim.*, 1931, 49, 1859. — (3) Behal, *Bull. Soc. chim.* (3), 1900, 23, 752. — (4) Steifert, *J. Prakt. chem.*, 2e série, t. 31, p. 647. — (5) Auger, *C. R.*, 1904, 139, 799 A. — (6) Furhs, *Zeith. Ann. Chemie*, 1929, 78, 125 A.

N° 121. — Constitution et stabilité de l'hydroxyde cuivreux et des sels cuivreux; par Émile CARRIÈRE dt Albert RAYNAUD (14.4.45).

En accord avec les propriétés physiques et chimiques de l'hydroxyde cuivreux, la formule attribuée à ce corps est $\left[\underset{-}{Cu(OH)_2}\right]\underset{+}{Cu}$, celle du chlorure cuivreux étant $\left(\underset{-}{Cl_2Cu}\right)\underset{+}{Cu}$.

Certains sels cuivreux sont les sels stables de cuivre tels que l'iodure cuivreux $\left(\underset{-}{CuI_2}\right)\underset{+}{Cu}$ le cyanure cuivreux $\left[\underset{-}{(CN)_2Cu}\right]\underset{+}{Cu}$, le thiocyanate cuivreux $\left[\underset{-}{S(CN)_2}\right]\underset{+}{Cu}$.

L'étude des propriétés physiques de l'hydroxyde cuivreux conduit à lui attribuer une formule doublée $(HO)_2Cu_2$.

Nous avons indiqué, dans un mémoire publié dans le *Bulletin de la Société Chimique de France* (1), que l'étude comparée des propriétés physiques de l'hydroxyde cuivreux et de l'hydroxyde cuivrique conduit à attribuer à l'hydroxyde cuivreux une formule doublée $(HO)_2Cu_2$.

L'hydroxyde cuivreux, précipité pulvérulent, a une densité qui est égale à 1,46 fois celle de l'hydroxyde cuivrique, précipité pulvérulent.

L'hydroxyde cuivreux présente, vis-à-vis de l'eau. une capacité d'adsorption qui est quatre fois plus faible que celle de l'hydroxyde cuivrique. La vitesse de sédimentation est aussi plus de trois fois plus grande pour l'hydroxyde cuivreux que pour l'hydroxyde cuivrique.

Notons aussi que les sels cuivreux, notamment les hologénures, sont insolubles. Un changement de valence n'amène pas un pareil changement dans la solubilité, comme on peut l'observer pour les sels ferreux et les sels ferriques ou pour les sels stanneux et les sels stanniques. Les solubilités anormales telles que celles du chlorure d'argent dans l'ammoniaque, le cyanure de potassium ou le thiocyanate de potassium correspondent à la formation de sels complexes.

Une insolubilité anormale est l'indice comme les propriétés physiques ci-dessus mentionnées, d'un changement de constitution, d'une condensation par doublement de la molécule.

L'étude des propriétés chimiques conduit à attribuer à l'hydroxyde cuivreux la formule

$$\left[\underset{-}{Cu(OH)_2}\right]\underset{+}{Cu}.$$

L'étude des propriétés chimiques de l'hydroxyde cuivreux s'accorde également avec cette conclusion. Le cuivre a pour numéro atomique 29; il possède trois orbites complètes, l'orbite L avec 2 électrons, l'orbite K avec 8 électrons, l'orbite M avec 18 électrons; sur l'orbite N se trouve un seul électron; il apparaît donc que le cuivre devrait normalement être monovalent. La molécule de chlore libérée à l'anode, dans l'électrolyse du chlorure de sodium avec électrodes en cuivre réagit sur deux atomes de cuivre monovalent. Les électrons de ces deux atomes sur les orbites N sont enlevés par le chlore et il y a formation du sel complexe $\left(\underset{-}{Cl_2Cu}\right)\underset{+}{Cu}$ qui est le cuprochlorure cuivreux; telle est la constitution que nous attribuons au chlorure cuivreux. Par action de la soude, on obtient l'hydroxyde cuivreux qui est le cuprodihydroxyde cuivreux $\left[\underset{-}{(HO)_2Cu}\right]\underset{+}{Cu}$.

Neumann (2) a mis en évidence la formation de l'acide cuprochlorhydrique $\left(\underset{-}{Cl_2Cu}\right)\underset{+}{H}$ dans la dissolution du chlorure cuivreux par l'acide chlorhydrique. L'acide cuprochlorhydrique est l'acide correspondant au cuprochlorure cuivreux :

$$\left(\underset{-}{Cl_2Cu}\right)\underset{+}{Cu} + 2\,ClH \rightleftarrows 2\left(\underset{-}{Cl_2Cu}\right)\underset{+}{H}$$

Les deux atomes de cuivre dans l'hydroxyde cuivreux ou dans le chlorure cuivreux seraient, selon nos conceptions, liés par électrovalence.

Si on attribuait à l'hydroxyde cuivreux la formule simple (HO)Cu, cet hydroxyde devrait être plus basique que l'hydroxyde cuivrique $(HO)_2Cu$. C'est l'inverse que l'on constate, en accord avec la formule que nous proposons $\left[\underset{-}{(HO)_2Cu}\right]\underset{+}{Cu}$. Le carbonate cuivreux est entièrement dissocié en hydroxyde cuivreux faiblement basique et anhydride carbonique, tout comme l'est le carbonate d'aluminium en hydroxyde d'aluminium et anhydride carbonique. Un sel cuivrique traité par le carbonate de sodium donne lieu à la formation de carbonate basique de cuivre. Cette décomposition spontanée du carbonate cuivreux a été mise à profit par Russell (3) pour l'obtention de l'hydroxyde cuivreux. Selon le procédé de préparation de cet auteur, du sulfate de cuivre dans une solution concentrée de chlorure de sodium est réduit par l'anhydride sulfureux. Après élimination de l'anhydride sulfureux par chauffage, l'addition de carbonate de sodium provoque la précipitation de l'hydroxyde cuivreux jaune.

Mentionnons encore que des acides en solution étendue, tels que les acides fluorhydrique, sulfurique, azotique, phosphorique, attaquent l'hydroxyde cuivreux avec production d'un sel de cuivre bivalent et d'un dépôt rouge de cuivre. Cette réaction met en évidence que le cuivre existe dans la molécule d'hydroxyde cuivreux, sous deux formes différentes, dont l'une est transformée en sel de cuivre bivalent et dont l'autre est libérée suivant l'équation :

$$\left[\underset{-}{(HO)_2Cu}\right]Cu + SO_4H_2 \rightleftarrows SO_4Cu + 2H_2O + Cu$$

Bodländer et Storbeck (4) ont aussi observé, qu'à 100°, l'eau, agissant sur le chlorure cuivreux, donne en même temps que la réaction d'hydrolyse engendrant l'hydroxyde cuivreux, la décomposition en chlorure cuivrique et en cuivre :

$$\left(\underset{-}{Cl_2Cu}\right)\underset{+}{Cu} \rightleftarrows Cl_2Cu + Cu$$

La lumière favorise cette réaction de dédoublement, qui correspond à la rupture de l'électrovalence par échange d'un électron. Par l'emploi de la formule simple, on est conduit à faire réagir deux molécules l'une sur l'autre, ce qui n'est pas normal :

$$2\,ClCu \rightleftarrows Cl_2Cu + Cu$$

Stabilité des sels cuivreux et de l'hydroxyde cuivreux.

L'action des acides fait apparaître que la liaison des deux atomes de cuivre par électrovalence n'est pas très solide. Toutefois l'oxyde cuivreux se trouve dans la nature, c'est la cuprite et l'hydroxyde cuivreux sec se conserve bien, à l'abri de l'air.

Urbain et Senechal, dans *L'introduction à la Chimie des Complexes* (p. 418 à 420), déclarent qu'il existe entre les concentrations des sels cuivreux $\left(\underset{+}{Cu}\right)$ et cuivriques $\left(\underset{++}{Cu}\right)$ en équilibre la relation :

$$\left(\underset{++}{Cu}\right) = 2.10^4 \left(\underset{+}{Cu}\right)_2$$

La quantité de sel cuivreux serait donc négligeable en comparaison de la quantité de sel cuivrique.

Il existe pourtant diverses catégories de sels pour lesquels la forme stable est la forme cuivreuse. C'est ainsi que l'iodure cuivrique se dissocie spontanément en iodure cuivreux et en iode.

$$2\,I_2Cu \longrightarrow I_2 + \left(\underset{-}{I_2Cu}\right)\underset{+}{Cu}$$

Cette réaction est mise à profit, d'une manière courante, pour le dosage du cuivre par iodométrie.

De même, le cyanure cuivrique se décompose en cyanure cuivreux et en cyanogène :

$$2\,(CN)_2Cu \longrightarrow \left[\underset{-}{(CN)_2Cu}\right]\underset{+}{Cu} + (CN)_2$$

Cette décomposition a été utilisée par Bellet (5) pour l'obtention du cyanogène.

Le thiocyanate de cuivre se décompose selon la méthode de Kaufmann et Keller (6))en thiocyanate cuivreux et thiocyanogène :

$$2\,(SCN)_2Cu \longrightarrow \left[\underset{-}{(SCN)_2Cu}\right]\underset{+}{Cu} + (SCN)_2$$

La formation de sulfate cuivreux a été observée par divers expérimentateurs dans des conditions variées.

Cundall (7) mentionne la production intermédiaire de sulfate cuivreux dans l'attaque du cuivre par l'acide sulfurique concentré.

Fischer (8) a observé la formation de sulfate cuivreux, au cours de l'électrolyse d'une solution d'acide sulfurique ou de sulfate de cuivre avec des électrodes en cuivre.

Forster et ses collaborateurs (9) ont montré que le cuivre se dissout dans les solutions chaudes de sulfate de cuivre en donnant du sulfate cuivreux.

En résumé, la liaison par électrovalence de deux atomes de cuivre, dans l'hydroxyde cuivreux, selon la formule $\left[\underset{-}{(OH)_2Cu}\right]\underset{+}{Cu}$ permet d'interpréter simplement les propriétés physiques et chimiques de cet hydroxyde et des sels qui en dérivent.

(1) Carriere et Raynaud, *Bull. Soc. Chim.*,1944, **11**, 331. — (2) Neumann, *Monatsh.*, 1894, **15**, 493. — (3) Russell, *Chem.News*, 1893, **68**, 308. — (4) Bodlander et Storbeck, *Z. Anorg. chem.*, 1902, **31**, 1 et 459. — (5) Bellet, Thèse, Paris, 1933. — (6) Kaufmann et Keller, *Ber.*, 1934, **67**, 944. — (7) Cundall, *J. Chem. Soc.*, 1914, **105**, 60. — (8) Fischer, *Z. Electrochemie*, 1904, **10**, 427. — (9) Forster et Seidel, *Z. anorg. chem.*, 1897, **14**, 106.; Forster et Goffetti, *Z. Electrochemie*, 1904, **10**, 376.; Forster et Blankerberg, *Ber.*, 1906, **39**, 4429.

N° 122. — Dosage par réduction des mélanges de molybdates et de vanadates alcalins; par Émile CARRIÈRE et Albert DAUTHEVILLE (14.4.45)

L'anhydride sulfureux en milieu sulfurique réduit le vanadate au degré hypovanadique O_4V_2.

La réduction par le zinc et l'acide sulfurique, sous certaines conditions, réduit le molybdate au degré O_3Mo_2 et le vanadate au degré O_2V_2.

La réduction du vanadate, par l'anhydride sulfureux en milieu sulfurique, conduit au degré hypovanadique O_4V_2 (1).

La réduction par le zinc et l'acide sulfurique conduit au degré vanadeux O_3V_2, à condition que le rapport du volume d'acide sulfurique pur en centimètres cubes, au poids du zinc en grammes soit inférieur à 1,8; la réduction devant dépasser une durée d'une heure (2). Le degré de réduction est déterminé au moyen d'une solution de permanganate de potassium à 3,16 g par litre. Nous avons constaté que la réduction du molybdate par l'anhydride sulfureux est essentiellement liée à l'acidité de la solution. Pour une acidité sulfurique normale, la réduction est faible; pour une acidité correspondant à 25 0/0 ou 30 0/0 d'acide sulfurique, la réduction est nulle. Les mêmes remarques sont valables dans le cas de la réduction en présence d'acide phosphorique. La réduction d'un molybdate par le zinc et l'acide sulfurique conduit à l'oxyde O_3Mo_2 (3).

Nous avons étudié la réduction des mélanges de molybdates et de vanadates alcalins par l'anhydride sulfureux; puis par le zinc et l'acide sulfurique. Nous avons utilisé des solutions titrées de molybdates et de vanadates de sodium.

Réduction du mélange de molybdate et de vanadate de sodium par l'anhydride sulfureux.

L'anhydride sulfureux ne réduit que le vanadate au degré hypovanadique O_4V_2, à condition que l'acidité de la solution corresponde à 25 0/0 ou 30 0/0 d'acide sulfurique. Après avoir acidifié la solution, dans ces conditions, la réduction est effectuée, en faisant barboter l'anhydride sulfureux provenant d'un siphon dans la solution à réduire, pendant 8 à 10 minutes. L'anhydride sulfureux est éliminé ensuite, par une ébullition d'une dizaine de minutes. On pratique le dosage par la solution titrée de permanganate de potassium. Les résultats obtenus figurent dans le tableau suivant, où nous avons inscrit les nombres de cm³ de permanganate de potassium correspondants à la seule réduction du vanadate.

Nombre de cm³ de MnO_4K N/10	calculés	14	17	17	17
Nombre de cm³ de MnO_4 KN/10	trouvés	14,3	17,1	17	17,4

Réduction du mélange de molybdate et de vanadate de sodium par le zinc et l'acide sulfurique.

La réduction du vanadate de sodium par le zinc et l'acide sulfurique conduit au degré vanadeux O_3V_2.

La réduction du mélange de vanadate de sodium et de molybdate de sodium par le zinc et l'acide sulfurique conduit au degré hypovanadeux O_2V_2.

La réduction par le zinc et le dosage par la solution titrée de permanganate de potassium sont effectués en atmosphère carbonique.

On détermine, tout d'abord, par un essai à blanc, la correction très faible à apporter au volume de permanganate trouvé expérimentalement, par suite des impuretés du zinc et de l'acide sulfurique.

Il faut, pour que le palier de réduction correspondant au degré hypovanadeux soit atteint, que la réduction dure au moins 1 h. 30, la température étant maintenue entre 60° et 80°.

Pour réaliser ces conditions, il faut que la valeur du rapport du nombre de cm³ d'acide sulfurique pur au poids du zinc en grammes soit inférieure à 1,7, ainsi que cela ressort du tableau suivant, où figurent les résultats d'expériences dans lesquelles nous avons modifié les proportions relatives de molybdate et de vanadate de sodium analysés.

Masse de O_3Mo en g	Masse de O_2V_2 en g	Volume total en cm³	Volume de SO_4H_2 pur en cm³	Masse de zinc en g	Durée de réduction	Erreur 0/0	Rapport cm³ SO_4H_2 gr zinc
0,0755	0,0547	230	36	22	1 h. 45	0,6	1,7
0,1510	0,0547	230	36	22	2 h.	1	1,7
0,0755	0,1094	230	36	25	2 h.	0,7	1,6
0,0748	0,0548	100	9	2	40 min.	50	4,5
0,1497	0,0548	65	7	4	1 h. 50	3	1,75
0,0755	0,1094	120	30	17	1 h. 15	5	1,8
0,0748	0,0548	95	10,5	7	1 h. 45	0,7	1,5

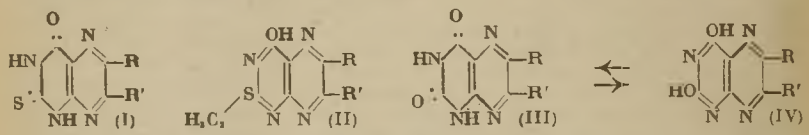
On peut, à l'aide des deux dosages qui viennent d'être exposés, analyser un mélange de vanadate et de molybdate alcalins.

La réduction par l'anhydride sulfureux permet de déterminer la masse de vanadate. Celle-ci connue, on peut, à l'aide de la réduction par le zinc et l'acide sulfurique, déduire la masse de molybdate.

(1) EDGAR, *Z. anorg. Chem.*, 1908, **58**, 74 et 375. — (2) GUITER, *Ann. Chim.*, 1941, **15** (11e série), 9 et Thèse de la Faculté des Sciences de Montpellier, 1939. Imprimerie de la Charité, p. 30 à 32. — (3) CARRIÈRE et LAUTIÉ, *C. R.*, 1932, **194**, 1167.

N° 123. — Étude sur les ptérines de synthèse II. — Étude physico-chimique des thioptérines; par Michel POLONOVSKI, Sylvanie GUINAND, Marcel PESSON et Roger VIEILLEFOSSE (16.4.45).

Parmi les thioptérines précédemment décrites par M. Polonovski, R. Vieillefosse et M. Pesson (I), les unes, du type I, homologues soufrés des ptérines naturelles, ne présentent aucune fluorescence en solution quel que soit le *p*H, alors que d'autres, du type II, sont douées d'une intense fluorescence bleue ou verte suivant la nature des substituants à l'instar des ptérines dérivées du type III, dans lesquelles le soufre en position 2 est remplacé par un oxygène.



Si on oxyde ces 2-thioptérines (I) par le perhydrol, en milieu alcalin, on libère l'atome de soufre sous forme d'acide sulfurique et l'on voit apparaître une fluorescence analogue à celle des ptérines naturelles.

Pour expliquer la non fluorescence des thioptérines initiales, nous avons mis en cause la différence de structure du noyau pyrimidique provoquée par la présence de l'atome de soufre en position 2.

Dans les composés du type II, le soufre est sous la forme sulfure C-S-R. Il en résulte la présence de trois doubles liaisons en position conjuguée dans le noyau pyrimidique, comme dans les 2.6-dihydroxyptérines (IV) et, par suite, l'apparition de la fluorescence. Au contraire, dans les composés du type I, nous avons une forme thione C = S avec disparition du système des trois doubles liaisons en position conjuguée et, par suite, de la fluorescence.

Nous avons, dans le présent travail, cherché à étayer cette hypothèse par l'étude physico-chimique comparée de ces dérivés et des ptérines désulfurées, notamment de leurs spectres d'absorption et de leur fluorescence.

L'étude des spectres d'absorption ultra-violette nous montre l'existence de deux bandes caractéristiques. La première qui comprend la raie 3650 Å du mercure, susceptible d'exciter la fluorescence, se retrouve dans tous les composés étudiés. Au contraire, la seconde beaucoup plus intense, est très nettement déplacée vers les courtes longueurs d'onde lorsqu'on passe des 2-thio-ptérines (I) aux dérivés fluorescents et en particulier aux 2-alcoyl-thio-ptérines (II). Cette bande peut donc être attribuée au noyau pyrimidique puisque c'est sur ce noyau que portent les différences de structure présumées, différences qui se trouvent par là même confirmées.

D'autre part on a constaté, surtout dans la série R = R' = H que la fluorescence très intense en milieu alcalin devenait très faible en milieu acide. Cette différence serait, là aussi, en accord avec le passage d'une forme lactime, dans le premier cas, à une forme lactame dans le second cas, sous l'influence du *p*H. Dans le cas particulier des composés éthyl-thio, cette transformation n'entraîne la disparition que d'une double liaison (en 1-6). Deux doubles liaisons ne suffiraient donc pas à assurer la fluorescence.

Il pouvait, cependant, paraître surprenant qu'il n'y eut pas, dans le cas des 2-thioptérines, apparition, même en quantité infime, de la forme thiol (B) en équilibre avec la forme thione (A) et, par suite, existence d'une légère fluorescence.

En fait, il est bien probable qu'il doit se former un peu de forme thiol quoique avec prédominance de la forme thione. Mais un autre mécanisme doit alors intervenir pour empêcher malgré tout l'apparition de la fluorescence.

F. Perrin (4), en 1927, a mis en évidence l'action antifluorescente de certaines substances telles que iodures, sulfures, sulfocyanures, propriété qui a été étendue par Privault (5) à différents composés organiques et spécialement à la thiourée; ce phénomène semble lié, d'après les auteurs précédents, au pouvoir antioxygène de ces corps. Les molécules inhibitrices, très facilement oxydables, perdraient aisément un électron qui pourrait désactiver par choc les molécules excitées, et produire ainsi leur retour à l'état initial sans émission lumineuse : l'énergie d'activation serait dissipée en énergie d'arrachement de l'électron et en énergie cinétique.

Il nous a paru intéressant d'étudier l'action inhibitrice de la thiourée, matière première de la synthèse des thioptérines, sur la fluorescence des 2-alcoyl-thio et des 2-oxyptérines. Nous avons ainsi montré l'existence d'un pouvoir inhibiteur de la thio-urée, alors que l'urée est pratiquement inactive; les 2-thioptérines qui possèdent le même groupement thione (*) ont une action inhibitrice encore plus importante.

Nous sommes donc en droit de conclure que même si la forme thiol existe en équilibre avec la forme thione dans les solutions de 2 thioptérines, la fluorescence ne peut pas apparaître puisque la forme thione l'inhiberait.

Ces recherches nous ont, en outre, permis d'apporter une série d'arguments en faveur de l'identité des produits de désulfuration des 2-thioptérines par le perhydrol et des 2-hydroxyptérines de Kuhn (2) et Ganapati (3), obtenues par synthèse en remplaçant la thiourée par l'urée; ces résultats viennent s'ajouter aux arguments d'ordre chimique (points de fusion-dosages d'azote) donnés dans le mémoire précédent (1).

Pour les deux séries de produits, nous trouvons aux erreurs d'expérience près, les mêmes courbes d'absorption (fig. 1 et 2), dans les mêmes conditions expérimentales. Pour ceux d'entre eux qui sont solubles en milieu acide (2.6-dioxo-1.6.2.3-tétrahydroptéridine et lumazine de Kuhn obtenue par désulfuration de la 2-thio-6 oxo-1.6.2.3-tétrahydroptéridine), une étude purement qualitative des courbes d'absorption en milieu acide a permis de constater qu'il ne subsistait qu'une seule bande identique située à 3230 Å.

Enfin les courbes de fluorescence en fonction du *p*H sont identiques pour les deux corps cités plus haut (fig. 3).

Nous pouvons donc conclure en réunissant tous ces caractères à l'identité des deux séries de corps envisagés.

Partie expérimentale.

1° *Absorption ultra-violette.*

Technique. — Les spectres d'absorption de ces diverses substances ont été obtenus au moyen d'un spectrographe Zeiss à optique de quartz, la source utilisée était une lampe à hydrogène, à spectre continu fonctionnant sous 75 mA, 1000 V. Sur une même plaque, nous avons enregistré successivement les spectres des différentes solutions à étudier, sous des épaisseurs de 1 et 2,5 mm. Pour mesurer les coefficients d'absorption, nous avons employé la méthode classique de la photométrie photographique (6), comparant les spectres des solutions à des spectres étalons obtenus après passage du faisceau lumineux à travers des réducteurs d'intensité de densités connues.

Préparation des solutions. — Les différentes ptéridines, desséchées sous vide à 130° sont dissoutes en quantité exactement déterminées dans l'eau bidistillée grâce à l'addition de la quantité de soude juste suffisante.

A partir de ces solutions mères nous avons préparé des solutions tamponnées, plus diluées, à la concentration de 10^{-4} g/cm³ et à *p*H 10; les solutions tampons, préparées suivant la technique de Clark et Lubs (*) étaient parfaitement transparentes dans l'ultra-violet moyen.

Mesures. — Les spectres ont été enregistrés au microphotomètre de Sannié; les courbes expriment l'absorption en fonction de la longueur d'onde par les déviations du galvanomètre; elles sont reproduites figures 1 et 2.

Nous y retrouvons, comme il a été stipulé plus haut, une bande sensiblement constante pour tous les composés étudiés et qui comprend la raie 3650 Å du mercure

(*) Nous avons vérifié que la thiourée, comme d'ailleurs les 2 thioptérines, ne donne pas les réactions chimiques des thiols, ce qui prouverait également qu'il n'y aurait, au maximum, que des traces de forme thiol non décelables chimiquement.

(*) Voir E. Darmois *Journ. de Phys. et du Radium*, 1923, 4, 483.

La seconde bande est au contraire variable. Nous en avons déterminé les caractéristiques.

Si l'on appelle ε le coefficient d'absorption correspondant à une longueur d'onde, ε_m le coefficient moléculaire :

$$\varepsilon = \frac{1}{lC} \log \frac{I_0}{I} \qquad \varepsilon_m = \frac{1}{lC_m} \log \frac{I_0}{I}$$

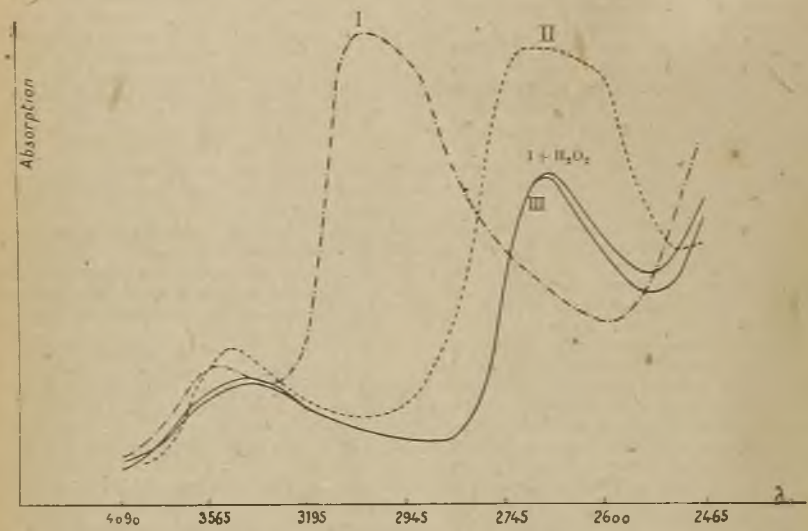


Fig 1

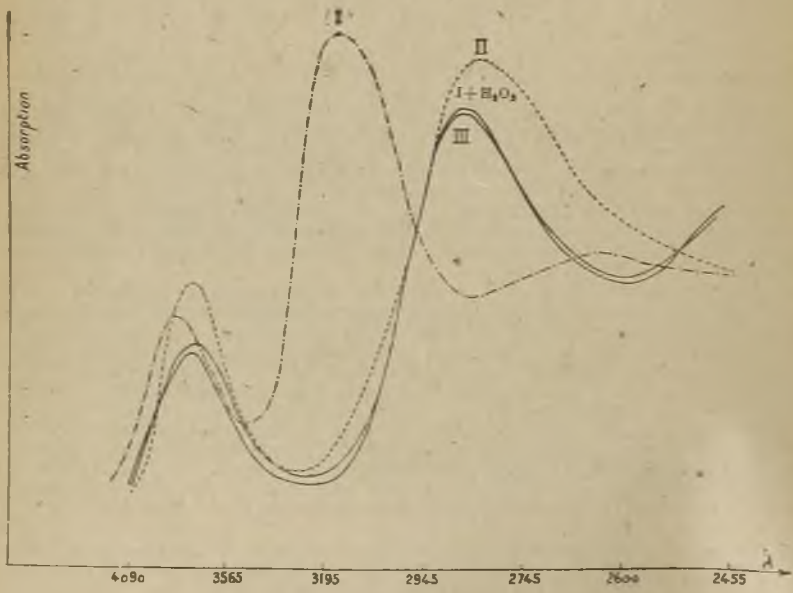


Fig 2

I_0 et I représentant les intensités lumineuses avant et après passage à travers cm, de solution à la concentration de C g/cm³ ou C mol/*l*. Les valeurs de ε sont résumées dans le tableau I.

TABLEAU I.

	λ_{max}	$\varepsilon.10^{-5}$	ε_m
1° R = R' = H (fig. 1).			
2 thio-6-oxo-1.6.2.3 tétrahydroptéridine I	3065 A	0,72	18.200
Produit d'oxydation par H_2O_2	2700	0,10	1.700
2 éthylthio 6-hydroxyptéridine II	2715	0,87	18.800
2.6-dihydroxyptéridine IV	2700	0,09	1.500
2° R = R' = C_6H_5 (fig. 2).			
2 thio-6-oxo-8.9 diphényl-1.6.2.3 tétrahydroptéridine (I)	3180 A	0,79	37.800
Produit d'oxydation par H_2O_2	2870	0,42	13.300
2 éthylthio-6-hydroxy-8.9-diphénylptéridine (II)	2840	1,05	37.800
2 dihydroxy-8.9 diphénylptéridine IV	2870	0,38	12.000

2° *Etude de la fluorescence.*

Les solutions préparées précédemment, sauf les 2-thio dérivés non fluorescents, ont été diluées à 10^{-6} g/cm³ et tamponnées de *p*H 1 à 10 suivant l'échelle de Clark et Lubs. Le spectre de fluorescence présente pour toutes ces substances une large bande d'émission qui s'étend du violet au delà du jaune et est peu caractéristique du corps étudié. Pour chacun on a comparé l'intensité de fluorescence d'une solution, à un *p*H donné, à la solution du même composé à *p*H 10 prise comme étalon. La variation de cette intensité relative s'exprime en fonction du *p*H par les courbes de la figure 3.

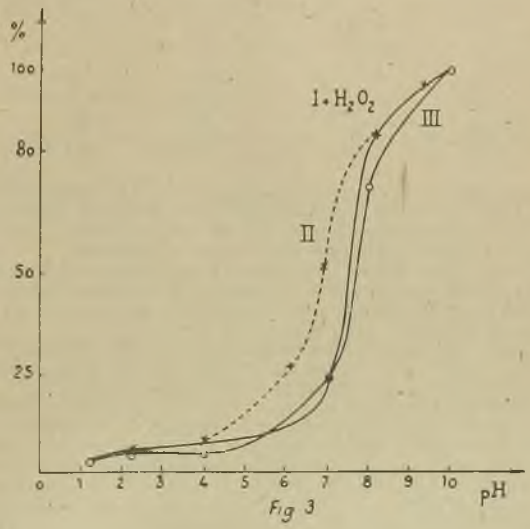


Fig 3

Dans le cas des composés de la première série, R = R' = H, on obtient des courbes en S, analogues aux courbes de neutralisation; ces courbes sont superposables pour les produits d'oxydation de la 2-thio-6-oxy-1.6.2.3 tétrahydroptéridine et la 2.6-dioxy-1.6.2.3 tétrahydroptéridine, ce qui apporte un argument supplémentaire en faveur de leur identité. On remarque, en outre, que la fluorescence est intense en milieu alcalin et très faible en milieu acide; pour les solutions à *p*H 1,2, l'intensité de la fluorescence est égale à 3/100 de celle de la solution étalon.

Le problème est plus complexe dans le cas des composés 8.9-diphényliques. Seul le composé thioéthylé (II) se comporte de façon analogue aux corps de la série précédente. La courbe de variation de l'intensité relative en fonction du *p*H est une courbe en S, mais en milieu acide (*p*H = 1,2) l'intensité de fluorescence au lieu de devenir nulle est égale à 45 0/0 de celle de la solution étalon (*). Le dérivé

(*) A l'état solide, ce corps a une fluorescence bleu intense, alors que les autres composés étudiés ne sont pas fluorescents.

obtenu par oxydation par l'eau oxygénée de la 2-thio-6-oxo-8.9-diphényl-1.6.2.3 et la 2.6-dihydroxy-8.9-diphényl ptéridine ont une fluorescence dont l'intensité est sensiblement constante pour des valeurs de *p*H de 1 à 6 (les courbes correspondant à celles de la figure 3 seraient des horizontales). En milieu alcalin, le maximum de la bande de fluorescence dans le spectre se déplace vers les grandes longueurs d'onde. Qualitativement lorsque le *p*H varie de 1 à 10, la fluorescence passe du bleu violet au bleu vert.

3° *Inhibition de la fluorescence.*

a) *Action de la thiourée et de l'urée.* — Nous avons étudié systématiquement, en fonction de la concentration en thiourée, les variations d'intensité de fluorescence des ptérines du type II et III.

Nos mesures ont été faites comme précédemment en comparant à l'intensité de fluorescence d'une solution étalon contenant 10^{-4} g/cm³ de ptérine, des solutions auxquelles nous avions ajouté des quantités croissantes d'inhibiteur; la concentration maxima en thiourée correspond à une solution saturée, soit 0,06 g/cm³ à 15°; nous avons vérifié que le *p*H des solutions n'était pas modifié par addition de thiourée.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau II où la concentration en thiourée est exprimée en grammes par cm³ et en molécules par litre; K représente le rapport des intensités de fluorescence des solutions étudiées à la solution étalon.

TABLEAU II.

Concentration g/cm³	Concentration Mol/l	K R = R' = H II	K R = R' = H III	K R = R' = C_6H_5 II	K R = R' = C_6H_5 III
0	0	1	1	1	1
0,6.10⁻³	0,078	—	0,75	0,85	0,90
3 —	0,036	0,85	0,45	—	—
12 —	0,15	0,45	0,19	0,32	0,41
30 —	0,39	0,26	0,09	0,15	0,25
60 —	0,78	0,14	0,0450	0,12	0,14

On voit que la fluorescence est presque totalement inhibée par la thiourée puisque l'intensité d'une solution saturée en thiourée peut être réduite à 4,5 0/0 de celle de la solution étalon. Il est probable que nous aurions une extinction complète si nous avions pu réaliser des concentrations plus fortes en thiourée.

Parallèlement, nous avons étudié l'action de l'urée sur des solutions de 2.6-dioxy-1.6.2.3-tétrahydroptérine dans les mêmes conditions de concentration 10^{-4} g/cm³; l'urée étant beaucoup plus soluble que la thiourée, nous avons pu obtenir une solution saturée correspondant à 0,48 g/cm³ à 15°.

Dans ces conditions, le rapport d'intensité de fluorescence d'une solution saturée en urée à la solution étalon est voisine de 1 (0,98), l'écart observé étant de l'ordre des erreurs expérimentales. La méthode électrophotométrique plus précise que la méthode photométrique utilisée par nous dans les expériences précédentes sur la fluorescence nous a permis de confirmer ce résultat et de montrer que la fluorescence des solutions n'était pas modifiée par addition d'urée. Ce corps à la concentration de 0,48 g/cm³ n'a donc aucune action inhibitrice alors que la thiourée, pour des concentrations 800 fois plus faibles, diminue la fluorescence de 25 0/0;

b) *Action des 2-thioptérines.* — Pour étudier l'action des 2-thioptérines, nous nous sommes trouvés en présence de deux difficultés : leur faible solubilité d'une part, leur coloration jaune d'autre part. La comparaison des intensités de fluorescence des composés des types II et III avant et après addition de 2-thioptérines n'avait de sens que pour des quantités très faibles de thioptérine. Aussi, avons-nous dû effectuer nos mesures à l'électrophotomètre de Meunier qui permet d'apprécier de faibles différences d'intensité. Cet appareil avait été préalablement étalonné sur des solutions de ptérines dont la fluorescence avait été étudiée précédemment.

Les résultats, consignés dans le tableau III montrent que le pouvoir inhibiteur

TABLEAU III.

Concentration gr/cm³	Concentration Mol/l	K II	K III
0,05.10	0,0014	0,75	0,72
0,1	0,0028	—	0,65
0,2	0,0056	0,65	0,55

des 2-thioptérines est plus grand que celui de la thiourée; pour obtenir les mêmes valeurs de K avec la thiourée et avec la 2-thioptérine il suffit d'une concentration moléculaire en thioptérine 50 fois plus faible que la concentration en thiourée.

Nous avons vérifié qu'au cours de toutes ces inhibitions on pouvait faire réapparaître la fluorescence par dilution de la solution avec de l'eau distillée, comme l'a signalé F. Perrin.

(1) M. Polonovski, R. Vieillefosse et M. Pesson, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 12. p. 78. — (2) R. Kuhn et A. H. Cook, *Ber.*, 1937, p. 761. — (3) K. Ganapati, *J. Indian Chem. Soc.*, 1937, 14, 627. — (4) F. Perrin, *C. R. Acad. Sc.*, 1927, 184, 1121. — (5) H. Privault, *C. R. Acad. Sc.*, 1927, 184, 1120. — (6) Fabry et Buisson, *J. Phys. Radium*, 1913, 3, 197.

N° 124. — Nouvelle méthode de détermination des diamètres atomiques; par MM. G. E. DJOUNKOVSKY et S. KAVOS (19.4.45).

Présentation d'une formule empirique :

$$Z_1 \times (rk)^2_{Z_1} = Z_2 \times (rk)^2_{Z_2}$$

permettant, pour la première fois, de déterminer les diamètres atomiques de tous les éléments d'une manière unifiée.

Les derniers travaux de MM. Mauguin, Wyart, Chaudron, Hume-Rothery, Pauling..., ont montré que l'on peut voi les différentes réactions chimiques, métallurgiques et cristallographiques à travers la notion de dimensions des atomes dans leurs différents états.

Nous présentons aujourd'hui une formule qui permet de déterminer les diamètres atomiques de tous les éléments, connaissant le diamètre atomique de l'un d'eux.

On entendra par diamètre atomique, le diamètre du niveau d'énergie portant les électrons de valence de l'élément considéré chaque niveau d'énergie pouvant être assimilé à une sphère d'action. (Notion ayant permis aux cristallographes de donner les mesures des diamètres atomiques de certains éléments.)

On utilise dans notre travail la constance des rapports des diamètres des niveaux énergétiques successifs.

Les niveaux d'énergie correspondant aux valeurs suivantes du nombre quantique principal n :

$$n = 1 \quad n = 2 \quad n = 3 \quad n = 4 \quad n = 5 \quad n = 6 \quad n = 7$$

étant généralement désignés par les lettres :

K L M N O P et Q,

nous aurons, si l'on prend pour unité la valeur du diamètre du niveau K, l'ensemble des rapports suivents :

$n = 1$	$\varnothing$ K = 1
$n = 2$	$\varnothing$ L = 4
$n = 3$	$\varnothing$ M = 9
$n = 4$	$\varnothing$ N = 16
$n = 5$	$\varnothing$ O = 25
$n = 6$	$\varnothing$ P = 36
$n = 7$	$\varnothing$ Q = 49

Cette constance permet, connaissant le diamètre atomique d'un élément, c'est-à-dire le diamètre de son niveau d'énergie extérieur, d'exprimer la valeur du niveau énergétique K de cet élément.

Inversement, connaissant la valeur du diamètre du niveau énergétique K, on pourra définir le diamètre atomique de l'élément.

Jusqu'à maintenant, on a déterminé les diamètres atomiques par les méthodes suivantes :

— d'après la vitesse de diffusion des métaux dans le mercure;
— d'après l'indice de réfraction des gaz;
— par application de la théorie cinétique des gaz;
— par l'étude des spectres de bandes;
— et par l'analyse des substances solides aux rayons « X ».

Cette dernière méthode, qui est précise et absolue pour certains corps, n'a pu donner cependant les diamètres atomiques de tous les éléments.

En reprenant la question, nous avons trouvé qu'en appliquant la formule :

$$Z_1 \times (rk)^2_{Z_1} = Z_2 \times (rk)^2_{Z_2} \quad (1)$$

nous arrivons à des résultats pratiquement intéressants, parce que, connaissant le diamètre atomique d'un élément, nous pouvons déterminer les diamètres atomiques des autres éléments.

Mais, bien entendu, pour passer d'un élément quelconque à un élément se trouvant sur un niveau énergétique différent, il faut tenir compte des corrections à apporter en fonction des différences de densité des nuages électroniques.

Ces corrections représentent le contenu de notre prochaine publication.

Dans l'équation (1) Z_1 et Z_2 représentent les numéros atomiques des élémeuts choisis, et $(r_k)_{z1}$ et $(r_k)_{z2}$ les rayons des niveaux énergétiques K de ces mêmes éléments.

Pour avoir le rayon de l'élément choisi, autrement dit le rayon de sa couche périphérique, il faut multiplier $(r_k)_z$ par le carré du nombre quantique principal n de l'élément considéré.

$$(r_{atom})_Z = (r_k)_Z \times n^2$$

Comme le montre la pratique, pour les éléments alcalins et alcalino-terreux, on peut calculer le diamètre atomique de tous les éléments d'une même famille à partir du diamètre atomique de l'un d'eux.

Par exemple, en partant du rayon atomique du lithium, déterminé par Bragg et confirmé par Goldschmidt et Pauling, nous déterminons par cette formule le rayon atomique du sodium.

Lithium $z = 3 \quad n = 2$

$$r_{atom} = 1{,}5 \text{ Å} \qquad r_k = \frac{1{,}5}{n^2} = 0{,}375 \text{ Å}$$

Sodium $z = 11 \quad n = 3$

$$r_k = \sqrt{(0{,}375)^2 \times \frac{11}{3}} = 0{,}195 \text{ Å}$$

$$r_{atom} = r_k \times n^2 = 1{,}755 \text{ Å}$$

et le rayon atomique donné par Bragg est : $r = 1{,}77$ Å

Les diamètres des divers éléments ont été déterminés de la manière suivante :

1° Pour les éléments alcalins et alcalino-terreux, nous avons calculé le diamètre de tous les éléments d'une même famille en partant d'un élément étalon pour chaque famille.

2° Pour les autres éléments le calcul a été fait par niveaux, à partir d'un élément étalon pour chaque niveau d'énergie.

Rayons atomiques des éléments alcalins,
calculés à partir du lithium

$r = 1{,}5$ Å.

Numéros atomiques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
3	Li	1,50	—	1,50	1,515	1,57 1,52
11	Na	1,755	—	1,775	1,78	1,92 1,86
19	K	2,38	—	2,075	2,25	2,36 2,29
37	Rb	2,67	—	2,25	2,53	2,53 2,46
55	Cs	3,15	—	2,37	2,74	2,74 2,66
87	Vi	3,41	—	—	—	—

Rayons atomiques des éléments alcalino-terreux,
calculés à partir du glucinium,

$r = 1{,}14$ Å.

4	Be	1,07	1,07	1,15	1,14	1,13 1,10
12	Mg	1,49	1,40	1,425	1,60	1,60 1,55
20	Ca	2,06	—	2,075	2,25	2,36 2,29
38	Sr	2,3	—	1,95	2,145	2,16 2,10
56	Ba	2,73	—	2,10	2,17	2,25 2,18
88	Ra	2,96	—	—	—	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche L calculés à partir du diamètre atomique du carbone, type diamant.

$r = 0,77$ Å.

Numéros atomiques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
5	B	0,83	0,89	—	0,97	—
6	C	0,77	0,77	0,77	0,77	0,77
7	N	0,71	0,70	0,65	0,71	—
8	O	0,66	0,66	0,65	—	—
9	F	0,63	0,64	0,675	—	—
10	Ne	0,60	—	—	—	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche M, calculés à partir du diamètre atomique du silicium,

$r = 1,17$ Å.

13	Al	1,21	1,26	1,35	1,43	1,43 1,39
14	Si	1,17	1,17	1,17	1,17	1,17
15	P	1,13	1,10	—	—	—
16	S	1,09	1,04	1,025	0,95	—
17	Cl	1,06	0.99	1 05	—	—
18	Ar	1,03	—	—	1,015	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche N calculés à partir du diamètre atomique du titane.

$r = 1,45$ Å.

Numéros atomiques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
21	Sc	1,48	—	—	—	—
22	Ti	1,45	—	1,40	1,475	1,45 1,41
23	V	1,42	—	—	1,315	1,36 1,32
24	Cr	1,39	—	—	1,28	1,28 1,24
25	Mn	1,36	—	—	1,30	1,30 1,26
26	Fe	1,33	—	1,40	1,27	1,27 1,24
27	Co	1,30	—	1,375	1,255	1,26 1,22
28	Ni	1,28	—	1,35	1,245	1,24 1,21
29	Cu	1,26	1,35	1,375	1,2525	1,28 1,24
30	Zn	1,24	1,31	1,325	1,325	1,37 1,34
31	Ga	1,22	1,26	—	—	—
32	Ge	1,20	1,22	—	1,215	1,39 1,34
33	As	1,18	1,18	1,26	1,255	1,40 1,35
34	Se	1.16	1,14	1,175	1,16	—
35	Br	1,15	1,11	—	—	—
36	Kr	1,13	—	—	1,98	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche O calculés à partir du diamètre atomique du zirconium

$r = 1,60$ Å.

Numéros atomiques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
39	Y	1,62	—	—	—	—
40	Zr	1,60	—	—	1,615	1,60 1,55
41	Nb	1,58	—	—	1,48	—
42	Me	1,56	—	—	1,475	1,40 1.36
43	Ma	1,54	—	—	—	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche O calculés à partir du diamètre atomique du zirconium

$r = 1{,}60$ Å

Numéros atomiques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
44	Ru	1,52	—	—	1,345	1,32 1,28
45	Rh	1,515	—	—	1,34	1,34 1,30
46	Pd	1,49	—	—	1,37	1,37 1,33
47	Ag	1,47	1,53	1,775	1,44	1,44 1,40
48	Cd	1,46	1,48	1,61	1,485	1,52 1,47
49	In	1,44	1,44	—	1,62	1,57 1,52
50	Sn	1,43	1,40	1,40	1,40	1,58 1,53
51	Sb	1,415	1,36	1,40	1,435	1,61 1,56
52	Te	1,40	1,32	1,325	1,43	—
53	I	1,39	1,28	1,40	—	—
54	Xe	1,38	—	—	2,18	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche P calculés à partir du diamètre atomique du cérium

$r = 1{,}81$ Å.

Numéros atomiques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
57	La	1,84	—	—	1,86	—
58	Ce	1,81	—	—	—	1,81 1,76
59	Pr	1,79	—	—	—	—
60	Nd	1,78	—	—	—	—
61	Il	1,76	—	—	—	—
62	Sa	1,75	—	—	—	—
63	Eu	1,73	—	—	—	—
64	Gd	1,72	—	—	—	—
65	Tb	1,71	—	—	—	—
66	Dy	1,70	—	—	—	—
67	Ho	1,69	—	—	—	—
68	Er	1,67	—	—	—	—
69	Tu	1,66	—	—	—	—
70	Yb	1,65	—	—	—	—
71	Lu	1,63	—	—	—	—
72	Hf	1,62	—	—	1,66	1,59 1,53
73	Ta	1,61	—	—	1,44	1,46 1,42
74	W	1,61	—	—	1,41	1,41 1,37
75	Re	1,59	—	—	1,37	1,37 1,34
76	Os	1,58	—	—	1,355	1,34 1,30
77	Ir	1,57	—	—	1,35	1,35 1,31
78	Pt	1,56	—	—	1,38	1,38 1,34
79	Au	1,55	—	—	1,44	1,44 1,40
80	Hg	1,54	1,48	—	1,55	1,55 1,50
81	Tl	1,53	—	2,25	1,71	1,71 1,66
82	Pb	1,52	—	1,90	1,745	1,74 1,69
83	Bi	1,51	—	1,48	1,55	1,82 1,72
84	Po	1,50	—	—	—	—
85	?	1,49	—	—	—	—
86	Rn	1,48	—	—	—	—

Rayons atomiques des éléments ayant des électrons périphériques dans la couche Q calculés à partir du diamètre atomique du thorium

$r = 1{,}80$ Å.

Numéros atomiques	Symboles des éléments	Calculés par nous	Pauling	Mauguin	V. Henri	Goldschmidt
89	Ac	1,81	—	—	—	—
90	Th	1,80	—	—	1,80	1,80 1,75
91	Br	1,79	—	—	—	—
92	U	1,78	—	—	—	—
93	?	1,77	—	—	—	—

Conclusion. — La mise en formule d'un tableau général de rayons atomiques est difficile à cause de la variété de liaisons possibles. Chaque mode de liaison ayant une influence différente sur le diam.-atom. de l'élément.

Pourtant la formule que nous proposons permet de déterminer le diamètre atomique de tous les éléments d'une manière unifiée avec une approximation suffisante.

Les différences entre les rayons atomiques, obtenues pour le même corps en partant de différents étalons, ne sont que relatives, car le rapport entre les rayons atomiques de deux éléments, calculés à partir de deux étalons différents, reste pratiquement invariable.

Si l'on part du rayon atomique du fer ($r = 1{,}40$ Å) donné par les cristallographes, on trouve pour :

		Calculé par nous	Cristallographes
Co	$r = \sqrt{(1{,}4)^2 \times \frac{26}{27}} = \sqrt{1{,}88} = 1{,}375$ Å		1,375 Å
Ni	$r = \sqrt{(1{,}4)^2 \times \frac{26}{28}} = \sqrt{1{,}82} = 1{,}35$ Å		1,35 Å
Cu	$r = \sqrt{(1{,}4)^2 \times \frac{26}{29}} = \sqrt{1{,}75} = 1{,}325$ Å		1,375 Å
Zn	$r = \sqrt{(1{,}4)^2 \times \frac{26}{30}} = \sqrt{1{,}638} = 1{,}305$ Å		1,325 Å

En comparant les chiffres obtenus par notre méthode, en partant du Fer comme étalon, avec les chiffres obtenus à partir de l'étalon Titane, nous voyons que les rapports entre chiffres de même groupe sont pratiquement identiques.

Etalon r. Fe = 1,4 Å		Rapports	Etalon r. Ti = 1,45 Å		Rapports
Fe	1,40		Fe	1,33	
		1,021			1,023
Co	1,37		Co	1,30	
		1,014			1,015
Ni	1,35		Ni	1,28	
		1,022			1,015
Cu	1,32		Cu	1,26	
		1,016			1,016
Zn	1,30		Zn	1,24	

L'importance des valeurs trouvées par application de notre formule est augmentée par le fait que, dans les relations entre les rayons et les propriétés des substances, ce qui importe n'est pas tant la valeur absolue des rayons que leurs rapports.

V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente VII*, Oslo, 1926.
J. A. Wasastjerna, *Soc. Sci. Fenn. Comm. Phys. Math.*, 1923, 38, 1.
V. O. Goldschmidt, *Trans. Faraday. Soc.*, 1929, 25, 253.
Linus Pauling, *Jour. Amer. Chem. Soc.*, 1927, 49, 765.
V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Element VIII*, Oslo, 1927.
Lande, *Zeit. f. Phys.*, 1920, 1, 191.
Linus Pauling, *in Sommerfeld Festschrift « Probleme der modernen Physik »* Leipzig, 1929.
Linus Pauling, *J. Am. Che. Soc.*, 1929, 50, 1010.
M. L. Huggins, *J. Am. Che. Soc.*, 1922, 44, 1841.
H. G. Grimm and A. Sommerfeld, *Zeit. f. Phys.*, 1926, 36, 36.

M. L. Huggins, *Phys. Rev.*, 1926, **28**, 1086.
Linus Pauling and M. L. Huggins, *Z. Krist. yo be published.*
Linus Pauling, *Proc. Nat. Acad. Amer.*, 1932, **18**, 293.
L. Graetz, *Die Atomtheorie*, 1291.
E. Bloch, L'ancienne et la nouvelle théorie des Quanta, 1930.
Haïssinsky, *L'atomistique moderne et la chimie*, 1932.
V. Henri, *Matière et énergie*, 1933.
L. de Broglie, *L'électron magnétique*, 1934.
A. Haas, *La mécanique ondulatoire*, 1937.
R. Renault, *Atomistique et chimie générale*, 1941.
Wyckoff, *The structure of crystals*, 1934.
F. Block, *Die Electronentheorie der Metalle*, Leipzig, 1935.
I. C. Sloter, *Rev. Mod. Phys.*, 1934, **6**, 210.
A. Sommerfeld et H. Bethe, *Handbuch der Physik*, 1933.
A. Sommerfeld, *Zeit. Physik*, 1928, **47**, 1.
Jones, *Proc. Roy. Soc.*, 1934, A **144**, 225: A **147**, 396.
Sommerfeld et N. Frank, *Rev. Mod. Phys.*, 1931.
Nordheim, *Zeit. Physik.*, 1928, **46**, 833.
L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1367.
V. M. Goldschmidt, *Z. Phys. Chem.*, 1928, **133**, 397.
C. Mauguin, Structure des cristaux, 1929.
H. Eyring, J. Walter, G. Kimball, *Quantum Chemistry*, 1944 (New-York).
Wyart, L'Etat ordonné du monde des cristaux. Conf. Palais de la Découverte, Paris, Déc. 1948.

N° 125. — Sur l'acide corynanthique; par E. FOURNEAU et G. BENOIT (19.4.45).

La corynanthine, saponifiée par la soude, la potasse ou la baryte, fournit un mélange d'acide corynanthique et d'acide yohimbique. Or, suivant les conditions opératoires, domine tantôt l'un, tantôt l'autre de ces acides.

Saponifiée par l'acide chrlohydrique, la corynanthine donne l'acide corynanthique pur.

La corynanthine, alcaloïde principal du *Pseudocinchona africana*, a été étudiée en 1909 par E. Fourneau qui la décrivit comme un isomère de la yohimbine en même temps qu'il établissait la formule définitive de cette dernière base.

La corynanthine est un ester: le corynanthate de méthyle. Elle est fortement lévogyre alors que la yohimbine est dextrogyre. E. Fourneau, en traitant la corynanthine par l'éthylate de sodium, a obtenu un acide de même composition que l'acide yohimbique. Un échantillon de cet acide fut envoyé par lui à V. Hahn, qui lui trouva un pouvoir rotatoire de — 58° et qui, l'estérifiant par l'alcool méthylique, reproduisit la corynanthine primitive.

Plus tard Raymond-Hamet en saponifiant l'alcaloïde par l'alcali, sans préciser les conditions, obtint un acide dextrogyre. L'estérification de cet acide par l'alcool méthylique en présence d'acide chlorhydrique lui permit de préparer une base dextrogyre qu'il considéra comme une pseudo-corynanthine bien qu'elle eût le même pouvoir rotatoire que la yohimbine.

C. Scholz, reprenant dans notre laboratoire la question de l'isomérie entre la yohimbine et la corynanthine, obtint également en saponifiant cette dernière un acide dextrogyre et, par estérification de cet acide, un ester méthylique qu'il identifia avec la yohimbine. L'isomérisation se fait au moment du traitement par l'alcali et, comme l'a dit Scholz, « elle est d'autant plus complète que la concentration et la durée de l'action de la potasse sont plus grandes ». On a donc conclu que les deux alcaloïdes étaient des stéréoisomères (*).

Donc, en employant le même agent de saponification, E. Fourneau et Fiore (1), puis Raymond-Hamet (2), puis C. Scholz (3) ont obtenu deux acides différents isomères.

Devant ces résultats contradictoires, il nous a semblé qu'il y avait intérêt à préciser les conditions de la formation de l'acide corynanthique, un tel problème pouvant du reste se présenter dans d'autres séries d'alcaloïdes contenant une fonction ester et offrant, d'autre part, des possibilités d'isomérie (**).

(*) Une autre preuve de la parenté étroite entre la corynanthine et la yohimbine est la suivante: la corynanthine, déshydrogénée par la méthode d'Oppenauer (cyclohexanone en présence de phénolate d'aluminium) est transformée en yohimbone F. 304° (F. 307°) $(\alpha)_D^{20} = -108°$ (= — 105°,8).

(**) Nous avions déjà terminé ce travail dont la publication a été retardée, quand nous avons eu connaissance de trois mémoires, l'un de G. Dalma (4), le second de L. Ruzicka et G. Dalma (5), le troisième de L. Ruzicka, G. Dalma et W. E. Scott (6). On y trouve les renseignements suivants: la cassaïne, alcaloïde à noyau phénanthrénique, ester d'aminoalcool, saponifiée par ClH normal, donne l'acide cassaïnique lévogyre, tandis que la saponification par la potasse fournit l'acide allocassaïnique dextrogyre, isomère du précédent. Par contre la coumingine, alcaloïde très voisin de la cassaïne, traitée par la potasse, donne l'acide cassaïnique, c'est-à-dire l'acide même qui résulte de la saponification acide de la cassaïne. Par contre, la saponification acide de la coumingine conduit à l'acide coumingique.

Du reste, dans le cas d'éthers oxydes, très nombreux comme on le sait parmi les alcaloïdes, il y aurait intérêt à trouver des agents de désalcoylation n'entraînant pas une isomérisation. Nous citerons parmi de nombreux exemples celui de la quinine qu'on ne peut déméthyler sans isomérisation de telle sorte que la cupréine, qui est le phénol correspondant à la quinine, n'est connue qu'à l'état naturel et est très rare; elle est en fait une curiosité de laboratoire ce qui a toujours empêché de faire une étude systématique des homologues de la quinine.

Nous avons d'abord essayé une saponification alcaline à froid. Après plusieurs jours de contact à la température ordinaire de la corynanthine avec une solution hydroalcoolique de HONa, on reprend par l'eau à chaud; presque tout se dissout; on essore la corynanthine n'ayant pas réagi. Le sel de sodium cristallise par refroidissement $(\alpha)_D = -33°,9$.

L'acide obtenu est lévogyre, mais son pouvoir rotatoire est sensiblement plus faible que celui de l'acide de E. Fourneau. L'isomérisation est donc partielle même à froid.

Des cristallisations successives permettent d'arriver à l'acide corynanthique pur.

Nous avons alors essayé la saponification par l'eau de baryte qui, dans bien des cas, donne des résultats différents de la saponification par la potasse ou la soude.

Un mélange de 2 g de corynanthine et de 75 cm³ d'eau de baryte à 3 0/0 est chauffé jusqu'à dissolution à peu près complète (environ 3 heures). La liqueur filtrée bouillante laisse déposer à froid des paillettes de sel de baryum qu'on isole et qu'on traite à part. Les eaux mères contiennent à peu près la moitié de sel de baryum en solution. L'acide qu'on en retire, pas plus que celui qui provient du sel de baryum cristallisé, ne dévie la lumière polarisée.

Supposant que, par le simple fait du hasard, nous avions obtenu un mélange d'acide corynanthique et d'acide yohimbique en proportion telle que ce dernier, dextrogyre, compense exactement le premier, qui est lévogyre, nous avons refait un essai sur une plus grande quantité de corynanthine, exactement dans les mêmes conditions. Le sel de baryum qui se précipite sous forme de paillettes brillantes, traité par le sulfate de sodium, donne un sel de sodium nettement lévogyre: $(\alpha)^{18} = -20°$ ($\alpha = -0°,6$ $l = 1$ $c = 3$). Les eaux mères barytiques par contre, débarrassées exactement du sulfate de baryte par l'acide sulfurique et neutralisées ensuite par la soude, sont tout à fait inactives sur la lumière polarisée.

Nous comptons reprendre cette action de la baryte sur la corynanthine car il est fort possible qu'à côté d'une isomérisation il y ait également racémisation et, dans ce cas, on pourrait isoler non seulement l'acide yohimbique mais aussi l'acide corynanthique racémique, et par suite, obtenir la corynanthine droite encore inconnue.

En saponifiant la fonction ester par l'acide chlorhydrique, on obtient l'acide corynanthique pur. Voici les conditions opératoires : Corynanthine, 30 g; ClH 2,2 N, 750 cm³. On chauffe à l'ébullition à reflux pendant 4 heures. On chasse l'acide chlorhydrique sur bain-marie dans le vide, on reprend par l'alcool pour chasser tout l'excès d'acide chlorhydrique. Le résidu est le chlorhydrate de l'acide corynanthique. On alcalinise par HONa, on dissout dans l'eau chaude, on filtre la petite quantité de corynanthine non saponifiée (0,5 g environ). Par refroidissement le sel de sodium cristallise; on essore et sèche dans le vide. Rendement = 21 g. Dans les eaux-mères, par addition d'acide chlorhydrique jusqu'à neutralité, on isole encore 6 g d'acide corynanthique.

Après recristallisation dans l'alcool méthylique l'acide fond à 284°. Pouvoir rotatoire de l'acide dissous dans la soude : ($\alpha = -1°,9$ $l = 1$ $c = 2,8$) $(\alpha)_D^{20} = -67°,8$ ($-66°$ et $-69°$). Pouvoir rotatoire de l'acide dissous dans eau + ClH ($\alpha = -1°,95$ $l = 1$ $c = 4,5$) $(\alpha)_D^{20} = -43°$; dans la pyridine $(\alpha)_D = -85°,9$.

Dosage. — Sel de sodium recristallisé dans alcool + acétone et séché à 140°.
N Calculé 7,731 Trouvé 7,614.

L'estérification de l'acide corynanthique [$(\alpha)_D^{18} = -66°$] par l'alcool méthylique en présence de gaz chlorhydrique donne la corynanthine pure ($\alpha = -3°,1$, $l = 1$ $c = 2,95$); $(\alpha)^{18} = -105°$ (solution alcoolique).

Le corynanthate de diéthylaminoéthyle a été préparé par action du *b*-chlorodiéthylaminoéthane sur le corynanthate de sodium en milieu acétonique. Après 4 heures de chauffage au bain-marie, on essore le chlorure de sodium, on chasse l'acétone et reprend par ClH; après filtration de la solution chlorhydrique avec du noir, on précipite la base par HONa. La base est solide, soluble dans le chloroforme, insoluble dans l'éther.

Le chlorhydrate est soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'acétone et l'éther.

Dosage. — Subst. 0,387 g PM = 439.
ClH N Calculé 17,6 Trouvé 17,4 pour dichlorhydrate.

En solution à 15 0/0 le corynanthate de sodium précipite par un égal volume solution à 10 0/0 de chlorure de baryum, de calcium, de magnésium, de strontium. Les précipités sont cristallisés en longues aiguilles et sont constitués par les corynanthates correspondants. Les solutions de sulfate de nickel, de cobalt, de zinc, précipitent par contre l'oxyde du métal des sels employés et la solution filtrée immédiatement laisse déposer peu à peu de l'acide corynanthique bien cristallisé. Le yohimbate de sodium se conduit de même, sauf avec le sulfate de magnésium; ici le précipité apparaît beaucoup plus lentement (ce qui permettrait sans doute de séparer l'acide yohimbique de l'acide corynanthique dans un mélange).

(1) E. Fourneau et Fiore, *Bull. Soc. Ch.*, 1911 (4), **9**, 1037. — (2) Raymond-Hamet *C. R.*, 1934, **199**, 1658; *Bull. Sc. Pharm.*, 1935, **42**, 416. — (3) C. Scholz, *Helv. Ch. Acta* 1933, **16**, 1343; 1935, **18**, 923; *C. R.*, 1935, **200**, 1624. — (4) G. Dalma, *Helv. Ch. Acta* 1939, **22**, 1506. — (5) L. Ruzicka et G. Dalma, *Helv. Ch. Acta*, 1939, **22**, 1516. — (6) L. Ruzicka, G. Dalma, et W. E. Scott, *Helv. Ch. Acta*, 1941, **24**, 63.
Pour d'autres détails voir:
T. A. Henry, *The Plant Alcaloids*, 3e Éd., 1939, Churchill-London.

(Laboratoire de Chimie thérapeutique.
Institut Pasteur.)

N° 126. — L'insaponifiable de l'huile de Centrina centrina; par Maurice CARRIÈRE et J. M. BONNEMAISON (28.4.45).

On a étudié les caractères physiques et chimiques de l'huile extraite du foie de Centrina centrina. Cette huile ayant une teneur élevée en insaponifiable nous avons procédé à l'étude de ce dernier. Nos résultats nous permettent de conclure que l'insaponifiable est constitué par les alcools sélachylique, batylique, chymilique, du cholestérol et des traces de carbure.

La Centrina centrina (Linné), encore appelée Centrina Humantin, est un petit squale appartenant à la famille des Spinacidées, connu par les pêcheurs marseillais sous le nom provençal de Pei-Poaur. La taille ne dépasse que rarement 1,50 m, ce squale a comme habitat les eaux de la Méditerranée, mais aussi le golfe de Gascogne et les côtes du Maroc, où sa présence est assez rare.

Une centrine femelle de 85 cm de long pêchée dans la rade de Marseille fut identifiée par M. le professeur Petit, directeur du Muséum d'Histoire naturelle de Marseille. Nous avons extrait l'huile du foie par les procédés classiques, cuisson à l'eau bouillante et expression à chaud. L'ensemble des deux lobes qui pesait 1.052 g nous a fourni 71 0/0 d'huile. L'huile obtenue était fluide à la température ordinaire et avait une belle couleur or.

Nous avons étudié l'huile, ses principales caractéristiques physiques et chimiques ont été déterminées d'après les méthodes fixées par la Commission internationale pour l'étude des matières grasses (1).

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Densité à 20°	0,9023
Indice de réfraction à 20°	1,4771
Pouvoir rotatoire	+ 4°21'
Indice d'iode	99,5
Indice de saponification	123
Acidité oléique	0,2 0/0
Indice de polybromures	14
0/0 de brome fixé par les bromures insolubles	69,3 0/0
Indice d'acides volatils solubles	0,95
Indice d'acides volatils insolubles	0,69
Insaponifiable (oxyde d'éthyle)	34,2 0/0
Indice d'iode de l'insaponifiable	52,8

Une huile de foie de Centrina Vulpécula avait été étudiée par Kollmann, F. Van Gaver et J. Timond-David (2), ces auteurs indiquaient les résultats suivants :

Densité à 20°	0,8962
Indice de réfraction à 20°	1,4668
Indice d'iode	60
Indice de saponification	131,3
Insaponifiable 0/0	30,5

L'huile que nous avons étudiée ayant une teneur élevée en insaponifiable, nous nous sommes proposés de déterminer la composition approximative de ce dernier.

L'insaponifiable extrait avait les caractères suivants :

Indice d'iode	52,8
Indice d'iode de la partie soluble dans l'éther de pétrole	77,9
Indice d'iode de la partie insoluble dans l'éther de pétrole	49,8
Indice de réfraction à 40°	1,4620

Dosage des carbures.

Nous avons dosé les carbures par deux méthodes, l'une due à Lewkowitch (3), l'autre à Tsujimoto (4); seule cette dernière méthode nous a permis de mettre en évidence la présence d'un carbure probablement le squalène qui représenterait environ 1,4 0/0 de l'insaponifiable.

Dosage des alcools.

A) *Essai qualitatif.* — La teneur en carbure étant négligeable, on procède à un essai d'analyse qualitative par cristallisation, essai indiqué par Tsujimoto (5). Le cholestérol cristallisant avant les autres alcools, il est possible de le séparer du reste de l'insaponifiable. Parmi les solvants utilisés : acétone, alcool éthylique, alcool méthylique, l'alcool méthylique à 80 0/0 semble nous avoir donné les meilleurs résultats.

A partir de 13,9 g d'insaponifiable on obtient 0,78 g de cristaux, qui, observés au microscope, semblent être constitués par du cholestérol presque pur; hypothèse confirmée par les résultats suivants :

	Chiffres trouvés	D'après Lewkowitch (6)
Point de fusion	147°	148°,5
Indice d'iode	66,1	68,3
Point de fusion de l'acétate	112°	114°
Indice d'iode de l'acétate	57,9	59,3
Indice de saponification de l'acétate	132	135,5

En concentrant les eaux mères, des cristaux légèrement jaunâtres se déposent, ils ont un point de fusion de 51°, leur étude a été faite par la méthode des acétates;

B) *Méthode des acétates.* — Nous avons effectué les opérations suivantes :

1° Séparation des alcools solides et liquides par cristallisation dans l'alcool méthylique à 80 0/0. Partant de 28,2 g d'insaponifiable, nous avons obtenu 11,8 g de cristaux et 16,4 g d'une partie liquide.

2° Acétylation des deux fractions, obtenue par ébullition pendant 2 heures au réfrigérant à reflux des alcools avec deux fois leur poids d'anhydride acétique et 1 g d'acétate de sodium fraîchement fondu.

Les cristaux donnent 13,7 g d'acétate fondant à 36° et ayant un indice de saponification de 248,7. La fraction liquide donne 19,2 g d'alcools acétylés liquides ayant un indice de saponification de 254,7.

3° Distillation fractionnée des acétates.

Les résultats suivants indiquent les caractères des portions obtenues.

a) Distillation fractionnée sous 0,8-1 mm de mercure de 7,8 g d'alcools solides acétylés.

Portion	Température de distillation	Poids de substance	Point de fusion	Indice d'iode	Indice de saponification
1	245°-250°	6,3 g	22°	4,5	254,8
2	250°-255°	0,8 g	23°	27,6	204,7
3	résidu	0,7 g	45°	67,3	149,5

b) Distillation fractionnée sous 0,8-1 mm de mercure de 19 g d'alcools liquides acétylés.

Portion	Température de distillation	Poids de substance	Point de fusion	Indice d'iode	Indice de saponification
4	230°-240°	12,6 g	liquide	48,6	268,3
5	240°-250°	5,6 g	liquide	56,2	262
6	résidu	0,8 g	29°	86,1	199,9

4° Caractérisation des constituants :

Portion 1. — L'indice d'iode presque nul laisse supposer la présence d'un alcool saturé, tandis que l'indice de saponification élevé indique l'existence de deux fonctions alcooliques dans la molécule.

Cette première portion a donné par cristallisation dans l'alcool méthylique des cristaux fondant à 35°-35°,5 et ayant un indice de saponification de 260,4. Les alcools libérés par saponification ont un point de fusion de 68°,5 et un poids moléculaire, déterminé par cryométrie dans l'acide acétique de 340-346.

Nous avons préparé le phényluréthane suivant la méthode de Heilbronn (7) 1 g d'alcool supérieur est mélangé à 3 cm³ d'isocyanate de phényle en solution dans 15 cm³ de benzène pur; on porte une heure à l'ébullition au bain-marie. On observe une cristallisation en aiguilles au refroidissement. Le point de fusion du dérivé cristallisé est de 96°.

L'ensemble de ces résultats nous permet de conclure à la présence d'alcool batylique, $C_{21}H_{44}O_3$.

Les caractères de l'alcool batylique sont les suivants :

Caractères	Chiffres trouvés par nous	Alcool batylique	Références
Point de fusion de l'acétate	35°-35°,5	36°	Tsujimoto (5)
Indice de saponification de l'acétate	260,4	261,7	Calculé
Point de fusion de l'alcool	68°,5	69°,5	André (8)
		70°-71°	Heilbronn (7)
Poids moléculaire	340-346	344	Heilbronn (7)
Point de fusion de phényluréthane	96°	95°-96°	Heilbronn (7)

Portion 2. — On obtient par saponification 0,5 g d'alcool ayant un indice d'iode de 31 ; la réaction de Libermann est positive, l'indice de saponification des acétates est 204,7, l'indice d'iode des acétates est 27,6. Or un mélange d'alcool batylique et de cholestérol donne : indice de saponification des acétates, 199 ; indice d'iode des acétates, 29,6 ; on peut donc approximativement conclure à un mélange en parties égales d'alcool batylique et de cholestérol.

Portion 3. — Par saponification on a libéré 0,5 g d'alcool ayant un indice d'iode de 63,1 et un point de fusion de 140°,5. La réaction de Libermann est positive et la digitonine donne un précipité blanc en solution alcoolique. Cette fraction est constituée par une forte proportion de cholestérol.

Portion 4. — Par saponification de 9,5 g d'acétates, on obtient 7,5 g d'alcools liquides. Par cristallisation de ces alcools dans l'alcool méthylique à 80 0/0 nous n'avons pas obtenu de résultats, par contre, par cristallisation dans l'acétone à 0°, on obtient 2,5 g de cristaux.

a) *Etude des cristaux :*

Après une deuxième cristallisation dans l'acétone on obtient des cristaux ayant les caractères suivants :

Point de fusion	62°
Indice d'iode	3,1
Indice de saponification de l'acétate	276,6
Point de fusion du phényluréthane	92°,5-93°
Poids moléculaire	329-333

Il semble que l'on soit en présence d'un mélange d'alcool batylique et d'alcool chimylique. L'alcool chimylique $C_{19}H_{40}O_3$ a les caractères suivants :

Point de fusion	64°-65° (7)
Indice de saponification de l'acétate	280,3
Poids moléculaire	316
Point de fusion du phényluréthane	93°-94° (7)

Nous avons donné précédemment les caractères de l'alcool batylique. Tsujimoto (5) en mélangeant ces deux alcools en proportions égales trouve un eutectique qui fond à 63°,5. Pour mettre en évidence le mélange d'alcools, nous avons fait plusieurs cristallisations dans l'acétone en abaissant progressivement la température et en prélevant les cristaux au fur et à mesure de leur formation. On obtient ainsi à la première cristallisation des cristaux fondant de 62°,5 à 65°. Après une seconde cristallisation des points de fusion de 63° à 66°. Nous sommes donc bien en présence d'un mélange qui, d'après l'indice de saponification des acétates, est constitué par environ 18 0/0 d'alcool batylique et 82 0/0 d'alcool chimylique.

b) *Etude du liquide :*

Il reste 4,7 g d'un liquide jaune, sensiblement plus foncé qu'avant la cristallisation dont les caractères sont les suivants :

Indice d'iode	72,1
Indice de réfraction à 20°	1,4715
Poids moléculaire	339

On peut conclure à la présence d'alcool sélachylique, $C_{21}H_{42}O_3$, qui a les caractères suivants :

Indice d'iode (calculé)	74,4
Poids moléculaire (calculé)	341
Indice de réfraction à 20°	1,4725 (5)

Portion 5. — Par saponification de 3,2 g d'acétates on obtient 2 g d'alcools liquides. Par cristallisation dans l'acétone, on a pu séparer une portion solide dont les caractères étaient les suivants :

Point de fusion	69°,5
Indice de saponification des acétates	262,5
Point de fusion du phényluréthane	97°,5

Nous pouvons conclure à la présence d'alcool batylique.

La portion liquide obtenue après séparation des cristaux a les caractères suivants :

Indice de réfraction à 20°	1,4712
Indice d'iode	73,2
Indice de saponification de l'acétate	261 (calculé 262,9)

c'est, par conséquent, de l'alcool sélachylique.

Portion 6. — La partie solide constituant cette dernière portion a un indice d'iode élevé et un indice de saponification faible. Ces résultats laissent supposer à la fois la présence de carbures et l'existence de produits de décomposition des acétates. Ceci semble prouvé par le fait que l'indice d'iode de la partie de cette fraction soluble dans l'éther de pétrole est 132.

De l'ensemble de ces résultats nous pouvons conclure que l'insaponifiable est constitué par des alcools et des traces de carbures. Des chiffres obtenus, nous pouvons déduire très approximativemènt la composition de l'insaponifiable.

	0/0
Alcool sélachylique	40
Alcool batylique	38
Alcool chimylique	12
Cholestérol	5,6
Carbure	1,4
Résidus de distillation	3

(1) Méthodes unifiées pour l'analyse des matières grasses. Union Internationale de Chimie, Paris, 1938. — (2) M. Kollmann, F. van Gaver et J. Timon-David, *C. R. Soc. Biol.*, 1928, **98**, 776. — (3) J. Lewkowistch, Huiles, graisses et cires, traduit par E. Bontoux, Dunod, Paris, 1929, p. 849. — (4) M. Tsujimoto, *J. of Eng. Chem.*, 1916, **8**, 889. — (5) M. Tsujimoto, *Bull. Soc. Chem. Japan*, 1931, **6**, 289. — (6) J. Lewkowistch, Ouvrage mentionné, p. 855. — (7) L. M. Heilbronn et W. M. Owens, *J. of Chem. Soc.*, 1930, 2542. — (8) E. André, *Bull. Soc. Chim.*, 1923, **33**, 487.

N° 127. — Détermination des températures de clarification des solutions de savons de Li, Na, K, Rb, Cs; par M. DÉMARCQ et D. DERVICHIAN (30.4.45).

Les températures de transition de l'état de suspension microcristalline ou de gel à l'état de solution colloïdale (points de Krafft) ont été déterminées pour les savons de quatre métaux alcalins obtenus avec différents termes de la série des acides gras. L'influence, sur ce point de transformation, de la dilution soit avec de l'eau pure, soit avec une solution du carbonate alcalin correspondant, a été étudiée. Il s'en dégage quelques conclusions systématiques.

Une solution de savon est claire et fluide lorsqu'elle est chaude. En se refroidissant elle peut, soit se troubler par l'apparition de microcristaux, soit tout en restant claire se transformer en gel élastique. Ce gel ne correspond d'ailleurs qu'à un état métastable et se trouble au bout d'un temps plus ou moins long par suite de cristallisation. Plus exactement, ce qui apparaît le plus souvent au refroidissement est un mélange de cristaux filamenteux et de gel, les premiers étant en suspension dans le second. A la phase cristallisée certains auteurs ont donné le nom de *coagel* (abréviation de *gel coagulé*) par opposition à la phase métastable de gel transparent. L'un de nous a développé ailleurs une interprétation de la structure de ces deux états ainsi que du passage de l'un à l'autre (1). Ainsi, par suite de l'existence de cet état métastable de gel, l'apparition du trouble par refroidissement se produisant avec un retard plus ou moins grand, il est difficile de déterminer à proprement parler une température de coagulation. En opérant en sens inverse, c'est-à-dire en élevant progressivement la température d'une solution coagulée de savon, on peut, au contraire, déterminer d'une façon beaucoup plus précise une température de clarification. C'est Krafft (2) qui, le premier, a étudié cette température de transformation pour un certain nombre de sels d'acide gras à différentes concentrations, d'où le nom de *point de Krafft* qu'on lui donne. Le point de Krafft croît régulièrement avec la longueur de chaîne de l'acide gras lorsque l'on envisage les différents savons obtenus avec le même métal alcalin. Krafft avait aussi attiré l'attention sur le fait que le point de transformation dépend aussi de la nature du métal alcalin. On sait que les savons de potassium sont clairs à des températures beaucoup plus basses que les savons de sodium. Ce n'est qu'au-dessus du point de Krafft que les savons passent réellement à l'état de solution colloïdale et qu'apparaissent leurs propriétés caractéristiques de mouiller, mousser, émulsionner; au-

dessous, le milieu trouble ne constitue qu'une suspension de microcristaux. On conçoit donc l'intérêt que présente la détermination de cette température, aussi bien du point de vue théorique que du point de vue pratique.

Depuis le travail initial de Krafft d'autres auteurs ont établi les diagrammes complets d'équilibre pour les principaux savons de Na et de K. Récemment M. J. Vold (3) a étendu ces résultats au cas du palmitate de lithium. D'après le diagramme qu'il a établi il résulte que le palmitate de lithium devient soluble vers 130°-140°. Le point de Krafft des savons de lithium est donc nettement supérieur à celui des savons correspondants de sodium, eux-mêmes supérieurs à ceux de potassium. Par contre, il n'existe pas, à notre connaissance, d'étude faite dans ce sens sur les savons de Cs et de Rb. Nous avons voulu reprendre la question en étendant la détermination du point de Krafft au cas des savons de rubidium et de cœsium afin de voir si le point de Krafft continue à décroître régulièrement lorsque le poids atomique du cathion alcalin augmente. Nous avons déterminé les points de Krafft d'un certain nombre des savons de Li, Na, K, Rb, Cs à différentes concentrations.

Mode opératoire.

Le savon était préparé directement en solution aqueuse en ajoutant à un poids connu d'acide gras, le volume correspondant d'une solution titrée d'hydroxyde ou de carbonate alcalin, en diluant avec de l'eau si nécessaire et portant à l'ébullition jusqu'à obtenir une solution limpide. Nous amenions alors, par addition de quelques gouttes de la solution alcaline, la solution de savon au *p*H 10, tout en vérifiant sur une petite quantité qu'un excès d'alcool donnait une très légère coloration rose avec la phtaléine du phénol. La solution obtenue était alors concentrée par évaporation. Nous avons déterminé les points de Krafft de cette solution concentrée ainsi que celles des solutions obtenues par dilution de celle-ci, soit avec de l'eau pure soit avec une solution très diluée du carbonate alcalin correspondant. En effet, lorsqu'on dilue avec de l'eau pure une solution concentrée de savon il se produit une hydrolyse d'autant plus prononcée que la dilution est grande. Cette hydrolyse a pour conséquence de former du savon acide; l'addition d'un peu de carbonate alcalin, accroissant le nombre des ions alcalins, inhibe l'hydrolyse. Nous verrons d'ailleurs que les résultats obtenus diffèrent suivant l'un ou l'autre de ces deux modes de dilution.

Pour mesurer la température de transformation nous opérions ainsi. Une petite quantité de la solution à étudier était versée dans le fond d'un tube long et étroit dans lequel plonge un thermomètre, la hauteur totale de liquide étant de l'ordre de 2 à 3 cm. La température est élevée lentement en chauffant l'ensemble au bain-marie. Quand on approche du point de transformation on voit la solution commencer à s'éclaircir; la température indiquée par le thermomètre au moment où la solution est devenue complètement claire est prise pour le point de Krafft. On peut arriver facilement, après quelques essais, à mesurer cette ten pérature à 1/2° près. La mesure est d'autant plus précise que le point de Krafft varie peu avec la concentration. Remarquons aussi que c'est la température de clarification que nous déterminons et non la température où la solution se trouble comme le faisait Krafft. Nous évitons ainsi les erreurs importantes dues à la sursaturation et nous verrons d'ailleurs que nos résultats diffèrent sensiblement de ceux de Krafft.

Savons de lithium.

Oléate. — Alors que pour l'oléate de Na la transformation se produit entre 20°-25° (4), nous avons trouvé 72° pour le point de Krafft d'une solution à 2,07 0/0 d'oléate de Li.

Laurate (C_{12}). — Le point de Krafft du laurate de lithium a été déterminé en tube scellé et dans un bain d'huile, il est de 123°-125° pour une solution à 15 0/0 environ.

Capraie (C_{10}). — Les différentes concentrations ont été obtenues en diluant la solution concentrée de caprate de lithium avec une *solution de* CO_3Li_2 *à* 3 0/00. Voici les points de clarification observés.

TABLEAU I

Concentration en 0/0.....	4,1	6,7	11,3
Point de Krafft.....	89°	89°	90°

Caprylate (C_8). — La solubilisation du caprylate de Li est très progressive et il est difficile d'évaluer la température à laquelle cette solubilisation est complète: la courbe de solubilité en fonction de la température ne présentant pas la branche

presque verticale qu'on obtient avec les sels des termes supérieurs des acides gras. On peut dire qu'avec l'acide en C_8 le caractère de savon est déjà moins marqué.

Remarquons que les solutions claires des savons de Li précipitent des cristaux dès qu'on les refroidit de quelques degrés au-dessous de leur point de Krafft, il n'y a donc pour ainsi dire pas de sursaturation. Les cristaux des savons de Li sont bien visibles au microscope : ils n'ont pas de formes filamenteuses comme les cristaux de coagel des autres savons alcalins.

Savons de sodium.

Stéarate. — L'acide stéarique a été purifié avec soin : son point de fusion est de 69°,7. Voici d'abord les points de clarification observés lorsque la dilution est faite avec une solution à *1 0/00* de CO_3Na_2.

TABLEAU II

Concentration en 0/0.....	8,5	1,20
Point de Krafft.....	72°,5	71°

Si, au lieu de diluer avec de l'eau carbonatée, on dilue au contraire avec de l'eau pure, il y a hydrolyse du savon. On a donc affaire, non plus à des savons neutres, mais à des savons acides (5). Une première conséquence est qu'on ne peut plus obtenir de gel par refroidissement, mais seulement une bouillie de cristaux de coagel sans rigidité d'ensemble. Aussi en mesurant le point de Krafft de ces solutions, on constate que les valeurs s'écartent de celles de la solution concentrée beaucoup plus que lorsque la dilution est faite avec une solution de carbonate de Na. Le tableau suivant groupe les résultats obtenus par dilution d'une solution de stéarate de soude à 17,3 0/0 *avec l'eau pure.*

TABLEAU III

Concentration en 0/0.	17,3	9,4	8,05	2,6	1,0	0,33
Point de Krafft.....	73,5	73-73,5	72,5	69,5	67.5	63,5

Si maintenant nous ajoutons progressivement du carbonate de soude à ces solutions diluées nous remarquons que les valeurs trop faibles trouvées pour le point de transformation augmentent avec la concentration en carbonate de soude, pour atteindre une limite vers 2 0/0 de CO_3Na_2. Ainsi le point de Krafft se fixe environ à 79° avec le stéarate de Na, d'une façon indépendante de la concentration. En même temps les solutions deviennent très visqueuses. Les résultats sont consignés dans les deux tableaux suivants relatifs à deux solutions de stéarate de Na respectivement à 1,2 et 0,33 0/0.

TABLEAU IV

Solution à 1,2 0/0 de stéarate de Na.

Concentration en CO_3Na_2 0/0 ..	0,1	0,5	1,0	1,5	2,0
Point de Krafft	71°	75°	77°-77°,5	78°	78°,5

TABLEAU V

Solution à 0,33 0/0 de stéarate de Na.

Concentration en CO_3Na_2 0/0 ..	0	0,5	1,0	1,5	2,0
Point de Krafft	63°,5	73°,5	76°,5	77°,5	78°

Laurate. — Voici les températures observées avec des solutions de laurate de Na à différentes concentrations obtenues par dilution de la phase mésomorphe (savon médian) à 58,2 0/0 avec une solution de *carbonate de soude à 1 0/00.*

TABLEAU VI

Concentration en 0/0.	58,2 (médian)	22,2	16,0	9,45	7,25	2,4
Point de Krafft	54°	38°	36°	32°	29°,5	25°-26°

Les savons de Na sont très différents de ceux de Li. Les solutions claires et chaudes de savon de Na donnent par refroidissement des gels opaques formés, comme nous l'avons dit au début, de gel transparent rigide enrobant les cristaux filamenteux du coagel.

Savons de potassium.

Stéarate. — La solution la plus concentrée à 7,56 0/0 de stéarate de K est diluée *avec de l'eau pure.*

TABLEAU VII

Concentration en 0/0	7,56	4,0	1,0
Point de Krafft	47°,5	46°	46°

Palmitate. — Le palmitate de K a été préparé à partir d'un acide palmitique dont le point de fusion est de 61°,8 :

Solution à 4,55 0/0 : point de Krafft = 30°,5.

Laurate. — Nous n'avons pas pu arriver à gélifier une solution de laurate de K, même après un séjour prolongé à 0°. Le point de Krafft du laurate de K est très bas, probablement inférieur à 0°.

Les solutions de savon de potassium donnent à froid un liquide visqueux et opaque. On voit nettement à l'œil nu que ce liquide est constitué de deux phases imparfaitement mélangées qui ont tendance à se séparer : une phase transparente visqueuse et élastique analogue au gel transparent des savons de Na et une suspension opaque et fluide de cristaux de coagel qui, examinés au microscope, se présentent sous forme de filaments courts.

Savons de rubidium.

Nous n'avons étudié que le cas du stéarate de rubidium préparé à partir d'acide stéarique pur (point de fusion 69,7°) et de carbonate de rubidium préparé à partir du chlorure par la méthode de Tananaeff (6). Ce carbonate de Rb contenait moins de 1 0/0 de sels d'autres métaux (*).

Le stéarate de Rb donne à chaud une solution claire, fluide et moussante comme les autres stéarates alcalins. Cette solution se transforme à froid en une suspension non visqueuse de cristaux fins (coagel) qui précipitent lentement au fond du tube.

En diluant une solution initiale à 10,3 0/0 de stéarate de rubidium avec *une solution de carbonate de rubidium N/20*, nous avons obtenu les résultats suivants :

TABLEAU VIII

Concentration en 0/0	10,3	2,8
Point de Krafft	50°,5	52°,5

En diluant la même solution avec de l'eau pure, le point de Krafft s'écarte sensiblement de sa valeur initiale (50°,5); pour atteindre la valeur de 57° avec une solution à 1,4 0/0.

Si en partant de solution diluée nous ajoutons progressivement du CO_3Rb_2 nous constatons que le point de Krafft décroît et tend vers une valeur indépendante de la concentration, comme dans le cas du stéarate de soude. Les résultats sont consignés dans les deux tableaux suivants relatifs à deux solutions de Rb respectivement à 1,4 et 2,8 0/0.

TABLEAU IX

Solution à 1,4 0/0 de stéarate de Rb.

Concentration en CO_3Rb_2 en 0/0	0	0,15	0,5	1,0
Point de Krafft	57°,5	57°	53°,5	52°,5

TABLEAU X

Solution à 2,8 0/0 de stéarate de rubidium.

Concentration en CO_3Rb_2 en 0/0	0,6	0,75	1,25
Point de Krafft	52°,5	52°,5	52°,5

Savons de caesium.

Nous avons étudié uniquement le cas du stéarate de Cs. Le stéarate de Cs donne à chaud une solution claire, fluide, moussante comme les autres savons alcalins. Par refroidissement on obtient un liquide visqueux et opaque analogue à celui

(*) Nous remercions M. A. Tchakirian pour les conseils qu'il nous a donné lors de la préparation du CO_3Rb_2. Nous remercions aussi M. D. Bertrand pour l'analyse spectroscopique du même sel qu'il a eu l'amabilité d'effectuer pour nous.

qu'on obtient avec le stéarate de K. Cette suspension visqueuse montre une tendance, comme dans le cas du stéarate de K, à se séparer en deux phases : une phase visqueuse et transparente (gel), une suspension fluide et opaque de cristaux (coagel).

Les valeurs obtenues pour les solutions diluées avec de l'eau pure et avec une solution N/20 de CO_3Cs_2 sont consignées dans le tableau suivant.

TABLEAU XI

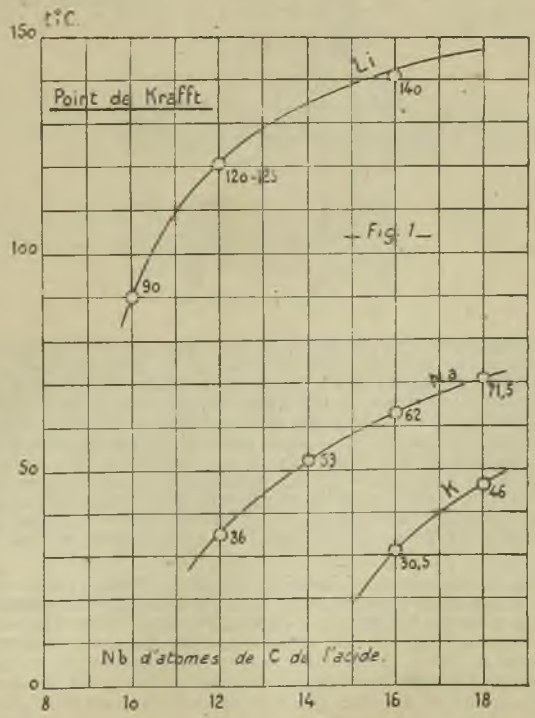
Concentration en 0/0	13,8	6,8 (*a*)	3,9 (*b*)	3,3 (*c*)
Point de Krafft	49°,5	48°	54°	47°,5

a) Obtenue par dilution avec du CO_3Cs_2 N/20 de la solution à 13,8 0/0;
b) Dilution avec de l'eau pure de la solution à 13,8 0/0;
c) Dilution avec de l'eau pure de la solution (*a*).

Nous constatons que les valeurs trouvées pour les solutions diluées avec de l'eau pure s'écartent beaucoup plus de la valeur initiale que celles que l'on obtient par dilution avec du carbonate de Cs N/20. Ces résultats concordent bien avec ceux que nous avons trouvés pour les autres savons alcalins.

Discussion des résultats.

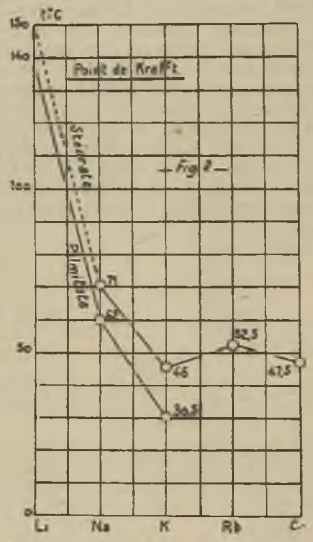
Si nous comparons nos résultats avec ceux de Krafft nous constatons que les nombres de cet auteur sont nettement inférieurs. Par exemple, pour le stéarate de Na, Krafft trouvait 69° pour une solution à 20 0/0 et 60° seulement pour une solution à 1 0/0. Cette divergence provient d'abord de la façon d'opérer, car Krafft mesurait, non pas la température de clarification des savons, mais la température à laquelle les solutions transparentes deviennent opaques. Il trouvait donc des températures inférieures à cause des retards de la cristallisation qui, nous l'avons vu plus haut, sont fréquents pour les solutions de savon. Une autre cause de divergence réside dans le mode de dilution : Krafft diluait avec de l'eau pure et non avec une solution de carbonate alcalin comme nous l'avons fait. Nos résultats concordent bien en général avec ceux de MacBain et de ses élèves (7), avec toutefois une différence pour les faibles concentrations qui vient également du fait que ces auteurs diluent avec de l'eau pure.



— Fig. 1 —

Influence de la longueur de la chaîne. — La figure 1 représente la variation du point de Krafft pour les savons de K, Na, Li en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne. On constate, et ce fait a déjà été signalé par Krafft, que la température de clarification augmente régulièrement, pour un même cathion alcalin, avec la longueur de la chaîne. Krafft avait signalé que les températures de clarification des savons de Na étaient très voisins des points de fusion des acides gras correspondants. On voit qu'il n'y a là qu'une coïncidence. Tout ce que l'on peut retenir, c'est que les variations sont comparables à celles des points de fusion des acides gras.

Influence du cathion. — La figure 2 représente la variation du point de Krafft des stéarates alcalins. Le point de clarification du stéarate de Li n'a pas été déterminé expérimentalement, mais on peut, en prolongeant la courbe relative aux autres savons de Li de la figure 1, l'évaluer approximativement à 150°. La figure montre que, contrairement à ce que l'on aurait pu croire, le point de Krafft ne continue pas de décroître pour les termes supérieurs au K. Au contraire, il se produit une faible remontée suivie d'une descente, avec une tendance à la stabilisation aux environs de 49°. Ainsi, le potassium se comporte comme un terme de transition dans la série des métaux alcalins. On sait que de telles irrégularités apparaissent également dans d'autres propriétés de la série des métaux alcalins, tel, par exemple, le volume spécifique.

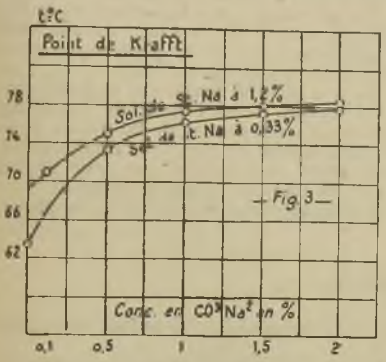


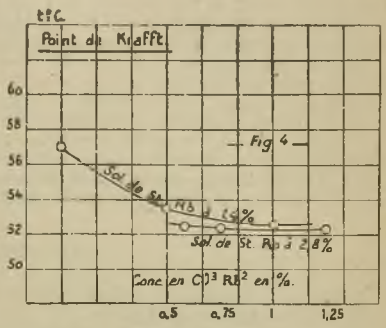
Influence de l'hydrolyse. — Nous avons vu plus haut qu'en préparant les solutions des savons alcalins par dilution avec de l'eau pure, il se produit des variations importantes dans la valeur de la température de clarification, dues à l'hydrolyse. Mais si, dans le cas du stéarate de Na, l'hydrolyse a pour effet d'abaisser le point de Krafft (voir tableau III), dans le cas des stéarates de Rb et de Cs, au contraire, l'hydrolyse provoque une augmentation de cette température (voir tabl. VII et XI). Dans le cas du stéarate de K, l'hydrolyse n'a pas d'effet sensible sur la température de clarification. Nous ne connaissons pas l'influence de l'hydrolyse sur le stéarate de Li. Mais on peut toutefois conclure que la variation apportée au point de Krafft par suite de la formation des savons acides due à l'hydrolyse, change de signe à partir du K. Là aussi, le potassium semble se comporter comme un terme de transition.

Influence de la concentration en carbonate alcalin. — Nous avons vu (voir tabl. IV et V) que par addition de carbonate de soude à des solutions diluées de stéarate de Na (fig. 3), le point de Krafft s'*élève* et tend vers une limite égale à 79° environ. L'addition de carbonate de Rb au stéarate de Rb *abaisse* le point de Krafft vers une valeur limite de 50°,5. Cette limite, aussi bien dans le cas du stéarate de Na que du stéarate de Rb, semble indépendante de la concentration (voir fig. 4).

En résumé, nous avons montré que tous les sels alcalins des acides gras supé-

rieurs se comportent comme des savons au même titre que ceux de Na et de K. Pour tous, à partir d'une certaine température caractéristique, on obtient des solutions claires fluides capables de mousser. Pour tous, le point de clarification augmente régulièrement avec la longueur de la chaîne. Mais l'influence de la nature du cathion alcalin sur cette température ne varie pas régulièrement avec le numéro atomique. Pour cette propriété, ainsi qu'en ce qui concerne l'influence de l'hydrolyse, il semble que le K se comporte comme un terme de transition.





(1) D. Dervichian, *C. R.*, 1943, **217**, 299; D. Dervichian et F. Lachampt, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 189. — (2) F. Krafft, *Ber.*, 1899, **32**, 1596. — (3) M.-J. Vold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 465. — (4) R. D. Vold, *J. Phys. Chem.*, 1939, **43**, 1227. — (5) P. Ekwal, *Zeit. Phys. Chem. A.*, 1932, **161**, 195 et *Koll. Zeit.*, 1941, **97**, 71. — (6) N.-A. Tananaeff, *Z. Anorg. Chem.*, 1926, **154**, 186. — (7) J.-W. Mc. Bain, G.-C. Brock, R.-D. Vold et M.-J. Vold, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1871; J.-W. Mc. Bain, R.-D. Vold, et Mary Frick, *J. Phys. Chim.*, 1940, **44**, 1013-24.

Institut Pasteur,
Service de Chimie physique.)

N° 128. — Réduction du mélange d'une cétone et d'un ester par le sodium en présence d'eau; méthode générale de préparation des glycérols penta-substitués et des cétols; par J. KAPRON et J. WIEMANN; (30.4.45).

Le mélange de la cétone R_1COR_2 et de l'ester $RCO_2C_2H_5$ réduit dans des conditions précisées donne le glycérol $R_1R_2C(OH) — RC(OH) — C(OH)R_1R_2$ et le cétol $R — CO — C(OH)R_1R_2$; le mécanisme est discuté.

Partie théorique

Bouveault et Blanc (1) ont montré que la réduction d'un ester $RCO_2C_2H_5$ par le sodium et l'alcool absolu donne l'alcool RCH_2OH; en effectuant celle-ci en présence d'eau ils ont obtenu en même temps le glycol R-CHOH-CHOH-R; cette dernière observation a permis à Bouveault et Locquin (2) de mettre au point la préparation des acyloïnes R-CO-CHOH-R en opérant en milieu anhydre à froid. On sait d'ailleurs qu'à chaud la condensation avec le sodium des esters soit seuls, soit avec les cétones donne respectivement des esters β-cétoniques et des β-dicétones, pourvu que la structure de l'ester soit convenable; selon cette structure on obtient aussi des acyloïnes et des α-dicétones (3) en opérant sur l'ester seul.

Nous avons effectué la réduction d'un mélange d'ester et de cétone dans d'autres conditions, ce qui nous a donné des résultats tout à fait différents. Le mélange est réduit en milieu soit éthéré, soit benzénique, mais en présence d'eau; pour augmenter le rendement, nous avons ajouté de l'acide acétique qui, neutralisant la soude formée, empêche la disparition de l'ester par saponification.

Dans ces conditions le mélange de l'ester $RCO_2C_2H_5$ et de la cétone R_1-CO-R_2 donne les deux réactions :

$$RCO_2C_2H_5 + R_1COR_2 + H_2 \longrightarrow RCO\text{-}C(OH)R_1R_2 + C_2H_5OH$$

$$RCO_2C_2H_5 + 2R_1COR_2 + 2H_2 \longrightarrow R_1R_2C(OH)\text{-}RC(OH)\text{-}C(OH)R_1R_2 + C_2H_5OH$$

D'après les produits obtenus on voit que le mécanisme de la condensation doit être tout à fait différent de celui qui donne des produits β-cétonique; en particulier, étant en présence d'eau, on ne doit pouvoir obtenir des produits d'addition du type $RC(OC_2H_5)_2(ONa)$ ou des formes énoliques du type $CH_2 = C(OC_2H_5)(ONa)$, comme on l'a supposé parfois (3), (4). La réduction de la cétone doit se faire avec formation du radical $R_1R_2C(OH)$-, comme on est obligé de l'admettre dans la réduction électrolytique et dans la formation des pinacols mixtes obtenus par l'un de nous (5). Pour l'ester le mécanisme est plus difficile à interpréter; néanmoins la formation abondante de dicétones α (3) dans la réduction de celui-ci par le sodium en milieu anhydre conduit à l'hypothèse de l'existence du radical R-CO-; on explique ainsi la formation du cétol $R\text{-}CO\text{-}C(OH)R_1R_2$; pour l'obtention du glycérol le cétol ne serait peut-être qu'un produit intermédiaire; ce point est à l'étude.

Les rendements ne sont que de l'ordre de 5 à 10 0/0 quand on n'ajoute pas d'acide pour neutraliser la soude au fur et à mesure de sa formation; l'addition d'acide acétique a permis d'obtenir des rendements simultanés de 20 0/0 de cétol et de 20 0/0 de glycérol; néanmoins, des facteurs nombreux comme la température, la structure de l'ester et de la cétone interviennent, et il semble que pour chaque mélange, il faut déterminer une concentration et une température optima.

Le cas du butyrate qui a été étudié sous ce rapport, montre que l'on a une préparation donnant d'assez bons rendements.

Partie expérimentale.

Le mode opératoire est précisé pour le premier exemple cité; les autres réductions se font d'une façon analogue.

Butyrate d'éthyle et acétone. — On agite à l'ébullition la solution benzénique de 116 g de butyrate et de 58 g d'acétone; on ajoute peu à peu 23 g de sodium et 112 g d'acide acétique à 80 0/0 environ; la réaction terminée on neutralise par le carbonate de sodium, essore à la trompe et sèche le filtrat sur du carbonate de potassium; la distillation donne : 90 g de butyrate récupéré, 135°-170° sous 760 mm : 5 g constitués par du butyrate et du dibutyryl; 70°-85° sous 20 mm : 7 g constitués surtout par le cétol mixte; 85°-125° sous 20 mm : 8 g formés principalement de butyroïne et sans doute de 2 méthyl-pentanediol-2.4 provenant de la réduction du diacétone-alcool; 125°-150° sous 20 mm : 9 g constitués surtout par le glycérol attendu. Les tours de distillation successifs ne font pas varier les quantités de cétol et de glycérol; les rendements par rapport au butyrate ou au sodium utilisés sont bien de 20 0/0 en cétol et 20 0/0 en glycérol.

Diméthyl 2.4-propyl 3-pentane-triol-2.3.4 : $C_{10}H_{22}O_3$ Eb_{12} 139°-141° $n_D^{18,5}$ 1,4680; $D_D^{18,5}$ 0,998.

RM Calculé 52,95 Trouvé 52,9.
Trouvé C 64,92 H 11,43 Calculé C 63,16 H 11,57.

Méthyl 2-hexanol 2-one 3 : $C_7H_{14}O_2$ Eb_{15} 60°-62°; $D_4^{14,1}$ 0,899; n_D^{18} 1,419.

RM Calculé 36,2 Trouvé 36,5.
Trouvé C 65,01 H 10,87 Calculé C 64,61 H 10,77.

Semi-carbazone $C_8H_{17}O_2N_3$; F. 136°-137° (corrigé).

N Trouvé 22,5 Caloulé 22,5.

Butyroïne : $C_8H_{16}O_2$ Eb_{15} 85°-85°,5; $D_4^{19,5}$ 0,922; $n_D^{19,5}$ 1,4335.

RM Calculé 40,68 Trouvé 40,63.

La littérature chimique indique Eb_{10} 85° (2); D_0^4 0,936 (2); $D_4^{16,7}$ 0,91075; $n_{16,7}$ 1,43455 (6); semi-carbazone F. 147° (2).

Trouvé F. 145°,5-146°.

Isobutyrate d'éthyle et acétone.

Diméthyl 2.4-isopropyl 3-pentane-triol-2.3.4 : $C_{10}H_{22}O_3$ Eb_{11} 134°,5-135° n_D^{16} 1,477; D_4^{16} 1,014.

RM Calculé 52,95 Trouvé 52,95.
Trouvé C 64,76 H 11,63 Calculé C 63,16 H 11,57.

Le cétol n'a pu être isolé jusqu'ici qu'en quantités très faibles.

Isobutyroïne : $C_8H_{16}O_2$ Eb_{14} 65°,5-66°; Eb_{760} 177°-178°; D_D^{15} 0,917; n_D^{15} 1,426.

RM Calculé 40,68 Trouvé 40,24; on trouve Eb_{760} 175°-180° (3)

Acétate d'éthyle et acétone.

Pentaméthylglycérol $C_8H_{16}O_3$ Eb_{15} vers 130°, cristallisé dans l'éther de pétrole F. 116°-117°; Favorski et Oumnova (7) indiquent F. 118°-119°.

Trouvé C 58,7 H 11,4 Calculé C 59,2 H 11,1.

Méthyl-3-butanol 3-one 2 : $C_5H_{10}O_2$ Eb : 141°-142° $D_4^{14,5}$ 0,9668; $n_D^{14,5}$ 1,4195.

RM Calculé 26,82 Trouvé 26,67.

Semicarbazone F. 163°,5-164° (corr.); oxime recristallisée dans le benzène F. 84°-85°. On trouve Eb : 141°-142° (8), $D^{17,2}$ 0,9578 (9) et D_4^{21} 0,9632 (8); semicarbazone F. 164° (9); oxime F. 85°-86° (8), (9).

Acétate d'éthyle et méthyl-éthyl-cétone.

Triméthyl 3.4.5-heptane-triol-3.4.5 : $C_{10}H_{22}O_3$ Eb_{15} vers 140°, se solidifie partiellement, on peut ainsi isoler facilement un des isomères possibles, recristallisé éther de pétrole F. 105°,5-106°.

Trouvé C 62,3 H 11,6 Calculé C 63,1 H 11,5.

Méthyl-3-pentanol 3-one-2 : $C_6H_{12}O_2$ Eb_{17} : 52°; Eb : 152°; D_4^{19} 0,9354; n_D^{19} 1,4230.

RM Calculé 31,44 Trouvé 31,50.

Semi-carbazone, recristallisée dans l'alcool F. 148°,5-149°,5. On indique Eb : 154°, D_{15} 0,9496, semi-carbazone F. 150° (10).

Propionate d'éthyle et acétone.

Diméthyl 2.4-éthyl-3-pentane-triol-2.3.4 : $C_9H_{20}O_3$ Eb_{15} : 132° par distillation rapide, car il se solidifie vite, et recristallisé dans l'éther de pétrole F. 79°,5-80°, très soluble dans l'alcool, assez peu soluble dans l'eau.

Trouvé C 61,1 H 11,36 Calculé C 61,36 H 11,36.

Méthyl-4-pentanol 4-one-3 : $C_6H_{12}O_2$ Eb : 154° $D_4^{14,5}$ 0,9377; $n_D^{14,5}$ 1,4238;

RM Calculé 31,44 Trouvé 31,55.

semi-carbazone F. 131°,5-132°, après cristallisation dans benzène, puis alcool; on n'observe ce point de fusion que si la substance est chauffée lentement dans le tube à partir d'une température inférieure à 120°; portée rapidement au-dessus de 120°, elle se ramollit, et peut même fondre à 124°; on observe le même phénomène sur le composé préparé d'après Geurden (11) et son mélange avec le nôtre

Propioïne $C_6H_{12}O_2$ Eb : 166°-167°; Eb_{15} 67°-68°; $D_4^{13,5}$ 0,9539; $n_D^{13,5}$ 1,4298;

RM Calculé 31,44 Trouvé 31,40.

semi-carbazone F. 140°,5-141°. On a indiqué Eb_{20} : 72°-73° (2); $D_4^{16,6}$ 0,94191 (6); $n_D^{16,6}$ 1,42948 (6); semi-carbazone F. 137° (2).

Benzoate d'éthyle et acétone.

Diméthyl 2.4-phényl 3-pentane-triol-2.3.4 : $C_{12}H_{18}O_3$ Eb_{14} : 168°-169°; $n_D^{12,5}$ 1.5202; $D_4^{12,5}$ 1,079.

RM Calculé 63,21 Trouvé 63,16.
Trouvé C 69,3 H 8,5 Calculé C 69,6 H 8,9.

Benzoate d'éthyle et méthyl-éthyl-cétone.

Diméthyl 3.5-phényl 4-heptane-triol-3.4.5 : $C_{13}H_{20}O_3$ Eb_{13} : 175°-177°; n_D^{13} 1,513; D_4^{13} 1,062.

RM Trouvé 71,3 pour 72,4 calculé.
Trouvé C 70,0 H 9,0 Calculé C 71,4 H 9,5

Les glycérols ne sont absolument purs et ne donnent de bons chiffres à l'analyse

que s'ils ont été obtenus cristallisés; dans le cas contraire ils sont d'autant moins purs que leur point d'ébullition est plus élevé.

(1) BOUVEAULT L. et G. BLANC, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1904, **31**, 669. — (2) L. BOUVEAULT et R. LOCOUIN, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1906, **35**, 629. — (3) J. SNELL et S. M. MC ELVAIN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 758. — (4) ADICKES et MEISTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1935, **68**, 2191. — (5) J. WIEMANN, *C. R.*, 1941, **212**, 764. — (6) ANDERLINI, *Gazz. Chim. Italiana*, 1895, **25** II, 165. — (7) FAVORSKI et OUMNOVA, *Journ. Soc. physico-chim. russe*, 1912, **44**, 1381. — (8) FAVORSKI, *Jour. prakt. Chemie*, 1913, [2], **88**, 662. — (9) SCHEIBLER, FISCHER, *Berichte deutsch. chem. Ges.*, 1922, **55**, 2922. — (10) DIELS, JOHLIN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1911, **44**, 406. — (11) GEURDEN, *Bull. Acad. Belgique*, 1926, [5[, **11**, 707.

(Faculté des Sciences de Lille.
Laboratoire de Chimie générale et Chimie organique.)

N° 129. — Sur la condensation de l'acétylène avec les aldéhydes; par M. P. SEGUIN (11.5.45).

La plupart des procédés de condensation de l'acétylène avec les cétones ne s'étendent aux aldéhydes qu'avec un rendement très faible ou nul. Seuls Mc Grews et Adams (1) indiquent avoir obtenu 50 0/0 dans l'action de l'aldéhyde propionique sur l'acétylène dans une solution d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide. Mais les constantes qu'ils donnent pour le pentyne-1-ol-3 formé semblent montrer que ce produit est souillé d'un peu de méthyléthylacroléine, produit de crotonisation de l'aldéhyde propionique.

De bons rendements sont donnés par le procédé catalytique décrit par un brevet de l'I. G. Farbenindustrie (2), mais il présente l'inconvénient d'exiger l'emploi d'une bombe dans laquelle on chauffe la solution d'aldéhyde à 125° sous une pression de 10 atm d'acétylène.

Quant à la méthode de condensation sur la potasse anhydre (3), elle s'applique bien aux aldéhydes ramifiés dont la résinification est relativement lente. C'est ainsi qu'avec l'aldéhyde isobutyrique nous avons obtenu le méthyl-4-pentyne-1-ol-3 avec un rendement un peu supérieur à 50 0/0. Toutefois quand on passe à l'aldéhyde butyrique, le rendement tombe à 30 0/0. Il est pratiquement nul avec l'aldéhyde acétique qui se résinifie très facilement. Nous avons au contraire obtenu de bons rendements en utilisant comme agent de condensation un mélange de potasse anhydre et d'amidure de sodium, alors qu'en opérant dans les mêmes conditions avec l'un ou l'autre de ces corps, les résultats étaient plus faibles, ou même nuls.

Bien que très supérieurs dans l'ensemble, nos résultats étaient cependant assez variables d'une expérience à l'autre, même en conservant un mode opératoire aussi constant que possible. Nous attribuons ces variations à l amidure de sodium qui n'est pas un produit physiquement bien défini et dont les propriétés varient souvent de façon sensible d'un échantillon à un autre.

Nos expériences ont porté :

1° Sur l'aldéhyde acétique. Nous avons obtenu le butyne-1-ol-3 avec un rendement variable entre 20 et 45 0/0;

2° Sur l'aldéhyde propionique, avec un rendement de 75 0/0 en pentyne-1-ol-3;

3° Sur l'aldéhyde butyrique, avec un rendement de 60 à 70 0/0 en hexyne-1-ol-3;

4° Sur l'aldéhyde isobutyrique. La seule expérience que nous ayons pu faire n'a pas donné un rendement supérieur à celui de la condensation sur potasse seule.

5° Sur le citronellal. Nous avons obtenu avec un rendement de 42 0/0 un liquide dont les constantes sont :

$$Eb_9 = 97° \qquad n_{15} = 1{,}4708 \qquad d_{15} = 0{,}8863$$

R.M. calculé pour $CH_2{=}C(CH_3)_2{-}CH{-}CH_2{-}CHOH{-}C{\equiv}CH$ (CH₃ / CH₃) 56,74 R.M. théorique 56,59

6° L'aldéhyde benzoïque donne presque uniquement la réaction de Cannizzaro;

7° Avec les aldéhydes éthyléniques suivants : aldéhyde crotonique et aldéhyde cinnamique, la résinification est totale;

8° Le chloral réagit énergiquement sur l'amidure de sodium dès qu'il est mis en sa présence; dans ce cas non plus nous n'avons donc pu observer de condensation.

Mode opératoire. — Pour une molécule d'aldéhyde, on emploie un mélange de 150 g de potasse très anhydre, pulvérisée et de 40 g d'amidure de sodium, en suspension dans 300 g de solvant très anhydre.

La nature de ce solvant importe peu; l'essentiel est qu'il ne réagisse pas sur la potasse ou l'amidure et qu'il dissolve bien l'acétylène à la température de réaction (vers — 10°).

Nous avons utilisé avec un égal succès l'éther ordinaire, le méthylal et le formal cyclique du glycol.

Ce mélange, contenu dans un ballon, est maintenu dans un bon mélange réfrigérant. La température ne doit pas monter au-dessus de — 5°. Un agitateur mécanique le brasse de façon continue dans une atmosphère d'acétylène, de préférence sous une légère pression, de façon à maintenir le liquide toujours saturé en acétylène. On y fait tomber goutte à goutte l'aldéhyde en solution à peu près normale dans le solvant. Il se dégage des quantités notables de gaz ammoniac. Aussi est-on obligé de purger assez fréquemment l'atmosphère du ballon de façon à permettre une bonne absorption de l'acétylène.

La réaction une fois terminée, on décante la plus grande partie du solvant et, en maintenant toujours la température très basse, on traite avec précaution la masse pâteuse résiduelle par de la glace, jusqu'à dissolution complète. On décante à nouveau le solvant restant, puis on extrait plusieurs fois la solution aqueuse avec du solvant propre.

On réunit ensuite toutes les portions de solvant, on neutralise par un courant de CO_2 et on dessèche sur carbonate de potassium puis on distille avec un bon rétrogradateur.

(1) *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1497. — (2) B. F. 841.500 du 30 juillet 1938. I. G. Farbenindustrie A. G. — (3) Favorsky, *Bull. Soc. Ch.*, 1901, **26**, 284. — B. F. 860.185 du 16 juin 1939. Compagnie de Produits chimiques et électrométallurgiques Alais, Froges et Camargue et Fabriques de Produits chimiques de Thann et Mulhouse.

N° 130. — Dérivés benzylidéniques de quelques cétostéroïdes; par MM. Léon VELLUZ et André PETIT (1.5.45).

Nous décrivons dans ce travail, quelques combinaisons benzylidéniques dérivant de la *trans*-déhydroandrostérone, I, de la Δ_4-androstène-dione-3.17, II, de la prégnénolone, III, et de la nor-cholesténo1one, IV. L'extrême facilité de réaction du benzaldéhyde avec ces différents céto-stéroïdes fournit une nouvelle preuve de la mobilité des hydrogènes voisins du carbonyle. Certains dérivés benzylidéniques en 16 offrent l'intérêt de pouvoir être oxydés par le tétroxyde d'osmium et de conduire aux dérivés oxo correspondants (1).

Benzylidène-16-trans-déhydroandrostérone $C_{26}H_{28}O_2$ = 376,2 (V).
On porte à reflux le mélange :

Trans-déhydroandrostérone	1 g
Benzaldéhyde	1 cm³
Méthanol	10 cm³
CO_3HK	1 g
Eau	4 cm³

Après 4 heures d'ébullition, on note un début de cristallisation du dérivé benzylidénique. Après 10 heures, on interrompt le chauffage et procède aux traitements usuels. On recristallise dans l'acétate d'éthyle et sèche pendant 2 heures à 120°, sous vide. Rendement : 80 0/0. F. 209°-210° (bloc); $(\alpha)_D$ = — 26°,5 $CHCl_3$, c = 1 0/0).

Analyse :

Théorie	C 82,92,	H 8,57
Trouvé	82,70,	8,46
	82,46,	8,60

L'ester acétique, $C_{28}H_{34}O_3$, obtenu par l'anhydride acétique et la pyridine fond à 255°-256° (bloc). Son indice de saponification est 134 (théorie 133,9).

Soumise à l'hydrogénation en présence de nickel de Raney, la benzylidène-16-*trans*-déhydroandrostérone fixe rapidement une molécule d'hydrogène. Le dérivé dihydrogéné, F. 170°-171°, $(\alpha)_D$ = + 75° ($CHCl_3$, 1 0/0), peut également être acétylé et fournir un monoacétate, F. 170°-171°. L'hydrogénation porte donc bien sur la double liaison benzylidénique et non sur le carbonyle en 17.

La benzylidène-16-*trans*-déhydroandrostérone absorbe, dans le chloroforme, environ 1,25 mol. de brome; la bromuration intéresse donc presque exclusivement la double liaison 5.6 et non la double liaison benzylidénique. Elle ne réagit ni avec le semicarbazide, ni avec le réactif T de Girard et Sandulesco.

Benzylidène-16-Δ_4-androstène-dione-3.17, $C_{26}H_{30}O_2$ (VI) = 374,2.

Ce corps a été préparé par l'intermédiaire de son éther éthylique énolique, $C_{28}H_{40}O_3$, VII, qui fut décrit récemment par Stodola et Kendall (*), comme terme de passage dans la préparation de la céto-16-testostérone (1). Nous avons obtenu

(*) Par suite des difficultés de bibliographie, nous n'avons eu connaissance de cette publication que par le *Chem. Zentr.* (1943, **1**, 631) et après achèvement de notre travail.

(1) F.-H. Stodola et E.-C. Kendall, *J. Org. Chem.*, 1941, **6**, 837-840.

cet ester énolique à partir de l'ester énolique de la Δ_4-androstènedione-*3.17*, dans les mêmes conditions que la benzylidène-déhydroandrostérone. Le produit brut est recristallisé dans le chloroforme. F. 197°-198° (181°-186° d'après Stodola et Kendall), $(\alpha)_D = 111°,5$ ($CHBl_3$: $c = 1$ 0/0).

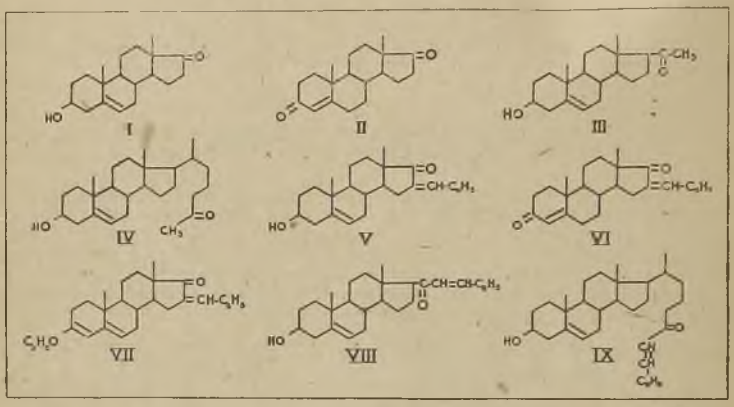
Analyse :

Théorie	C 83,52,	H 8,52
Trouvé	82,8	8,36

Ce dérivé fournit par hydrolyse rapide (30 min.) dans le méthanol sulfurique (SO_4H_2 0,15 N), la benzylidène-androstènedione. Le rendement est quantitatif. F. 189°-190°. $(\alpha)_D = -20°$ ($CHCl_3$: $c = 1$ 0/0).

Analyse :

Théorie	C 83,36,	H 8,08
Trouvé	82,6	8,02



Benzylidène-21-prégnénolone, $C_{28}H_{36}O_2 = 404,3$ (VIII).

Dans des conditions identiques, la prégnénolone, III, réagit avec le benzaldéhyde et fournit un dérivé cristallisé en paillettes. F. 132°-133°, $(\alpha)_D = -18°,5$ ($CHCl_3$: $c = 1$ 0/0).

L'ester acétique, $C_{30}H_{38}O_3$, fond à 177°-178°, $(\alpha)_D = -5°$ ($CHCl_3$, 1 0/0).

Indice de saponification :

Calculé 125,5 Trouvé 125.

La *semicarbazone*, $C_{29}H_{39}O_2N_3$, fond à 184°-185°.

Théorie N 9,32 Trouvé 9,23.

La structure VIII est rendue très probable par la condensation analogue du benzaldéhyde avec la méthylcyclohexyl-cétone, qui conduit à l'ω-benzal-hexahydroacétophénone.

Pour la prégnénolone, la réaction doit donc porter sur les hydrogènes en 21 (α par rapport au carbonyle) et non en 16 (β par rapport au carbonyle).

Soumise à l'hydrogénation en présence de nickel de Raney, la benzylidène-prégnénolone fixe rapidement 1 mol. d'hydrogène. Le dérivé dihydrogéné, F. 137°-138°, $(\alpha)_D = +6°,5$ ($CHCl_3$: $c = 1$ 0/0), peut également être acétylé et fournir un monoacétate, F. 127°-128°. L'hydrogénation porte sur la double liaison benzylidénique et non sur le carbonyle en 20.

Indice de saponification :

Calculé 124,9 Trouvé 125.

La benzylidène-21-prégnénolone absorbe, dans le chloroforme, environ 1 mol. de brome. La bromuration intéresse donc exclusivement la double liaison 5.6 et non la double liaison benzylidénique. Le dérivé dihydrogéné absorbe également 1 mol. de brome.

A l'égard du réactif T de Girard et Sandulesco, la benzylidène-prégnénolone se

comporte comme un corps non cétonique, tandis qu'elle réagit normalement avec le semicarbazide, comme on l'a vu ci-dessus.

Benzylidène-nor-cholestènolone, IX, $C_{35}H_{44}O_3$ = 474,3.

Les conditions sont identiques aux précédentes. F. 120° puis 154°-155°; $\alpha)_D$ = — 39° ($CHCl_3$: c = 1 0/0).

L'ester acétique, $C_{37}H_{46}O_3$, fond à 128°-129°.

Indice de saponification :

Calculé 108,3 Trouvé 107.

La semicarbazone, $C_{36}H_{49}O_2N_3$, fond à 248°-249°.

Théorie N 7,90 Trouvé 7,64.

En opposition avec les dérivés benzylidéniques précédents, la benzylidène-nor-cholestènolone, soumise à l'hydrogénation en présence de nickel de Raney, fixe 2 mol. d'hydrogène. Dans ce cas, l'hydrogénation porte à la foi sur la double liaison benzylidénique et sur le carbonyle. Cependant, nous n'avons pas pu obtenir, par acétylation du dérivé hydrogéné, un diacétate cristallisé. On a recueilli une huile dont l'indice de saponification n'était pas très éloigné de la théorie pour deux restes acétyles :

Trouvé 181,6 Théorie 199,2.

Par analogie avec la condensation du benzaldéhyde et de la méthyl-éthyl-cétone en milieu alcalin nous attribuons à la benzylidène-*nor*-cholestènolone la structure IX.

(Services scientifiques des Établissements Roussel.)

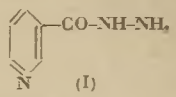
N° 130 bis. — Recherches sur la séparation des cétostéroïdes. I. — Précipitation élective de la Δ_4-androstènedione-3.17 par l'hydrazide nicotique ; par MM. Léon VELLUZ et André PETIT (21.8.45).

L'étude systématique des réactions entre un grand nombre de cétostéroïdes et de dérivés hydraziniques nous a conduit à observer l'action précipitante, très élective, de certains de ces dérivés. A cet égard, l'un des exemples les plus nets nous a été fourni par l'hydrazide nicotique (réactif N par abréviation), I.

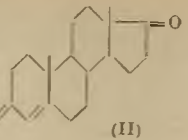
Au cours des recherches effectuées dans ce domaine, depuis plusieurs années, nous avons étudié les cétostéroïdes suivants :

Prégnène-5-ol-3β-one-20 ;
Acétate de prégnène-5-ol-3β-one-20 ;
Progestérone ;
Acétoxy-21-prégnène-5-ol-3β-one-20 ;
Acétate de désoxy-corticostérone ;
Androstanol-17-one-3 ;
Trans-déhydro-androstérone ;
Acétate de trans-déhydro-androstérone ;
Testostérone (trans) ;
Acétate de testostérone (trans) ;
Propionate de testostérone (trans) ;
Méthyl-17-testostérone ;
Δ_4-androstène-dione-3.17 ;
Androstadiène-1.4-ol-17-one-3 ;
Benzoate d'androstadiène-1.4-ol-17-one-3 ;
Œstrone ;
Benzoate d'œstrone ;
Méthyl-3-œstrone ;
Ethyl-3-œstrone ;
Equiline.

Parmi les hydrazides, nous n'avons retenu que les plus accessibles, tant en série aromatique qu'en série hétérocyclique. Le but que nous nous proposions était, non pas de trouver un dérivé hydrazinique précipitant le plus grand nombre possible de dérivés carbonylés, mais, tout au contraire, de rechercher des réactifs aptes à séparer *quantitativement* et *électivement* tel ou tel cétostéroïde parmi ceux auxquels nous nous intéressions. Il fallait, en même temps, qu'à partir de l'hydrazone obtenue, le corps carbonylé puisse être facilement régénéré. L'exemple du réactif N montre que le but recherché peut être atteint dans certains cas.



(I)



(II)

Parmi les 20 cétostéroïdes que nous venons de mentionner, un seul, en effet. est précipitable par l'hydrazide nicotique : c'est la Δ_4-androstènedione-3.17, II, Le fait est d'autant plus significatif que des corps carbonylés voisins ne fournissent, dans les mêmes conditions, aucun dérivé insoluble. Tel est le cas, notamment, de la transdéhydroandrostérone (carbonyle en 17), de la testostérone (carbonyle en 3), de la progestérone (carbonyles en 3 et 20).

Le réactif N fournit, avec la Δ_4-androstènedione-3.17, II, une di-hydrazone pratiquement insoluble à froid dans le méthanol ou l'éthanol. Le réactif est lui-même soluble dans 6 parties de méthanol à l'ébullition et 35 parties de méthanol à la température ordinaire. En pratiquant la condensation en milieu éthanolique, dans les conditions indiquées plus loin, le rendement dépasse 95 %. La précipitation de la Δ_4-androstène-dione-3.17 est donc quantitative. Elle ne nécessite pas un excès de réactif N. La méthode s'applique à la séparation de mélanges de cétostéroïdes qui ne contiennent que des quantités minimes de Δ_4-androstène-dione-3.17.

L'hydrazone obtenue est facilement hydrolysable en liqueur acide. La Δ_4-androstène-dione-3.17 pure peut être ainsi récupérée avec un rendement de 90 %.

Partie expérimentale

Hydrazide nicotique (réactif N).

En complément des données de la littérature, nous indiquons que cet hydrazide peut être préparé à froid, avec un excellent rendement.

Dans 2 litres d'alcool absolu, on verse 2 kg de nicotate d'éthyle, puis, en une seule fois 1.320 g d'hydrate d'hydrazine pur. Après repos pendant une nuit, on essore et lave à l'alcool. Par concentration de la liqueur on obtient un second jet. Le rendement total est de 95 %. F. 160°-161° (bloc).

Dinicotylhydrazone de la Δ_4-androstène-dione-3.17, $C_{21}H_{26}O_2N_6$.

On dissout 1 g de Δ_4-androstène-dione-3.17 dans 20 cm³ de méthanol et 1 cm³ d'acide acétique, puis on ajoute 1 g de réactif. Après une heure d'ébullition à reflux et refroidissement, on sépare la di-hydrazone avec un rendement de 97 % sous forme d'un précipité cristallisé fondant au delà de 300°.

Analyse; Théorie : N 16,02 Trouvé N 16,26.

Hydrolyse. — On met en suspension 2 g de dihydrazone dans 9 cm³ d'alcool absolu. On porte à l'ébullition, puis on introduit 6 cm³ d'une solution hydro-alcoolique d'acide chlorhydrique (ClH conc. 1, eau 2, alcool 3 cm³). Après quinze minutes debullition à reflux. on précipite dans un excès d'eau chlorhydrique titrant environ 4 % ClH. On filtre, lave à l'eau chlorhydrique, puis à l'eau et on sèche.

On régénère d'emblée la Δ_4-androstène-dione-3.17 pure. F. 171°-172° $(\alpha)_D$ = 190° ± 1° (alcool, c = 1 %).

Rendement : 90 %.

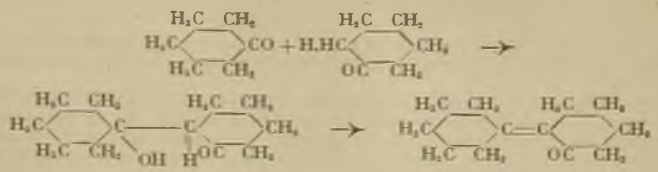
(Services scientifiques des Établissements Roussel.)

N° 121. — Préparation de la cyclohexylidène-cyclohexénone à partir de la cyclohexanone; par M. H. GAULT, Mlle L. DALTROFF et Mme J. ECKTRIDON (3.5.45).

Les modes de formation et de préparation ou de fabrication de la cyclohexylidène-cyclohexanone à partir de la cyclohexanone que l'on trouve décrits dans la littérature reposent sur la condensation bimoléculaire de cette cétone, soit sous l'action prolongée de la chaleur, méthode qui ne présente pas d'intérêt pratique en raison des faibles rendements obtenus, soit sous l'action des agents chimiques de condensation les plus divers.

C'est ainsi qu'outre l'éthylate de sodium cité dans le travail initial de Walach (1), de l'acide chlorhydrique employé à l'état gazeux, ou de solution aqueuse

qui conduit à la cyclohexylidène-cyclohexanone par déchlorhydratation de la chlorocyclohexyl-cyclohexanone intermédiairement formée, on trouve mention de l'amidure de sodium, de l'hydrure de calcium, du chlorure de zinc et, enfin, de l'acide sulfurique en solution méthylalcoolique.



Ces agents de condensation présentent divers inconvénients dont nous signalons, entre autres, les suivants :

L'acide chlorhydrique conduit, après déchlorhydratation de la chlorocyclohexyl-cyclohexanone, à des cyclohexylidène-cyclohexanones dont il est très difficile d'éliminer les dernières traces de chlore.

L'éthylate de sodium, l'amidure de sodium et l'hydrure de calcium ne peuvent être considérés comme des agents chimiques aisément utilisables, surtout à l'échelle industrielle. Le chlorure de zinc ne paraît être doué que d'un faible pouvoir de condensation.

Enfin, l'emploi de l'acide sulfurique en solution méthylalcoolique introduit une complication inutile par la mise en œuvre d'alcool méthylique.

Pour ce qui a trait aux solutions *aqueuses* d'acide sulfurique, on ne trouve, dans la littérature, qu'une mention indirecte de leur emploi dans le travail que Mannich (2) a consacré à l'obtention du dodécahydro-triphénylène par condensation trimoléculaire de la cyclohexanone. Cet auteur se contente de signaler que cet hydrocarbure ne se forme pas lorsqu'on substitue une solution aqueuse d'acide sulfurique (au titre probable d'environ 30 0/0) à la solution méthylalcoolique de ce même acide et il ne donne aucune indication sur la condensation *dimoléculaire* de la cyclohexanone, sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, en cyclohexylidène-cyclohexanone.

Nous avons repris cette étude et nous avons trouvé que l'acide sulfurique en solution aqueuse est un remarquable agent de condensation bimoléculaire, mais qu'il ne donne de bons résultats qu'à condition que le titre de l'acide soit compris dans des limites étroites et, en fait, soit voisin de 60 0/0. L'acide sulfurique à un titre plus élevé et, entre autres l'acide sulfurique concentré à 66° B donne lieu à une attaque profonde de la cyclohexanone ou des produits primaires de sa transformation, les acides plus dilués (20 0/0, 30 0/0, 40 0/0, 50 0/0) n'étant doués que d'un faible pouvoir de condensation.

Nous avons pu déterminer, par une étude méthodique dont nous croyons inutile de reproduire les détails, les conditions optimum d'emploi de l'acide sulfurique comme agent de condensation bimoléculaire de la cyclohexanone, conditions que nous précisons ci-après.

Mode opératoire. — On verse, à la température ordinaire, par larges filets et en agitant, 1.000 g de cyclohexanone technique dans 1.000 g d'acide sulfurique à 60 0/0. On note une élévation de température qui porte la solution homogène obtenue aux environs de 30°. Au bout de 2 heures, la solution commence à se troubler et, abandonnée à elle-même pendant 24 heures, se sépare en 2 couches. On recueille par décantation une couche supérieure I de 585 g et une couche inférieure II (eaux sulfuriques) de 1.420 g. On dilue la couche II avec un poids égal d'eau (1.420 g) et sépare par décantation les deux couches formées. On recueille ainsi une couche supérieure III de 230 g et une couche inférieure IV (eaux sulfuriques) de 2.610 g. On réunit les deux couches I et III (815 g) et lave 5 fois avec, chaque fois, 80 g d'une solution saturée de sulfate de sodium. On sèche sur sulfate de sodium sec et chasse, par distillation à la pression ordinaire, la cyclohexanone non entrée en réaction. On recueille ainsi 185 g de cyclohexanone récupérée. Le résidu de la distillation est la cyclohexylidène-cyclohexanone brute (628 g).

En soumettant les eaux sulfuriques résiduaires à un entraînement par la vapeur d'eau, on recueille, pour 1.000 g d'eaux sulfuriques, 170 g d'eau à 10 0/0 de cyclohexanone dissoute tandis que l'on sépare par décantation environ 30 g de cyclohexanone.

Les eaux à 10 0/0 de cyclohexanone peuvent être recyclées, la quantité de cyclohexanone ainsi remise en œuvre étant de 17 g, de telle manière que le poids total de cyclohexanone récupérée dans les eaux sulfuriques est de 47 g et, dans l'opération totale, de 122 + 185 g, c'est-à-dire de 307 g.

Le poids total de cyclohexanone entrée en réaction étant de 693 g, le rendement en cyclohexylidène-cyclohexanone *brute* est voisin de 100 0/0.

Rectification. — En distillant, sous 18-20 mm, 630 g de cyclohexylidène-cyclohexanone brute, on recueille les fractions suivantes :

150°	25 g
150°-155°	525 g
Résidu	70 g

La fraction 150°-155° est constituée par la cyclohexylidène-cyclohexanone pure.

Le rendement en cyclohexylidène-cyclohexanone pure s'établit ainsi aux environs de 83 0/0.

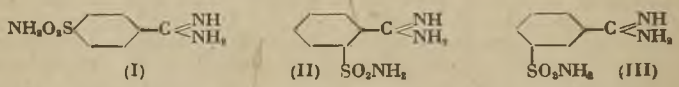
En opérant dans des conditions identiques à celles qui viennent d'être décrites, mais en employant *uniquement*, comme matière première, de la cyclohexanone récupérée d'opérations précédentes, on obtient en cyclohexylidène-cyclohexanone *brute* et en cyclohexylidène-cyclohexanone *pure*, des rendements qui sont respectivement de 99 à 100 0/0 et de 76 0/0.

(1) WALLACH, *Ber.*, 0000, **29**, 2965. — (2) MANNICH, *Ber.*, 0000, **40**, 137.

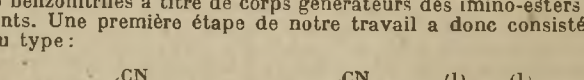
N° 132. — Sur les sulfamides-amidines. — V. Métasulfamido-benzamidine et ses dérivés de substitution ;

par R. DELABY, J. V. HARISPE et J. PARIS (3.5.45).

Au cours des précédents exposés (1-2-3-4), nous avons décrit préparations et propriétés de la *para-sulfamido-benzamidine* (I) et de ses dérivés plus ou moins substitués. Poursuivant l'étude de cette famille, nous avons voulu vérifier si les procédés mis au point à cette occasion se prêtaient encore à l'obtention des isomères *ortho* (II) et *méta* (III).

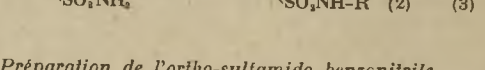


Rappelons tout d'abord que le benzonitrile (déjà porteur en para du groupement sulfamide) nous a servi jusqu'à présent de point de départ pour l'élaboration des benzamidines selon le schéma classique :



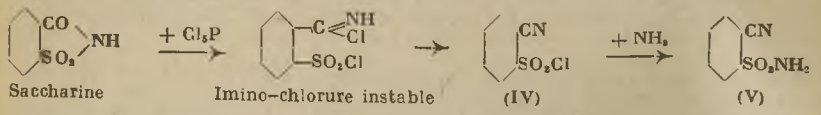
où une amine primaire ou secondaire peut suppléer l'ammoniac au cours de la dernière réaction.

Pour les synthèses désormais envisagées, il fallait donc prévoir l'emploi des o et *m*-sulfamido benzonitriles à titre de corps générateurs des imino-esters et amidines correspondants. Une première étape de notre travail a donc consisté à préparer des corps du type :



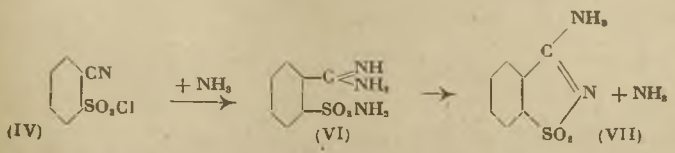
Préparation de l'ortho-sulfamido benzonitrile.

Jesurum (5) a déjà préparé l'*o*-sulfamido benzonitrile (V) par action de l'ammoniaque en quantité calculée, à froid, sur le chlorure d'*o*-cyano benzène sulfonyle (IV), lui-même obtenu à partir de la saccharine et du pentachlorure de phosphore.



Ce savant échoua dans ses tentatives de préparation d'un imino-ester à partir du nitrile (IV) et rapprocha ce fait des essais également infructueux que Pinner (6) entreprit à partir des méthyl-2, diméthyl-2.4 et 2.5 benzonitriles ainsi que de l'o-

cyano naphtalène; pour ce dernier auteur, on peut s'attendre au même échec avec tous les benzonitriles *o*-substitués, quoique l'*o*-cyano phénétol témoigne d'une faible réactivité. Signalons enfin que pour expliquer la formation de pseudo-saccharinamide (VII) par l'action d'un excès d'ammoniaque à chaud sur le nitrile (IV), Jesurum (5) imagina la formation intermédiaire d'*o*-sulfamido benzamidine (VI), suffisamment instable pour perdre spontanément les éléments de l'ammoniac :



Malgré ces données bibliographiques peu encourageantes, nous avons voulu répéter les expériences de Jesurum. Partant de 25 g de sulfimide benzoïque, nous avons obtenu 12 g de nitrile (IV), F. 69°-70° (Rt : 46 0/0), puis 8,5 g d'*o-sulfamido benzonitrile* (V) F. 160° (Rt : 78,5 0/0).

Selon la technique classique de Pinner (*loc. cit.*), nous avons alors tenté de préparer l'imino-ester correspondant ou *o*-sulfamido iminobenzoate d'éthyle :

$$(SO_2NH_2)C_6H_4.C(=NH)OC_2H_5.$$

La solution de nitrile dans l'alcool absolu, saturée de gaz chlorhydrique sec, n'a rien laissé déposer. Par addition d'éther anhydre, nous avons obtenu des cristaux, F. 160°, constitués par le nitrile inaltéré (*). Cet échec, joint à l'impossibilité actuelle de renouveler notre matière première de départ (saccharine), nous a fait abandonner l'étude des *o*-sulfamido benzamidines pour celle des isomères méta-substitués.

Préparation du méta-sulfamido benzonitrile.

Pour des raisons exposées plus loin, nous avons suivi deux voies différentes ayant au départ une étape commune : celle de la préparation du *chlorure de méta-carboxy benzène sulfonyle* (VIII). Ce composé s'obtient avec un bon rendement par action de la chlorhydrine sulfurique en excès sur l'acide benzoïque, selon Smiles et Stewart (7).

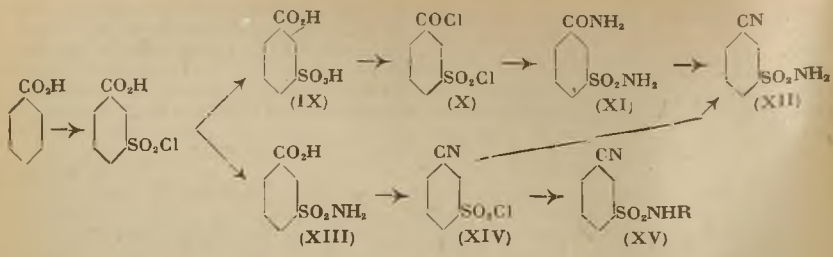
La fixation du groupe SO_2Cl est prépondérante en méta comme il est de règle dans toutes les sulfonations de l'acide benzoïque; toutefois, une petite quantité de l'isomère para accompagne le produit principal. On l'en sépare au mieux par l'artifice proposé naguère par Ruggli et Grün (8) qui consiste, après hydrolyse du chlorure d'acide (VIII), à faire une cristallisation fractionnée des sels acides de baryum des diacides *m*- et *p*-carboxy benzène sulfoniques. L'isomère *para*, beaucoup moins soluble, est éliminé en tête. Des eaux mères, on sépare facilement le dérivé *méta* (IX) où nous n'avons pu déceler l'isomère *ortho*, générateur de phénol-sulfone-phtaléine, selon Auger et Vary (9).

L'action des agents chlorurants sur l'acide *m*-carboxy benzène sulfonique conduit à des produits diversement substitués suivant les conditions d'expérience; c'est au *semi-chlorure* $C_6H_4(CO_2H)(SO_2Cl)$ qu'on aboutit à partir d'une molécule de pentachlorure de phosphore (10) ou d'un excès de chlorhydrine sulfurique (7), au *semi-chlorure inversé* $C_6H_4(COCl)(SO_3H)$ avec le chlorure de thionyle à basse température (11), enfin au *dichlorure* $C_6H_4(COCl)(SO_2Cl)$ avec le chlorure de thionyle à l'ébullition ou à partir de 2 molécules de pentachlorure de phosphore. C'est ce dernier agent que nous avons utilisé selon Limpricht et Uslar (12) pour préparer le dichlorure (X) dont l'instabilité ne permet pas un isolement total (retour au semi-chlorure par hydrolyse spontanée). C'est donc à partir du produit brut que nous avons préparé le diamide (XI) ou m-*sulfamido benzamide* par action de l'ammoniaque.

Par l'intermédiaire probable de l'imino-chlorure $C_6H_4(SO_2NH_2)(CCl=NH)$, le pentachlorure de phosphore conduit enfin du diamide au m-*sulfamido benzonitrile* (XII), conformément aux derniers auteurs (12) ainsi qu'à Wallach et Huth (13).

Le schéma ci-dessous illustre le chemin suivi, qui correspond à un rendement global de 11,2 0/0 de la théorie à partir de l'acide benzoïque :

(*) Il y a manifestement empêchement stérique, notion inconnue de Jesurum, comme le montreront l'un de nous, en collaboration avec J. C. Guy, dans un mémoire qui sera publié prochainement dans ce Bulletin.



C'est le souci d'atteindre les dérivés *méta* entièrement exempts de leurs isomères de position qui nous avait guidés le long de cette première route, frayée depuis longtemps. Deux raisons nous ont déterminés à en explorer une nouvelle : d'abord l'espoir d'un rendement amélioré, et surtout le dessein de parvenir aux *m*-sulfamido benzonitriles substitués dans le groupement sulfonamide par des restes variés.

Comme nous l'avons montré dans nos précédents exposés (1-3-4), les isomères *para* peuvent être obtenus à partir des amines et du chlorure de *p*-cyano benzène sulfonyle $CN.C_6H_4.SO_2Cl$, lui-même préparé par la curieuse transposition décrite en 1896 par Remsen, Hartmann et Muckenfuss (14), qui faisaient agir le pentachlorure de phosphore sur l'acide *p*-sulfamido benzoïque. L'isomère de ce dernier, l'*acide* m-*sulfamido benzoïque* (XIII) est facilement obtenu par action de l'ammoniaque sur le chlorure de *m*-carboxy benzène sulfonyle (VIII), décrit ci-dessus. Nous l'avons traité par le pentachlorure de phosphore suivant une technique identique à celle usitée en série para, et nous avons réussi à atteindre le *chlorure de* m-*cyano benzène sulfonyle* (XIV) avec un rendement de 26,8 0/0 de la théorie en produit purifié. Notons cependant que l'ensemble de la réaction de Remsen se passe à des températures un peu inférieures à celles notées pour la série *para:* démarrage dès 40° (au lieu de 60°), décomposition à partir de 120° (au lieu de 140°) du composé phosphoré intermédiaire $C_6H_4(COCl)SO_2N = PCl_3$, enfin moindre stabilité du produit final qui ne doit pas être chauffé au-dessus de 195° si l'on veut éviter la formation de *m*-chloro-benzonitrile par perte de SO_2.

Cette réussite, tout en permettant la synthèse des *m*-sulfonalcoyl- ou aryl-amido benzonitriles (XV), ne modifie guère, toutefois, le rendement global compté à partir de l'acide benzoïque. De 11,2 il passe à 13 0/0 environ, et l'avantage se ramène surtout à un gain de temps.

Quant à la préparation des nitriles du type (XV), elle ne présente rien de particulier. Suivant le cas, nous avons fait agir sur le chlorure (XIV) les amines en solution aqueuse, alcoolique, voire benzénique ou toluénique. Souvent, le mélange s'échauffe spontanément et un court chauffage suffit à parachever la réaction. Les produits, bien cristallisés, ont un point de fusion net et le rendement est en général satisfaisant.

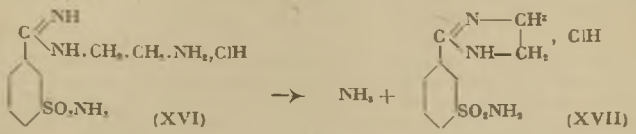
Préparation des imino-esters. $C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH).OC_2H_5.ClH & (1) \\ SO_2NHR & (3) \end{matrix}$

Ces composés ont été obtenus selon la technique classique de Pinner (*loc. cit.*) par action de l'acide chlorhydrique sec sur le nitrile correspondant en solution dans l'alcool absolu à 0°. Très généralement, les chlorhydrates cristallisés ne se séparent qu'après addition d'éther anhydre et repos plus ou moins prolongé à la glacière. Ils sont insolubles dans l'éther sec, très peu solubles dans l'alcool absolu, mais très solubles dans l'eau. Leur rapide décomposition ne permet pas de leur assigner un point de fusion net. Les rendements sont bons.

Préparation des amidines. $C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH)NHR & (1) \\ SO_2NHR & (3) \end{matrix}$

A partir des imino-esters convenables, nous avons obtenu sans difficultés spéciales les amidines simples ou substituées selon la technique de Pinner déjà éprouvée par nous pour les isomères de la série *para* (action des amines en solution dans l'alcool absolu). Rappelons qu'à froid, on obtient les amidines monosubstituées $-C(=NH).NHR$ à partir des amines primaires, tandis que les amines secondaires conduisent aux amidines disubstituées non symétriques $-C(=NH).NR_2$. Les circonstances ayant rendu fort difficile le renouvellement de nos matières premières, nous avons borné là nos travaux, sans tenter d'obtenir à chaud des amidines disubstituées symétriques $-C(=NH)NHR$. Une mention spéciale doit cependant être faite à propos de l'*éthylène-diamine* quand on l'oppose au chlorhydrate de *m*-sulfamido iminobenzoate d'éthyle. Le dérivé monosubstitué attendu (XVI) doit

titrer 20,10 0/0 d'azote. En fait, l'analyse a indiqué 15,72 et 16,09 0/0. Il est donc vraisemblable que, comme nous l'avons démontré dans la série des parasulfamido-benzamidines (2), il doive se former ici le dérivé cyclisé ou *chlorhydrate de* (m-*sulfamido-phényl*) *glyoxalidine* (XVII) titrant 16,14 0/0 d'azote et dont on peut expliquer la formation à partir du composé prévu, par perte d'ammoniac aux dépens du groupe imino et de la seconde fonction amine primaire :



Tous les chlorhydrates obtenus sont des cristaux incolores, solubles dans l'eau et l'alcool, très peu dans l'éther; ils présentent une amertume prononcée. Leurs points de fusion sont nets, généralement inférieurs, pour les substituants alcoylés, à ceux de leurs isomères déjà décrits dans la série *para*. C'est l'inverse qu'on observe pour les substituants arylés.

Ajoutons enfin que ces substances se prêtent aisément à la kjeldahlisation sans autre catalyseur que l'acétate de mercure.

Partie expérimentale.

I. — *Mélasulfamido-benzamidine.*

Chlorure de m-*carboxy benzène sulfonyle* $C_6H_4<^{CO_2H}_{SO_2Cl}$

Nous l'avons préparé selon Smiles et Stewart (7) en chauffant à reflux, une heure à 125°, un mélange de 122 g d'acide benzoïque et de 325 g de chlorhydrine sulfurique redistillée (Eb. 149°-151°). Après refroidissement, on verse sur un excès de glace pilée. On essore le précipité formé, le lave à l'eau et le sèche dans le vide sulfurique. Le produit brut est une poudre blanche, F. 125° (*). Rendement : 118,5 g, soit 98 0/0 de la théorie.

Par recristallisation dans le benzène, on a des aiguilles incolores, F. 137°. Rendement : 70,8 g, soit 60 0/0 de la théorie.

Acide m-*carboxy benzène sulfonique* $C_6H_4<^{CO_2H}_{SO_3H}$

Durant une heure, on chauffe au bain-marie le chlorure d'acide précédent avec 10 parties d'eau. La dissolution est totale et le liquide prend une consistance sirupeuse. Sur le solide qui cristallise par refroidissement, on recommence cette opération jusqu'à disparition de l'acide chlorhydrique dans le filtrat. Il faut pour cela quatre traitements en général.

On transforme alors en sel acide de baryum, par addition de la quantité calculée de baryte. Par une triple recristallisation de ce sel dans 20 parties d'eau, on sépare l'isomère *para*, moins soluble, qui se dépose à froid et qu'on élimine par filtration avant de concentrer les eaux mères.

Après une dernière dissolution dans l'eau, on isole l'acide libre par addition calculée d'acide sulfurique, filtration du sulfate de baryum précipité et concentration du filtrat.

Agrégats mamelonnés de cristaux blancs, F. 133°. Rendement : 48 g, soit 72 0/0 de la théorie à partir du chlorure d'acide.

Dichlorure de l'acide m-*carboxy benzène sulfonique* $C_6H_4<^{COCl}_{SO_2Cl}$

On broie au mortier l'acide *m*-carboxy benzène sulfonique avec 2 parties de pentachlorure de phosphore et introduit le mélange dans un ballon parfaitement desséché, muni d'un réfrigérant ascendant terminé par un absorbeur à eau. On chauffe au bain d'huile. La réaction débute vers 50°-60° et on élève progressivement la température jusqu'à 100°, qu'on maintient une demi-heure. On distille alors (170°)

(*) Comme dans nos précédents Mémoires, tous les points de fusion ont été déterminés au bloc.

l'oxychlorure formé. Il reste une huile brune, visqueuse, plus dense que l'eau, qu'on lave rapidement plusieurs fois avec de l'eau pour achever l'élimination de l'oxychlorure de phosphore. Cette huile doit être employée immédiatement, car elle se décompose au cours de sa dessication en ClH et chlorure de *m*-carboxy benzène sulfonyle. On ne peut donc indiquer de rendement pour sa préparation.

m-*Sulfamido-benzamide* $C_6H_4<^{CONH_2}_{SO_2NH_2}$

Par petites portions, on ajoute de l'ammoniaque concentrée au dichlorure précédent fraîchement préparé, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus d'échauffement. Après refroidissement, on élimine le chlorure d'ammonium par lavage à l'eau froide. On dessèche et fait recristalliser dans l'alcool absolu : petites aiguilles F. 176°. (La recristallisation dans l'eau ou l'alcool dilué fournit un mélange de diamide anhydre et dihydratée.) Rendement : 40 0/0 de la théorie à partir de l'acide méta-carboxy benzène sulfonique.

Dosage d'azote (Kjeldahl). Trouvé : N 14,09 et 13,88. Calculé pour $C_7H_8O_3N_2S$: N 13,95.

m-*Sulfamido-benzonitrile* $C_6H_4<^{CN}_{SO_2NH_2}$

On chauffe à reflux (bain d'huile) un mélange à parties égales de pentachlorure de phosphore et du diamide précédent, dans un ballon soigneusement desséché et muni d'un absorbeur à eau. La réaction débute à 50°. On maintient à 100° jusqu'à cessation du dégagement de gaz chlorhydrique.

Après refroidissement, on verse sur un excès de glace et ajoute de l'ammoniaque jusqu'à odeur persistante. Essorer et recristalliser trois fois dans l'eau bouillante. Petites aiguilles, F. 151°, rendement : 65 0/0.

Analyse. — Trouvé : C 45,96 et 46,14; H 3,28 et 3,25; N 15,40 et 15,35 (Kjeldahl). Calculé pour $C_7H_6O_2N_2S$: C 46,13; H 3,32; N 15,37.

Compté à partir de l'acide benzoïque, le rendement s'élève à 21 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-*sulfamido iminobenzoate d'éthyle*

$C_6H_4<^{C(OC_2H_5)=NH,\ ClH}_{SO_2NH_2}$

On dissout le nitrile précédent dans l'alcool absolu (50 cm³ par g) et sature de gaz chlorhydrique la solution refroidie à 0°. La précipitation commence après 24 heures de repos à la glacière. Essorer après 4 à 5 jours. Par repos ultérieur à 0°, l'eau mère alcoolique fournit encore une petite quantité de produit.

Desséché en présence de potasse caustique le produit se conserve plusieurs mois en flacons bien bouchés.

Petits cristaux de saveur piquante et amère, très solubles dans l'eau, peu dans le benzène, très peu dans l'éthanol absolu, insolubles dans l'éther anhydre. F. (dès l'isolement) : 102°, s'élevant vers 113°-114° par perte de ClH.

Chlorhydrate de m-*sulfamido-benzamidine*

$C_6H_4<^{C(NH_2)=NH,\ ClH}_{SO_2NH_2}$

Chlorhydrate d'imino ester précédent	1 g
Alcool absolu saturé d'ammoniac	10 cm³
Alcool absolu	20 cm³

On dilue 5 cm³ d'alcool absolu saturé d'ammoniac avec 20 cm³ d'alcool absolu.

A une petite quantité de cette solution, on ajoute un peu de chlorhydrate d'imino-ester finement pulvérisé. On agite, et lorsque l'odeur d'ammoniac a disparu on ajoute un peu d'alcool ammoniacal dilué, puis une nouvelle portion d'imino-ester. Agiter de nouveau et recommencer les additions successives jusqu'à épuisement de l'iminoester. Terminer par l'addition des 5 cm³ d'alcool ammoniacal restants, On abandonne alors trois à quatre jours à l'étuve à 35°.

On observe un dépôt de cristaux allongés mêlés à une poudre fine de chlorure d'ammonium. On filtre et redissout la partie solide dans le minimum d'alcool absolu. L'addition ménagée d'éther anhydre fait apparaître un faible louche qui se résout au bout de 24 heures en cristaux pulvérulents de chlorure d'ammonium,

qu'on élimine. Une nouvelle addition d'éther anhydre provoque, au bout de plusieurs jours de repos à 35°, l'apparition de très beaux cristaux losangiques, à saveur très amère. C'est le chlorhydrate d'amidine, F. 237°. Rendement : 83 0/0.

Analyse (Kjeldahl). Trouvé : N 17,73 et 17,77. Calculé pour $C_7H_{10}O_2N_3SCl$: N 17,83.

II. — *Métasulfamido-benzamidines substituées dans le groupement amidine.*

Chlorhydrate de m-*sulfamido N-méthyl benzamidine.*

$$C_6H_4<^{C(=NH)NH.CH_3,\ C.H}_{SO_2NH_2}$$

On ajoute environ 2 cm³ d'une solution à 33 0/0 de méthylamine dans l'alcool absolu à 1 g de chlorhydrate de *m*-sulfamido iminobenzoate d'éthyle finement pulvérisé, l'une et l'autre substance étant refroidie à 0°. Par agitation, on observe d'abord une dissolution, puis une prise en masse. Après 24 heures de repos à la glacière, on essore sur plaque poreuse pour éliminer l'excès de méthylamine, et redissout le solide dans 10 cm³ d'alcool absolu. On ajoute quelques gouttes de solution alcoolique de ClH (pour salifier l'amidine base éventuellement formée), puis de l'éther anhydre jusqu'à début de trouble.

Après 48 heures de repos à la glacière, on essore une poudre cristalline qu'on purifie par un traitement semblable. On obtient finalement des aiguilles soyeuses, incolores, très solubles dans l'eau, peu dans l'alcool, et très peu dans l'éther, F. 248°-249°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 16,85 et 16,95. Calculé pour $C_8H_{12}O_2N_3SCl$: N 16,82.

Chlorhydrate de m-*sulfamido N-éthyl benzamidine*

$$C_6H_4<^{C(=NH)NH.C_2H_5,\ C.H}_{SO_2NH_2}$$

Même mode opératoire, à partir de l'éthylamine.

Le chlorhydrate d'amidine, peu soluble dans l'alcool absolu relativement à ses homologues, est purifié par dissolution à chaud dans ce solvant, puis précipité par addition d'éther.

Aiguilles incolores, F. 258°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,75 et 15,79. Calculé pour $C_9H_{14}O_2N_3SCl$: N 16,01.

Chlorhydrate de m-*sulfamido N-propyl benzamidine*

$$C_6H_4<^{C(=NH)NH.C_3H_7,\ C.H}_{SO_2NH_2}$$

Même préparation à partir d'une solution à 25 0/0 de *n*-propylamine dans l'alcool absolu.

Poudre cristalline, F. 197°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,94 et 14,84. Calculé pour $C_{10}H_{16}O_2N_3SCl$: N 15,13.

Chlorhydrate de m-*sulfamido N-allyl benzamidine*

$$C_6H_4<^{C(=NH)NH.C_3H_5,\ C.H}_{SO_2NH_2}$$

Même préparation. Poudre blanche. F. 227°-228°, soluble dans l'alcool chaud.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,92 et 14,90. Calculé pour $C_{10}H_{14}O_2N_3SCl$: N 15,21.

Chlorhydrate de m-*sulfamido N-diméthyl benzamidine.*

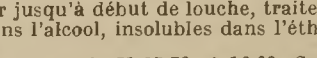
$$C_6H_4<^{C(=NH)N(CH_3)_2,\ C.H}_{SO_2NH_2}$$

Même mode opératoire à partir d'une solution de diméthylamine à 33 0/0 dans l'alcool absolu. Fines aiguilles blanches, F. 278° (corr.), solubles dans l'eau froide et l'alcool chaud, très peu solubles dans l'éther anhydre.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 16,70 et 15,86. Calculé pour $C_9H_{14}O_2N_3SCl$: N 16,01.

Chlorhydrate de m-*sulfamido-phényl glyoxalidine*

$$(SO_2NH_2)C_6H_4\text{-}C\begin{cases} N\text{—}CH_2 \\ \quad\quad | \\ NH\text{—}CH_2 \end{cases}, \ ClH$$



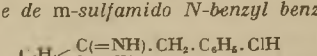
A 1 g de chlorhydrate de *m*-sulfamido iminobenzoate d'éthyle refroidi à 0°, on ajoute 2 cm³ d'une solution d'éthylène-diamine, à 33 0/0 dans l'alcool absolu, également refroidie à 0°. Le mélange se prend en masse en quelques minutes, mais après 48 heures de séjour à la glacière, il se résout en cristaux disposés en oursins. On les essore et on les abandonne 24 heures sur une plaque poreuse. La purification consiste à les redissoudre dans l'alcool absolu (10 cm³) et à les reprécipiter par repos après addition d'éther jusqu'à début de louche, traitement exécuté deux fois.

Aiguilles très solubles dans l'alcool, insolubles dans l'éther, F. 215°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,72 et 16,09. Calculé pour $C_9H_{12}O_2N_3SCl$: N 16,14.

Chlorhydrate de m-*sulfamido N-benzyl benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix} C(=NH).CH_2.C_6H_5.ClH \\ SO_2NH_2 \end{matrix}$$



Même mode opératoire à partir de la benzamidine. Poudre cristalline, soluble dans l'eau, F. 198°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 12,95 et 12,91. Calculé pour $C_{14}H_{16}O_2N_3SCl$ N 12,96.

III. — *Métasulfamido-benzamidines substituées dans le groupement sulfonamide.*

Acide m-*sulfamido-benzoïque* $C_6H_4<\begin{matrix} CO_2H \\ SO_2NH_2 \end{matrix}$

On broie au mortier le chlorure de *m*-carboxy benzène sulfonyle (cf. p. 000) avec 4 parties d'eau refroidie par un peu de glace pilée. Par addition de 2 parties d'ammoniaque à 20 0/0, le solide se dissout (sel d'ammonium du sulfonamide). Par addition d'acide chlorhydrique, on libère alors l'acide sulfamido benzoïque, en flocons blancs.

Rendement : 85,5 0/0 de la théorie. Par recristallisation dans un mélange d'acétone (2 parties) et d'eau (5 parties) on obtient une poudre cristalline blanche, F. 228°

Analyse. — Trouvé : C 42,18 et 42,31 ; H 3,68 et 3,28 ; N 6,69 et 6,91 (Kjeldahl). Calculé pour $C_7H_7O_4NS$: C 41,78 ; H 3,507 ; N 6,95.

Chlorure de m-*cyano benzène sulfonyle* $C_6H_4<\begin{matrix} CN \\ SO_2Cl \end{matrix}$

On chauffe au bain-marie l'acide précédent avec 2 parties de pentachlorure de phosphore. Un thermomètre plonge dans le mélange et un absorbeur à eau termine le réfrigérant à reflux. La réaction débute vers 40° (ramollissement de la masse). A 80°, tout est liquéfié et le gaz chlorhydrique se dégage abondamment. On porte progressivement la température à 120° jusqu'à cessation de dégagement de ClH, puis on distille à 160° l'oxychlorure de phosphore. Finalement, on pousse jusqu'à 190° sans dépasser cette température afin d'éviter la formation de *m*-chloro benzonitrile par départ de SO_2.

Après refroidissement, on lave à l'eau et essore la masse solide, qui constitue alors une poudre grisâtre à odeur de benzonitrile. On la dessèche en 24 heures dans le vide sulfurique et la dissout dans la ligroïne bouillante. (Ce solvant Eb. 90°-110°, s'est révélé meilleur agent de purification que le benzène, le toluène, l'alcool absolu et le chloroforme.) Par refroidissement on obtient de longues aiguilles incolores, F. 46°-47°. Rendement : 26,8 0/0 de la théorie.

Analyse. — Trouvé : H 2,24 et 2,38 ; C 41,50 et 41,43 ; N 7,15 et 7,20 (Kjeldahl). Calculé pour $C_7H_4O_2NSCl$: H 2,00 ; C 41,68 ; N 7,08.

A titre de vérification, nous avons transformé ce corps en *m*-sulfamido benzonitrile par ébullition avec l'ammoniaque diluée. Les aiguilles obtenues par refroidissement fondent à 153° seules ou mélangées au produit obtenu par l'action du pentachlorure de phosphore sur le *m*-sulfamido benzamide (cf. p. 000).

m-*Sulfométhylamido-benzonitrile* $C_6H_4<^{CN}_{SO_2NH.CH_3}$

On dissout 1 g de chlorure de *m*-cyano benzène sulfonyle dans 10 cm³ d'alcool à 95° et on ajoute 0,50 g de solution aqueuse de méthylamine à 27,8 0/0. Le mélange s'échauffe et on achève la réaction en portant à l'ébullition pendant un quart d'heure. Après dilution par 100 cm³ d'eau distillée, il se sépare au bout de 2 heures des cristaux arborescents, incolores. F. 109°. Rendement : 0,60 g, soit 61 0/0 de la théorie.

m-*Sulfonéthylamido-benzonitrile* $C_6H_4<^{CN}_{SO_2NH.C_2H_5}$

Même préparation avec 2 cm³ de solution aqueuse d'éthylamine à 33 0/0. On le purifie par dissolution dans 5 cm³ d'alcool à 95° et reprécipitation par quelques cm³ d'eau distillée. F. 84°.

m *Sulfopropylamido-benzonitrile* $C_6H_4<^{CN}_{SO_2NH.C_3H_7}$

Même préparation que pour le dérivé méthylé à partir de 10 cm³ d'une solution de propylamine à 33 0/0 dans l'alcool à 95°. Après 48 heures de repos, on obtient de fines aiguilles, F. 75°. Rendement : 80 0/0 de la théorie.

m-*Sulfonallyl-amido-benzonitrile* $C_6H_5<^{CN}_{SO_2NH.C_3H_5}$

A 1 g du chlorure d'acide dilué dans 10 cm³ d'alcool à 95°, on ajoute 7 cm³ d'allylamine. Par addition de 50 cm³ d'eau distillée, il se sépare une huile rosée qui se prend en masse au bout d'une heure. Le solide essoré est purifié par dissolution dans le minimum d'alcool et reprécipitation par 50 cm³ d'eau. Après 2 heures de repos à 0°, on obtient des aiguilles incolores, F. 64°. Rendement : 53 0/0 de la théorie.

m-*Sulfodiméthylamido-benzonitrile* $C_6H_4<^{CN}_{SO_2N(CH_3)_2}$

A 1 g de chlorure d'acide dissous dans 6 cm³ d'alcool, on ajoute 6 cm³ de solution aqueuse de diméthylamine à 33 0/0. Le mélange se trouble bientôt. On ajoute encore 8 cm³ d'alcool et on chauffe pour achever la réaction. Par refroidissement apparaissent des cristaux qu'on purifie par dissolution dans le minimum d'alcool et reprécipitation par 8 cm³ d'eau. Après 24 heures de repos à la température ordinaire on sépare des cristaux en forme de losange, F. 123°.

m-*Sulfodiéthylamido-benzonitrile* $C_6H_4<^{CN}_{SO_2N(C_2H_5)_2}$

A 1 g de chlorure d'acide dissous dans 10 cm³ d'alcool, on ajoute 1 g de diéthylamine. Chauffer légèrement pour achever la réaction. Au bout de 20 minutes, l'addition de 20 cm³ d'eau précipite des paillettes blanches, brillantes qu'on purifie par dissolution dans 15 cm³ d'alcool chaud. Par refroidissement : paillettes micacées, F. 65°.

m-*Sulfanilido-benzonitrile* $C_6H_4<^{CN}_{SO_2NH.C_6H_5}$

En présence de 20 cm³ de benzène on fait réagir 1,50 g de chlorure d'acide sur 2 g d'aniline redistillée. Le mélange s'échauffe et on achève la réaction par un chauffage modéré. Au bout de 3 jours, on sépare des prismes jaunâtres qu'on lave à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer l'excès d'aniline. F. 117°. Rendement : 75 0/0 de la théorie.

m-*Sulfo-β-naphtylamido-benzonitrile*

$C_6H_5<^{CN}_{SO_2NH.C_{10}H_7}$

Même préparation à partir de quantités égales de chlorure d'acide et de β-naphtylamine dissoutes respectivement dans 10 et dans 30 parties d'alcool à 95°. F. 164°. Rendement : 46 0/0 de la théorie.

m-Sulfo-o-tolylamido-benzonitrile

$$C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

On chauffe modérément 1 g de chlorure d'acide avec 2 g d'*o*-toluidine au sein de 10 cm³ de benzène. Par concentration on obtient des cristaux qu'on purifie par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'eau, puis lave avec l'acide chlorhydrique dilué. Plaques en forme de losange. F. 122°.

m-Sulfo-benzylamido-benzonitrile $C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2NH.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$

Le mélange de 2 g de chlorure d'acide avec 3 g de benzylamido réagit avec dégagement de chaleur. On ajoute 10 cm³ d'alcool à 95° et chauffe légèrement pour achever la réaction. L'addition de 20 cm³ d'eau provoque un précipité huileux qui se solidifie bientôt. On le purifie par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'eau. Fines aiguilles, F. 83°,5. Rendement : 74 0/0 de la théorie.

m-Sulfocyclohexylamido-benzonitrile $C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2NH.C_6H_{11}\end{matrix}$

On chauffe légèrement un mélange de 2 parties de cyclohexylamine avec 1 partie de chlorure d'acide dissous dans 10 parties d'alcool à 95°. Après 48 heures de repos, on concentre au bain-marie, et ajoute de l'eau distillée à début de louche. Par repos de 48 heures à la glacière on obtient des aiguilles soyeuses, feutrées, incolores, F. 83°.

m-Sulfo-α-pyridylamido-benzonitrile

$$C_6H_4<\begin{matrix}CN\\SO_2NH.C_5H_4N\end{matrix}$$

On chauffe 20 minutes au bain-marie, puis 2 minutes à l'ébullition, un mélange à parties égales du chlorure d'acide et d'α-amino pyridine dissous dans 10 parties de toluène. Par refroidissement, la solution toluénique abandonne des aiguilles jaunes qu'on décolore totalement par deux recristallisations dans l'alcool dilué. F. 209°. Rendement : 79 0/0 de la théorie.

* * *

Chlorhydrate de m-sulfométhylamido-iminobenzoate d'éthyle

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ CH\\SO_2NHCH_3\end{matrix}$$

On dissout 1 g du nitrile correspondant dans 15 cm³ d'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique et refroidi à 0°. Par addition de 18 cm³ d'éther anhydre, et repos à la glacière, on obtient des cristaux incolores. Rendement : 90 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-sulfonéthylamido-iminobenzoate d'éthyle

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ CH\\SO_2NH.C_2H_5\end{matrix}$$

Préparation analogue (10 cm³ d'alcool et 3 jours de repos à 0°). Poudre blanche

Chlorhydrate de m-sulfopropylamido-iminobenzoate d'éthyle

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ CH\\SO_2NH.C_3H_7\end{matrix}$$

Préparation analogue. Poudre cristalline, rendement : 55 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-sulfonallylamido-iminobenzoate d'éthyle

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ CH\\SO_2NH.C_3H_5\end{matrix}$$

Préparation analogue. Aiguilles incolores. Rendement : 89 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-*sulfodiméthylamido-iminobenzoate d'éthyle*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ C.H\\ SO_2N(CH_3)_2\end{matrix}$$

Préparation analogue (3,5 cm³ d'alcool).

Chlorhydrate de m-*sulfodiéthylamido-iminobenzoate d'éthyle*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ C.H\\ SO_2N(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

Préparation analogue (16,5 cm³ d'alcool).

Chlorhydrate de m-*sulfanilido-iminobenzoate d'éthyle*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ C.H\\ SO_2NH.C_6H_5\end{matrix}$$

Préparation analogue (15 cm³ d'alcool). Rendement : 87 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-*sulfo-β-naphtylamido-iminobenzoate d'éthyle.*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ C.H\\ SO_2NH.C_{10}H_7\end{matrix}$$

1 g du nitrile correspondant ne se dissout à 0°, dans 26 cm³ d'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique, qu'après 48 heures de contact et agitations répétées. Par précipitation à l'éther anhydre, on obtient l'imino-ester avec un rendement de 77,5 0/0.

Chlorhydrate de m-*sulfo-o-tolylamido-iminobenzoate d'éthyle*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ C.H\\ SO_2NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

Méthode générale de préparation (14 cm³ d'alcool).

Chlorhydrate de m-*sulfobenzylamido-iminobenzoate d'éthyle*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ C.H\\ SO_2NH.CH_2C_6H_5\end{matrix}$$

Préparation analogue (10 cm³ d'alcool). Rendement : 80 0/0 de la théorie.

Chlorhydrate de m-*sulfocyclohexylamido-iminobenzoate d'éthyle*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,C.H\\ SO_2NH.C_6H_{11}\end{matrix}$$

Préparation analogue (17 cm³ d'alcool et reprécipitation par 200 cm³ d'éther anhydre). Aiguilles groupées en oursins.

Chlorhydrate de m-*sulfo-α-pyridylamido-iminobenzoate d'éthyle*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)OC_2H_5,\ C.H\\ SO_2NH.C_5H_4N\end{matrix}$$

Préparation analogue requérant 50 cm³ d'alcool absolu saturé et par suite une grande quantité d'éther anhydre pour la précipitation. Aiguilles feutrées.

* * *

Chlorhydrate de m-*sulfométhylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ C.H\\ SO_2NH.CH_3\end{matrix}$$

Préparation analogue, à partir de l'imino-ester correspondant, à celle du chlorhydrate de *m*-sulfamido-benzamidine (cf. p. 958). Aiguilles incolores, F. 169°. Rendement : 52 0/0 de la théorie.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 16,80 et 16,46. Calculé pour $C_8H_{11}O_2N_3SCl$: N 16,82.

Chlorhydrate de m-*sulfonéthylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2NH.C_2H_5\end{matrix}$$

Préparation analogue. Oursins incolores. F. 162°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 16,05 et 16,22. Calculé pour $C_9H_{14}O_2N_3SCl$: N 16,01.

Chlorhydrate de m-*sulfopropylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2NH.C_3H_7\end{matrix}$$

Préparation analogue. Cristaux incolores (alcool), F. 190°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,95. Calculé pour $C_{10}H_{16}O_2N_3SCl$: N 15,12.

Chlorhydrate de m-*sulfonallylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2NH.C_3H_5\end{matrix}$$

Préparation analogue. Écailles incolores (alcool). F. 171°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,50 et 15,18. Calculé pour $C_{10}H_{14}O_2N_3SCl$: N 15,21.

Chlorhydrate de m-*sulfodiméthylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2N(CH_3)_2\end{matrix}$$

Préparation analogue. Cristaux incolores, F. 179°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,87 et 15,95. Calculé pour $C_9H_{14}O_2N_3SCl$: N 16,01.

Chlorhydrate de m-*sulfodiéthylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2N(C_2H_5)_2\end{matrix}$$

Préparation analogue. Le produit obtenu directement est déliquescent. Par dissolution dans l'alcool absolu et reprécipitation par l'éther anhydre on obtient de longues aiguilles groupées en branches de genêt. F. 168°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,32 et 14,41. Calculé pour $C_{11}H_{18}O_2N_3SCl$: N 14,47.

Chlorhydrate de m-*sulfanilido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2NH,\ C_6H_5\end{matrix}$$

Préparation analogue. Poudre blanche, F. 251°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,01 et 15,01. Calculé pour $C_{13}H_{14}O_2N_3SCl$: N 14,97.

Chlorhydrate de m-*sulfo-β-naphtylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2NH.C_{10}H_7\end{matrix}$$

Préparation analogue, conduisant à des aiguilles, F. 251°, constituées par un mélange du chlorhydrate et de la base libre, comme l'indiquent les dosages de C, H et N ainsi que le faible louche donné par la solution avec le nitrate d'argent. On obtient le chlorhydrate pur par redissolution du produit brut, dans l'alcool absolu, addition de quelques gouttes d'une solution alcoolique d'acide chlorhydrique et reprécipitation par l'éther anhydre. Cristaux, F. 229°. Rendement : 62 0/0 de la théorie.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 11,27 et 11,64. Calculé pour $C_{17}H_{14}O_3N_3SCl$: N 11,64.

Chlorhydrate de m-*sulfo-o-tolylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2NH.C_6H_4.CH_3\end{matrix}$$

Préparation analogue. Cristallisation difficile semblant gênée par la présence du chlorure d'ammonium. On élimine ce sel par précipitation ménagée au moyen d'éther anhydre, avant d'obtenir des agrégats hémisphériques, F. 198°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 13,1. Calculé pour $C_{14}H_{14}O_3N_3SCl$: N 13,02.

Chlorhydrate de m-*sulfobenzylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2NH.CH_2.C_6H_5\end{matrix}$$

Préparation analogue. Petits cristaux incolores, F. 204°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 12,73 et 12,78. Calculé pour $C_{14}H_{14}O_3N_3SCl$: N 12,96.

Chlorhydrate de m-*sulfocyclohexylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2NH.C_6H_{11}\end{matrix}$$

Préparation analogue. Cristaux arborescents, F. 185°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 13,34 et 13,25. Calculé pour $C_{13}H_{18}O_3N_3SCl$: N 13,29.

Chlorhydrate de m-*sulfo-α-pyridylamido-benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH_2,\ ClH\\ SO_2NH.C_5H_4N\end{matrix}$$

Petits cristaux incolores, F. 268°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 17,41 et 17,45. Calculé pour $C_{13}H_{12}O_3N_4SCl$: N 17,52.

IV. — *Métasulfamido-benzamidines substituées dans l'un et l'autre groupement.*

Chlorhydrate de m-*sulfométhylamido N-méthyl benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH.CH_3,\ ClH\\ SO_2NH.CH_3\end{matrix}$$

A 1 g de chlorhydrate de *m*-sulfométhylamido iminobenzoate d'éthyle (cf. p. 962) finement pulvérisé, on ajoute 2 cm³ d'une solution de méthylamine à 33 0/0 dans l'alcool absolu, refroidie à 0°. La dissolution est totale par agitation. Après 24 heures de repos à la glacière, on ajoute de l'éther anhydre jusqu'à début de trouble, et on reporte à la glacière pour 48 heures. On obtient ainsi de fines aiguilles blanches qu'on purifie à deux reprises par dissolution dans l'alcool absolu et reprécipitation par l'éther anhydre, F. 218°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,87 et 15,93. Calculé pour $C_9H_{14}O_2N_3SCl$: N. 16,01.

Chlorhydrate de m-*sulfométhylamido N-éthyl benzamidine*

$$C_6H_4<\begin{matrix}C(=NH)NH.C_2H_5,\ ClH\\ SO_2NH.CH_3\end{matrix}$$

Préparation analogue à partir de l'éthylamine. Fines aiguilles blanches, en houppe, F. 205°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 15,07 et 15,11. Calculé pour $C_{10}H_{16}O_2N_3SCl$: N 15,20.

Chlorhydrate de m-sulfonéthylamido N-éthyl benzamidine

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH)NH.C_2H_5, \\ SO_2NH.C_2H_5 \end{matrix} \; C.H$$

Préparation analogue. Aiguilles soyeuses, F. 198°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,46 et 14,41. Calculé pour $C_{11}H_{18}O_2N_3SCl$: N 14,47.

Chlorhydrate de m-sulfonéthylamido N-allyl benzamidine

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH)NH.C_3H_5, \\ SO_2NH.C_2H_5 \end{matrix} \; C.H$$

Préparation analogue. Poudre blanche, F. 192°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,12 et 14,00. Calculé pour $C_{12}H_{18}O_2N_3SCl$: N 13,91.

Chlorhydrate de m-sulfopropylamido N-propyl benzamidine

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH)NH.C_3H_7, \\ SO_2NH.C_3H_7 \end{matrix} \; C.H$$

Préparation analogue. Poudre blanche à reflets nacrés. F. 221°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 13,36 et 13,20. Calculé pour $C_{13}H_{22}O_2N_3SCl$: N 13,21.

Chlorhydrate de m-sulfopropylamido N-méthyl benzamidine

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH)NH.CH_3, \\ SO_2NH.C_3H_7 \end{matrix} \; C.H$$

Préparation analogue. Aiguilles incolores, F. 212°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,45 et 14,43. Calculé pour $C_{11}H_{16}O_2N_3SCl$: N 14,47.

Chlorhydrate de m-sulfonallylamido N-éthyl benzamidine

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH)NH.C_3H_5, \\ SO_2NH.C_2H_5 \end{matrix} \; C.H$$

Préparation analogue. Prismes, F. 175°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,48 et 14,07. Calculé pour $C_{12}H_{18}O_2N_3SCl$: N 13,91.

Chlorhydrate de m-sulfodiméthylamido N-diméthyl benzamidine

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH)N(CH_3)_2. \\ SO_2N(CH_3)_2 \end{matrix} \; C.H$$

Préparation analogue. Aiguilles incolores, F. 210° environ.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 14,40 et 14,22. Calculé pour $C_{11}H_{16}O_2N_3SCl$: N 14,47.

Chlorhydrate de m-sulfobenzylamido N-benzyl benzamidine

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH)N.CH_2C_6H_5, \\ SO_2NH.CH_2C_6H_5 \end{matrix} \; C.H$$

Préparation analogue. Cristaux en oursins, F. 209°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : N 10,10 et 10,20. Calculé pour $C_{21}H_{22}O_2N_3SCl$: N 10,01.

Chlorhydrate de m-*sulfobenzylamido N-propyl benzamidine*

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH)NH.C_3H_7, \\ SO_2NH.CH_2C_6H_5 \end{matrix} \quad C.H$$

Préparation analogue. Cristaux, F. 204°.

Dosage d'azote (Kjeldahl). — Trouvé : 11,54 et 11,40. Calculé pour $C_{17}H_{21}O_2N_3SCl$: N 11,48

Chlorhydrate de m-*sulfodiéthylamido N-diéthyl benzamidine*

$$C_6H_4 < \begin{matrix} C(=NH)N(C_2H_5)_2, \\ SO_2N(C_2H_5)_2 \end{matrix} \quad C.H$$

Préparation analogue. Par addition d'éther anhydre à la solution alcoolique, il se forme, après quelques jours, de beaux cristaux en aigrettes. Lorsqu'on tente de les séparer par filtration, ils absorbent immédiatement l'humidité atmosphérique et tombent en déliquescence. Cette grande hygroscopicité en a rendu l'isolement impossible.

Conclusions.

Voulant étendre aux isomères *ortho* et *méta* les procédés de préparation mis au point pour les *para*-sulfamido-benzamidines, nous avons abouti aux résultats suivants :

1° Comme le laissaient prévoir les anciens travaux de Pinner et de Jesurum, nous n'avons pu réussir à préparer l'imino-ester, et par suite la benzamidine dérivée de l'*ortho*-sulfamido-benzonitrile. Cette substitution *ortho* introduit une cause d'empêchement stérique (*cf.* note au bas de la page 955);

2° La préparation du *méta*-sulfamido-benzonitrile a été effectuée par deux voies, dont l'une, entièrement nouvelle, apporte la preuve que la transposition de Remsen, Hartmann et Muckenfuss, découverte dès 1896 à partir de l'acide *p*-sulfamido-benzoïque, se réalise dans les mêmes conditions à partir de l'isomère *méta;*

3° Cet important résultat rend possible la facile synthèse des *méta*-sulfamido-benzonitriles substitués dans le groupement sulfonamide par les radicaux les plus variés. Nous en décrivons douze, encore inconnus;

4° A partir de ces nitriles, nous avons préparé les imino-esters correspondants et une trentaine d'amidines diversement substituées, également inconnus;

5° Comme pour le dérivé *para*, l'éthylène-diamine conduit à une amidine disubstituée symétrique, la (*m*-sulfamidophényl) glyoxalidine, par cyclisation spontanée du dérivé monosubstitué.

(1) R. Delaby et J. V. Harispe (*Bull. Soc. Chim. France*, 1943, **10**, 580-584). — (2) R. Delaby, J. V. Harispe et S. H. Renard (*Bull. Soc. Chim. France*, 1944, **11**, 227). — (3) R. Delaby, J. V. Harispe et Y. Chevrier (*Bull. Soc. Chim. France*, 1944, **11**, 234). — (4) R. Delaby, J. V. Harispe et F. Bonhomme (*Bull. Soc. Chim. France*, 1945, **12**, 152). — (5) J. A. Jesurum (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1893, **26**, 2286). — (6) A. Pinner (*Die Imidoäther*, *Berlin*, 1892, p. 4). — (7) S. Smiles et J. Stewart (*J. chem. Soc.*, 1921, **119**, 1795). — (8) P. Röggli et F. Grun (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 197-212). — (9) V. Auger et M. Vary (*C. R.*, 1921, **173**, 239). — (10) H. Limpricht et L. Uslar (*Ann.*, 1858, **106**, 30). — (11) R. Wegscheider et M. Furcht (*Monatsh.*, 1902, **23**, 1119). — (12) H. Limpricht et L. Uslar (*Ann.*, 1857, **102**, 250). — (13) Wallach O. et T. Huth (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1876, **9**, 427). — (14) I. Remsen, R. N. Hartmann et A. M. Muckenfuss (*Am. chem. J.*, 1896, **18**, 150).

(Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 133. — Nouvelle méthode de dosage volumétrique du camphre; par G. DESSEIGNE (3.5.5).

Nouvelle méthode de dosage volumétrique du camphre, basée sur l'oximation des cétones par le chlorhydrate d'hydroxylamine. On effectue la réaction en milieu alcalin, à l'ébullition, à reflux, en présence d'une base aliphatique tertiaire hydroxylée. Un titrage en retour donne la quantité d'acide chlorhydrique libérée par la réaction, et le taux de camphre correspondant.

Les proportions de réactifs et la durée de la réaction ont été précisées.

L'oximation des cétones par le chlorhydrate d'hydroxylamine s'effectue en général *à froid*, en milieu alcoolique, suivant la réaction :

$$R\text{-}CO\text{-}R' + NH_2OH, CCH \longrightarrow R\text{-}\underset{\underset{NOH}{\|}}{C}\text{-}R' + H_2O + CCH$$

Le dosage volumétrique des cétones par cette réaction se ramène donc à un simple titrage alcalimétrique.

Le camphre et ses isomères font exception à la règle et nécessitent une ébullition à reflux prolongée. Dans ce cas, les ions H formés catalysant l'hydrolyse des oximes, la réaction est limitée par un équilibre. Il est donc nécessaire d'effectuer la réaction en milieu alcalin, les ions OH étant inactifs.

Stillmann et Reed (1) utilisent, pour le dosage des cétones, une solution équimoléculaire N/5 de chlorhydrate d'hydroxylamine et d'hydroxylamine libre obtenue par addition de HOK alcoolique N/2 à une solution environ 0,7 N de NH_2OH, ClH, et filtration du ClNa précipité. Le dosage du camphre exige ainsi 8 heures de chauffage à l'ébullition. Cette méthode est critiquable, *à priori*, car l'hydroxylamine libre s'oxyde rapidement.

Dans une note antérieure (2) nous avons étudié le dosage du camphre par le chlorhydrate d'hydroxylamine en présence de divers agents alcalins : CO_3Na_2, CO_3Ca, soude alcoolique. Nous avons démontré que l'hydroxylamine réagit à peu près uniquement sous forme de chlorhydrate $(NH_3OH)^+Cl^-$.

L'hydroxylamine se comportant comme une base faible (*p*H en sol. N = 9), l'addition de soude à la solution alcoolique de NH_2OH, ClH provoque la précipitation immédiate de ClNa et la mise en liberté d'une quantité sensiblement équimoléculaire d'hydroxylamine. Cette base à l'état libre n'intervient plus alors comme agent d'oximation et ne sert, en définitive, qu'à neutraliser le ClH formé.

La soude ou la potasse alcoolique peuvent donc être employées à la condition que la quantité de *chlorhydrate d'hydroxylamine restant après addition d'alcali* soit suffisante pour assurer une réaction complète en un laps de temps raisonnable. D'après nos essais cette quantité doit être au moins égale à 2 fois la théorie pour une durée de chauffage de 2 heures à reflux, en solution N. Ces conditions limitatives nous avaient amené à employer comme neutralisant le carbonate de sodium ou de calcium qui, en milieu alcoolique, ne déplacent pas l'hydroxylamine. Nous avions adopté finalement le carbonate de calcium précipité car le chlorure de calcium formé par la réaction est soluble dans l'alcool, alors que ClNa (ou ClK), insoluble, gêne l'observation du virage et risque d'enrober du CO_3Na_2.

La nécessité de faire la pesée du CO_3Ca complique toutefois le dosage. C'est pourquoi nous avons étudié, comme agent de neutralisation, l'emploi d'une base aliphatique tertiaire hydroxylée, telle que la triéthanolamine ou le N-diéthylamino-éthanol. Ces bases organiques ont l'avantage, contrairement à HONa ou HOK, de donner des chlorhydrates solubles dans l'alcool.

Certains auteurs (3) ont déjà proposé la pyridine; mais dans ce cas, le dosage du camphre exige 5 heures de chauffage en tube scellé à 100°. De plus le virage est particulièrement difficile à observer. Il en est de même avec la diméthylaniline.

Nous avons, dans cette note, précisé les conditions d'emploi du N-diéthylamino-éthanol, de façon à rendre la méthode de dosage rapide et facilement applicable industriellement.

Partie expérimentale.

Réactifs.

a) Camphre naturel, F. 177°,4;

b) Solution environ N de NH_2OH, ClH préparée comme suit :

On dissout 70 g de chlorhydrate d'hydroxylamine R. P. pour analyses, dans 100 cm³ d'eau et on étend à 1 litre, dans une fiole jaugée, avec de l'alcool à 95° pur, distillé sur HONa;

c) Solutions alcooliques N ou N/10 de N-diéthylamino-éthanol pur Rhône-Poulenc (PM = 117, Eb_{16} : 90°).

Exécution de l'analyse.

Dans un ballon de 150 cm³, de préférence à col rodé, fond plat, on introduit une quantité de substance contenant 0,2 à 1,5 g de camphre, 50 cm³ de solution N de NH_2OH, ClH, 20 cm³ de solution N de base tertiaire (ou 10 cm³ pour des quantités de camphre de 0,2 à 1 g).

On fait, dans les mêmes conditions, un essai témoin et porte simultanément à douce ébullition à reflux dans une capsule d'eau bouillante, pendant 2 heures, puis on laisse refroidir à température ordinaire.

On ajoute 0,6 cm³ de bleu de bromophénol à 0,02 0/0 et on revient à neutralité (teinte verte) avec ClH ou SO_4H_2N, en commençant par l'essai témoin qui servira de teinte de référence. L'égalité de teintes s'apprécie sans difficulté à 1 goutte près à la condition d'opérer à la lumière du jour diffuse, avec des ballons identiques.

(1) Stillmann et Reed, *Perfumery and Essential oil Record*, 1932, 23, 285.
(2) Vaudoni et Desseigne, *Bull. Soc. Chim.*, 1935 (5), 2, 1685.
(3) Bryant et Smith, *J. of Am. Chem., Soc.*, 1935, 57, 57.

L'éclairage électrique, même avec lampes à écran bleu, ne donne pas de bons résultats.

Pour des quantités de camphre de 0,01 à 0,10 g on utilise 10 cm³ de solution N de NH_4OH, ClH et 10 cm³ de solution N/10 de base tertiaire. On titre en retour avec ClH ou SO_4H_2 N/10. L'emploi de solutions de chlorhydrate d'hydroxylamine N/10 augmente considérablement la durée du titrage et doit être évité.

Les tableaux I et II montrent les résultats obtenus. On y a fait figurer la différence Δ, en molécules, entre le chlorhydrate d'hydroxylamine introduit et la base tertiaire (diethylaminoéthanol).

TABLEAU I.

N°	NH^4OH, ClH N, cm³	Base tertiaire N, cm³	Δ mol.	Camphre mol.	Camphre poids g	ClH N en retour cm³	ClH N témoin cm³	Différence cm³	Camphre trouvé g	Titre 0/0
1	50	50	0	0,00983	1,495	44,3	47,8	3,5	0,532	35,6
2	50	40	0,01	0,00983	1,494	29,6	37,05	7,45	1,133	75,8
3	50	25	0,025	0,00982	1,492	11,88	21,30	9,42	1,433	96,0
4	50	20	0,03	0,00983	1,496	8,83	18,32	9,49	1,443	96,4
5	50	10	0,04	0,00987	1,502	0,35	8,86	9,21	1,401	93,2
6	50	10	0,04	0,00201	0,3048	7,02	8,98	1,96	0,298	97,5
7	50	10	0,04	0,00416	0,6321	4,94	8,98	4,04	0,614	97,3
8	50	10	0,04	0,00652	0,990	2,62	8,98	6,36	0,965	97,5
9	50	20	0,03	0,00657	0,9980	11,74	18,17	6,43	0,976	97,8
4 *bis*	50	20	0,03	0,00983	1,496	8,83	18,32	9,49	1,443	96,4
10	50	20	0,03	0,0148	2,250	4,34	18,32	13,98	2,121	94,3

TABLEAU II.

N°	NH^4OH, ClH N cm³	Base tertiaire N/10 cm³	Δ mol.	Camphre mol.	Camphre poids g	ClH N N/10 en retour cm³	ClH N N/10 témoin cm³	Différence cm³	Camphre trouvé g	Titre 0/0
11	10	10	0,009	0,000308	0,0467	5,87	8,88	3,01	0,0457	97,9
12	10	10	0,009	0,000398	0,0604	5,07	8,88	3,81	0,0579	96,8
13	10	10	0,009	0,000590	0,0895	3,10	8,84	5,74	0,0872	97,5
14	10	10	0,009	0,000687	0,1044	2,11	8,84	6,73	0,1025	98,0
15	10	10	0,009	0,000798	0,1213	1,25	8,84	7,59	0,1155	95,2
16	10	10	0,009	0,000901	0,1370	0,30	8,84	8,54	0,1300	94,7
17	10	20	0,009	0,000824	0,1252	9,68	17,70	8,02	0,1219	97,3

Les essais 1 à 3 montrent que le diéthylaminoéthanol se comporte sensiblement comme la soude alcoolique, malgré la différence d'ionisation. La quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine restante après addition de base tertiaire (Δ) doit être au moins égale à 2,5 fois la théorie (essais 2-3-4). Un grand excès de chlorhydrate d'hydroxylamine (essais 6 à 9) ne gêne pas.

De plus la comparaison des essais 4-5 et 14-16 montre que la solution doit être encore franchement alcaline en fin de réaction (ClH en retour > 1 cm³). Dans le cas contraire il faudrait recommencer le dosage avec une quantité de substance moindre.

Précision du dosage. — On peut estimer à 0,01 cm³ la limite extrême de précision qu'on peut atteindre avec des pipettes à 1 trait de 10 ou 20 cm³. L'erreur étant la même sur la prise d'essai témoin, on obtient 0,02 cm³ comme limite supérieure de l'erreur absolue sur la différence. L'essai témoin doit d'ailleurs être répété à chaque mesure ou série de mesures afin d'éliminer les erreurs dues aux variations de température.

D'autre part l'erreur d'appréciation sur le virage, par comparaison avec la teinte de référence, est au plus de 0,05 cm³ avec une solution de ClH N, de 0,10 cm³ avec la solution de ClH N/10.

On arrive donc à une erreur totale de 0,07 cm³ (solution N) ou de 0,12 cm³ (solution N/10). Ceci correspond à une erreur absolue de 0,01 g de camphre dans le premier cas, de 0,0018 g dans le second, soit 1 0/0 et 1,8 0/0 pour des prises d'essai de 1 g et 0,1 g, respectivement.

Il ne paraît guère possible d'opérer sur des quantités de camphre inférieures à 0,01 g, l'erreur relative augmentant alors rapidement.

Le titre moyen de l'échantillon de camphre naturel utilisé est ainsi de 97,5 0/0 ± 0,5 0/0. Le camphre naturel n'est donc pas rigoureusement pur mais doit contenir de petites quantités de bornéol.

Résumé. — Le dosage à l'hydroxylamine s'applique au titrage des cétones à faible vitesse de réaction, telles que le camphre et ses isomères. Il suffit d'effectuer la réaction en milieu alcalin, à l'ébullition à reflux, dans des conditions qui ont été précisées dans cette note.

On utilise comme neutralisant une base aliphatique tertiaire hydroxylée, telle que la triéthanolamine, l'éthyldiéthanolamine ou la diéthyléthanolamine. Cette dernière, facile à obtenir très pure, est préférable à la triéthanolamine plus difficile à purifier.

La quantité moléculaire de base tertiaire doit être inférieure à la moitié de la quantité de chlorhydrate d'hydroxylamine introduite, celle-ci devant, en outre, être au moins égale à 4 à 5 fois la quantité théorique.

Il faut de plus que la solution reste franchement alcaline au bleu de bromophénol jusqu'à la fin de la réaction.

L'oximation est totale après 2 heures de chauffage à l'ébullition à reflux. Un essai témoin donne, par différence, la quantité de ClH libérée.

On peut utiliser la soude ou la potasse alcooliques, exactement dans les mêmes conditions que les bases aliphatiques tertiaires. Dans ce cas, toutefois, le chlorure de sodium (ou ClK) précipité gêne un peu l'observation du virage. Les bases organiques donnant des chlorhydrates solubles dans l'alcool, ne présentent pas cet inconvénient.

Cette méthode de dosage s'applique sans modification au dosage du camphre en présence de nitrocellulose, après saponification et entraînement à la vapeur d'eau.

Je remercie M. S. Sabetay qui a bien voulu relire ce travail et me faire bénéficier de son expérience.

(Travail effectué
au Laboratoire central des Poudres.)

N° 134. — Oxydo-réduction, transfert d'électrons et valence; par MM. R. DAUDEL et M. HAISSINSKY (3.5.45).

On montre que :

1° Au sens actuel qu'on donne au terme d'oxydation, il peut y avoir oxydation par fixation d'hydrogène et réduction par fixation d'oxygène;

2° Les phénomènes d'oxydo-réduction ne s'accompagnent pas nécessairement de changement de valence, mais seulement d'une modification dans la répartition du nuage électronique des molécules mises en jeu. Il en résulte qu'on doit utiliser avec discernement les variations de valence comme critère d'oxydo-réduction.

Oxydo-réduction et déplacement d'électrons. — Avant le développement de la chimie physique moderne, dire d'un corps qu'il s'oxydait signifiait exclusivement qu'il fixait de l'oxygène ou perdait de l'hydrogène. Les conceptions électroniques actuelles conduisent à penser que l'oxygène, étant un corps fortement électronégatif, a tendance à attirer à lui les électrons qui l'environnent et que *c'est cette tendance qui caractérise le pouvoir oxydant.*

Si à une particule A (atome, ion, molécule, etc.) nous fixons un atome d'oxygène, le nuage électronique qui entourait A se déforme en sorte que sa densité devienne grande au voisinage de l'atome d'oxygène.

Quelquefois la particule A est assez électropositive pour que l'oxygène réussisse à s'emparer complètement d'un ou de plusieurs électrons de A. Dans ce cas A s'ionise et la liaison AO produite est électrovalente. On a ainsi :

$$Ca + O \longrightarrow Ca^{++}.....O^{--}$$

Mais souvent l'oxygène ne s'empare pas complètement des électrons de A. La liaison AO n'est pas alors électrovalente; elle n'est pas non plus purement covalente. Elle se trouve dans un état intermédiaire entre les deux cas extrêmes et on dit qu'elle est en *résonance de mésomérie* (*).

Il existe trois notations pour signaler ce fait :

1° On peut écrire une flèche à double pointe entre les symboles de deux types extrêmes de liaison. Exemple :

$$\underset{\text{Covalence}}{C\text{-}O\text{-}Cl} \longleftrightarrow \underset{\text{Electrovalence}}{Cl^{+}....\text{-}O^{-}...Cl^{+}}$$

(*) Pour un développement plus complet, voir R. Daudel T. et P. Salzedo, *Rev. scient.* 1944, 35.

2° On peut aussi indiquer le symbole de covalence avec la notation δ^+ du côté où le cortège s'est appauvri en électrons et δ^- de l'autre côté :

$$\overset{\delta+}{C}\text{—}\overset{\delta-}{O}\text{—}Cl$$

3° On peut encore noter :

$$Cl \lhd O \rhd Cl$$

représentant ainsi la liaison par un triangle dont la base est dirigée du côté où le nuage électronique s'est enrichi. Nous adopterons dans la suite surtout ce dernier symbole et ferons correspondre un triangle à chaque liaison simple.

Quelle que soit la symbolique utilisée, il reste inexact d'écrire :

$$Cl^+ \ldots {}^-O^- \ldots Cl^+$$

comme le font certains auteurs, car dans Cl_2O le chlore n'est pas à l'état d'ion Cl^+, pas plus que dans MnO_4^- le manganèse n'est à l'état d'ion Mn^{7+}, pas plus que dans les chromates le chrome n'est à l'état d'ion Cr^{6+}.

Oxydation et fixation d'oxygène.

Nous avons vu qu'en général quand une particule A fixe de l'oxygène elle s'appauvrit en électrons; on a généralisé le terme d'oxydation en l'appliquant à toutes les réactions où il y a perte d'électrons. C'est ainsi que dans la réaction :

$$Cu + 2Ag^+ \longrightarrow 2Ag + Cu^{++}$$

on dit qu'il y a oxydation du cuivre par l'argent bien qu'aucun atome d'oxygène n'intervienne dans la réaction.

Réciproquement on a étendu le terme de réduction, initialement réservé aux pertes d'oxygène ou aux fixations d'hydrogène, à tous les gains d'électrons (1).

Nous tenons à faire remarquer que ce langage conduit parfois à des conséquences assez curieuses :

1° *Une particule peut fixer de l'oxygène et s'enrichir en électrons.* Il suffit, en effet, que la particule soit plus électronégative que l'oxygène. C'est un cas rare, probablement unique, qui se présente dans la molécule F_2O. Le fluor étant plus électronégatif que l'oxygène, on doit écrire :

$$F\text{-}O\text{-}F \longleftrightarrow F^-\ldots{}^+O^+\ldots F^-$$

ou

$$F \rhd O \lhd F$$

En fixant de l'oxygène le fluor s'est enrichi en électrons en se rapprochant de la configuration de l'ion F^-, si bien que selon la définition actuelle, il y a eu réduction par fixation de l'oxygène;

2° *Une particule peut fixer de l'hydrogène et s'appauvrir en électrons.* Il suffit, en effet, que la particule soit plus électropositive que l'hydrogène; ainsi dans la réaction :

$$H + Li \longrightarrow HLi$$

il se forme l'hydrure HLi, où le lithium se trouve à l'état d'ion positif et appauvri en électrons. C'est encore le cas des autres hydrures alcalins et alcalino-terreux. Si bien que selon la définition actuelle, il y a eu oxydation par fixation d'hydrogène. Par voie de réciprocité on montrerait qu'il peut y avoir réduction par perte d'hydrogène.

Oxydo-réduction et variation de valence.

On admet généralement que lorsqu'une particule s'oxyde la valence d'un de ses atomes augmente et vice-versa. Cette variation de valence résulte de la perte d'électrons éprouvée par la particule qui s'oxyde. Ainsi dans l'oxydation du chlorure ferreux le fer passe de la valence 2 à la valence 3.

On a donc été conduit à formuler les identités :

Oxydation = augmentation de valence;

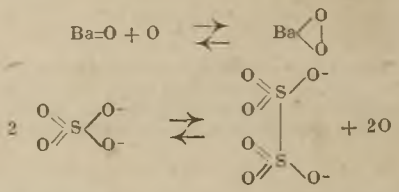
Réduction = diminution de valence.

Ces deux règles se trouvent cependant en défaut et cela, comme nous l'avons fait ressortir, parce qu'une oxydation n'est qu'un déplacement d'électron (redistribution de densité électronique) et non pas nécessairement une perte; c'est un

réarrangement du cortège qui ne conduit pas obligatoirement à une variation de valence.

Voici quelques illustrations de ce que nous affirmons. On connaît en effet :

1° *Des oxydations sans changement de valence.* C'est notamment le cas chaque fois qu'il se forme des peroxydes, des peracides ou des persels dans lesquels les molécules possèdent un pont d'oxygène. Exemples :

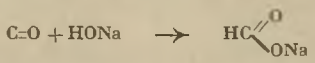


ion sulfurique ion dipersulfurique

Des auteurs désirant sauvegarder les règles précitées ont voulu donner au soufre dans $S_2O_8^{--}$, au chrome dans l'acide perchromique, etc., des valences plus ou moins fantaisistes. Nous ne pensons pas qu'on puisse faire avancer nos connaissances en voulant sauver des lois trop simples par des artifices de ce genre. Nous pensons qu'il est mieux de renoncer à donner un caractère général à ces lois et d'essayer de comprendre le mécanisme profond du phénomène.

On connaît :

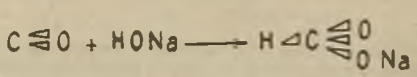
2° *Des changements de valence sans phénomènes d'oxydo-réduction*, notamment dans la réaction :



Dans les réactions de ce genre l'énergie libérée est généralement beaucoup plus faible que dans les réactions de vraie oxydation (*), car le cortège électronique des particules mises en jeu est ici peu altéré. C'est là un critère expérimental pour étudier les phénomènes d'oxydo-réduction, critère qui peut très bien compléter celui du changement de valence qu'on doit utiliser avec discernement.

Il est d'ailleurs possible de préciser davantage la différence qui existe entre la valence et l'oxydation et même de définir un peu grossièrement, peut-être, un « degré d'oxydation » pouvant différer du « degré de valence ».

En utilisant la notation par triangles des liaisons non purement covalentes, nous pourrions écrire dans l'exemple précédent :



tenant compte ainsi de la positivité de l'hydrogène et de la négativité de l'oxygène. On voit que le carbone dans la réaction s'enrichit en électrons du côté de la liaison H mais qu'il s'appauvrit en même temps du côté de la liaison ONa. On comprend alors qu'au total son caractère d'oxydo-réduction n'a pratiquement pas changé cependant que sa valence a augmenté.

On peut remarquer que dans CO le carbone reçoit deux sommets triangulaires, qu'on pourrait appeler *deux degrés d'oxydation*, puisqu'ils signifient chacun un certain appauvrissement en électrons. De la même façon nous pouvons dire qu'une base triangulaire autour d'un atome correspond pour celui-ci à un *degré de réduction* (**). Avec ces définitions, le carbone possède dans le formiate de soude :

3 degrés d'oxydation et 1 degré de réduction.

En admettant qu'un degré de réduction compense sensiblement un degré d'oxydation on voit qu'on retrouve pour le carbone dans HCOOH le même degré d'oxydation que dans CO.

Dans la note suivante (2) nous développerons ultérieurement ce dernier point en l'appliquant à un problème structural important de la chimie minérale.

(1) Voir par exemple, CHARLOT, *Nouvelle méthode d'analyse qualitative*, Paris, 1942, p. 56. CHOVIN, *Potentiel d'oxydo-réduction*, Paris, 1943, p. 1. — (2) M. HAISSINSKY et R. DAUDEL, *Bull. Soc. Chim.*

(Paris, Institut du radium, avril 1945.)

(*) La chaleur de la réaction $CO + H_2O \longrightarrow HCOOH$ est de 5 calories.

(**) Il reste bien entendu que cette définition n'a aucune prétention quantitative. La déformation du nuage électronique ne peut être rigoureusement évaluée que par un calcul quantique effectué dans chaque cas particulier. Elle reste cependant très commode.

N° 135. — Sur les formules de structure des acides phosphoreux et hypophosphoreux; par MM. M. HAISSINSKY et R. DAUDEL (3.5.45).

On montre que les données contradictoires qu'on connaît au sujet de la valence du phosphore dans les acides phosphoreux et hypophosphoreux s'expliquent aisément si l'on ne considère pas, comme en chimie classique, une oxydation comme équivalente à une perte d'un ou de plusieurs électrons, mais comme une redistribution du nuage électronique autour de l'atome intéressé sans que cela conduise nécessairement à un changement de valence.

La question de la structure de l'acide hypophosphoreux H_3PO_2 et surtout de celle de l'acide phosphoreux H_3PO_3 a été fréquemment discutée par divers auteurs (1) sans qu'on lui ait donné une solution satisfaisante.

Considérons d'abord l'acide phosphoreux. Celui-ci peut être préparé par hydratation de l'anhydride P_2O_3 (ou de son dimère P_4O_6) ou par hydrolyse du trichlorure : $PCl_3 + 3\,H_2O = PO_3H_3 + 3\,ClH$. On devrait donc lui attribuer la formule de constitution symétrique $P(OH)_3$ avec P trivalent. La plupart des auteurs n'admettent cependant pas cette formule par le fait que l'acide est bibasique et ils écrivent depuis Wurtz $O{=}P(OH)_2H$ avec P pentavalent. Mais cette structure est contredite d'une part, par les modes de préparation du corps; d'autre part, par son pouvoir réducteur assez fort. L'acide peut, en effet, réduire non seulement les sels des métaux nobles et de cuivre mais aussi l'acide sulfurique, et cela jusqu'à l'état de SH_2. Sa transformation en acide phosphorique $O{=}P(OH)_3$ est liée à une considérable variation énergétique (chaleur de formation de PO_3H_3 229 calories, de PO_3H_4 303 calories). L'acide phosphoreux forme, en outre, des éthers sels, dans lesquels les trois H sont remplacés par des radicaux organiques :

$$P(OCH_3)_3 \qquad P(OC_6H_5)_3$$

ce qui conduirait à admettre l'équivalence des trois H dans la molécule PO_3 et donc la symétrie de celle-ci. Enfin, l'étude récente de Wilson (2) sur l'hydrolyse et la formation de l'acide hypophosphorique $P_2O_6H_4$ à partir de PO_3H_3 et PO_3H_4, effectuée à l'aide d'un indicateur radioactif, est également favorable à la formule symétrique de PO_3H_3.

A vrai dire, du point de vue purement chimique on ne voit pas de difficultés sérieuses pour admettre la trivalence de P dans ce dernier acide, car le fait qu'il n'exerce pas sa troisième fonction acide peut s'expliquer en admettant que celle-ci est tellement faible à ne pas pouvoir lier une base (3). Personne ne songerait à attribuer par exemple à Al une valence autre que 3, dans son hydroxyde, lorsque celui-ci fonctionne comme un faible acide monobasique.

La question vient cependant d'être aggravée par les spectres Raman obtenus récemment par Simon et Feher (4) et par J. P. Mathieu (5) avec des solutions aqueuses de l'acide hypophosphoreux et de phosphites alcalins. Ces spectres contiennent une raie intense voisine de 2400 cm^{-1} qu'on rencontre également dans le spectre Raman de PH_3 et qu'on doit donc attribuer à la liaison P-H. Si un tel groupement existe dans la molécule PO_2H_3, elle ne pourrait avoir une structure autre que $O{=}P(OH)H_2$ Le nombre des raies trouvées est également en faveur de cette structure (*).

D'autre part, l'acide hypophosphoreux, qui est un réducteur encore plus fort que l'acide phosphoreux et qui est monobasique, correspond à l'anhydride P–O–P inconnu d'ailleurs, avec P monovalent. On ne voit pas comment on écrirait la formule de cet acide, PO_2H_3 en sauvegardant la valence I. Les auteurs adoptent, par conséquent, la formule :

$$O{=}P(OH)H_2$$

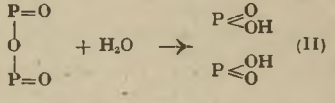
(*) STELLING, *l. oc. cit.*, a abouti à la même formule de structure par l'étude de l'absorption des rayons X, mais la méthode utilisée est moins directe que le spectre Raman.

où le phosphore est encore pentavalent, ce qui paraîtrait du point de vue énergétique encore plus difficile à admettre (chaleur de formation 138 calories).

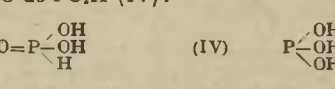
Pour expliquer ces faits contradictoires et plusieurs autres sur lesquels nous n'insisterons pas, certains auteurs (6) admettent l'existence d'une tautomérie entre les 2 formes de chacun des 2 acides. Du point de vue des notions habituelles sur la valence, une tautomérie entre 2 états de valence différente d'un élément paraît cependant aussi invraisemblable que le passage $P^{III} \rightarrow P^{V}$ par une simple hydratation.

Nous pensons que toutes ces difficultés disparaissent par les considérations que nous avons développées dans la note précédente (7). Nous avons vu que la valence telle qu'elle figure dans les formules chimique ne rendait pas toujours exactement compte de la répartition électronique dans la molécule, qu'un changement de valence pouvait se produire par un réarrangement électronique sans qu'il y ait une véritable oxydation ou réduction et que seule la considération de la distribution de la densité électronique était un critère sûr des états d'oxydoréduction.

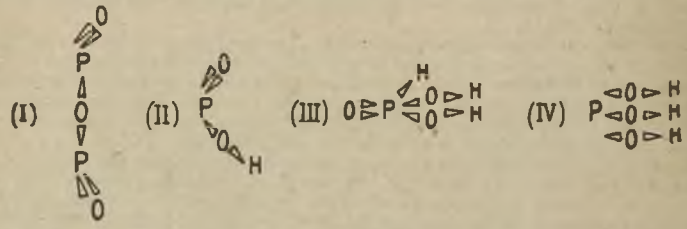
Prenons alors le cas de l'acide phosphoreux. L'anhydride P_2O_3 avec P^{III} additionne d'abord une molécule H_2O pour former l'acide métaphosphoreux PO_2H, bien connu, où le phosphore est encore trivalent :



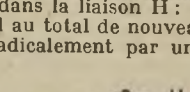
Cet acide peut additionner ensuite une deuxième molécule d'eau et fermer l'acide phosphoreux par un réarrangement des électrons de valence, et on peut supposer que les atomes OH et H s'attachent soit tous les deux à l'atome P (III), soit OH à P et H à l'atome O de PO_2H (IV) :



Ces deux états, III et IV, qui paraissent si différents du point de vue classique de la valence, diffèrent en réalité très peu du point de vue énergitique comme ils sont aussi peu différents des états II et I (*), et leur pourvoir réducteur est par conséquent le même. En effet, la distribution des charges autour de l'atome de P est sensiblement la même dans les 4 états, ce qui ressort des formules utilisant la notation par triangles :



Ceci est évident pour les états I, II et IV, dans lesquels 3 sommets sont toujours dirigés vers P en indiquant un état d'oxydation 3, mais est encore vrai pour l'état III, car ce que l'atome P y perd en densité électronique par la nouvelle liaison OH, il gagne (approximativement) dans la liaison H : il reçoit 4 sommets et une base triangulaires, ce qui correspond au total de nouveau à l'état d'oxydation 3. L'état de l'atome varie cependant radicalement par une oxydation et transformation en acide phosphorique :

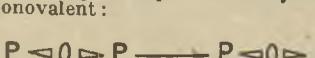


Ici la densité électronique se déplace nettement vers un atome O d'électronégativité supérieure sans compensation par ailleurs.

(*) On ne connaît pas la chaleur d'hydratation de P_2O_3; celle de molécules telles que SeO_3, N_2O_5, MgO, NH_3 est de l'ordre de 4 à 5 calories qu'on comparera avec la chaleur d'oxydation des acides PO_2H_3 et PO_3H_3 en PO_3H_4 (165 et 75 calories).

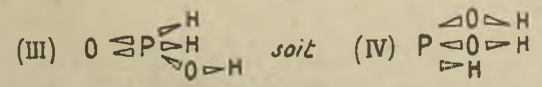
En solution aqueuse, milieu favorable à l'hydratation, l'acide se trouve donc, comme le spectre Raman et les autres propriétés mentionnées le montrent, à l'état III; dans d'autres conditions, par exemple dans un milieu organique ou lors de sa condensation avec l'acide phosphorique pour former l'acide hypophosphorique, il peut prendre des structures qui dérivent de l'état IV.

La situation est essentiellement la même avec l'acide hypophosphoreux. On peut s'imaginer que l'anhydride hypothétique P_2O s'hydrate d'abord pour former l'acide P-O-H avec P monovalent :



(I) (II)

Cet acide n'est pas connu, mais on connait son homologue de l'azote sous la forme du dimère $N_2O_2H_2$. Avec une deuxième molécule H_2O, il se forme l'acide hypophosphoreux qui pourrait s'écrire soit :



(III) soit (IV)

lesquels cependant ne diffèrent pas beaucoup de l'acide II. Il est bien évident que l'existence réelle de ce dernier n'est pas essentielle pour notre raisonnement et que nous l'admettons seulement en vue de l'analogie avec PO_4H_3.

Nous avons ici 2 cas typiques, où les notions classiques de la valence sont en défaut et où cependant la mécanique ondulatoire ne se trouve pas embarrassée pour expliquer un grand nombre de faits apparemment contradictoires.

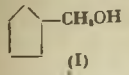
(1) Pour la bibliographie de la question, voir MELLOR, *Comprehensive Trealise of inorganic Chemistry*, vol. 8, p. 903; O. STELLING, *Z. Phys. Chem.*, 1925, **117**, 194; W. HÜCKEL, *J. Prak. Chem.*, 1943, **161**, 241; SIMON et FEHER, *Z. anorg. Chem.*, 1937, **230**, 289. — (2) J. WILSON, *J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 2697. — (3) VOIT J. SPERBER et J. BODMER, *Ber.*, 1930, **69**, 974. Ces auteurs auraient préparé le phosphite PO_3K_2 par fusion de PO_4K_3 avec CNCu, mais ce résultat n'a pas été confirmé. — (4) SIMON et FEHER, *loc. cit.*; SIMON, *Z. Electrochem.*, 1943, **49**, 413. — (5) J. P. MATHIEU, *C. R.*, 1942, **215**, 346. — (6) Voir notamment, A. MITCHELL, *J. Chem. Soc. London*, 1923, **123**, 629; 1924, **125**, 1013; 1925, **127**, 336; STELLING, *loc. cit.*, ORLOW, *J. Soc. Chim. russe*, 1914, **46**, 135; BLASER, *Ber.*, 1935, **68**, 1676. — (7) R. DAUDEL et M. HAISSINSKY, *Bull. Soc. Chim.*

(Paris, Institut du radium, avril 1945.)

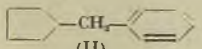
N° 136. — Nouveaux exemples d'agrandissement de cycles sous l'action du chlorure d'aluminium; par MM. BUU-HOI, Paul CAGNIANT et Léon PALFRAY (10.5.45).

Il est montré dans ce travail que l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de benzène et de cyclopentylcarbinol à chaud conduit non au cyclopentylméthyl-benzène et au bis-(cyclopentylméthyl)1.4-benzène comme le pensent Huston et Goodemoot, mais au cyclohexyl- et au dicyclohexyl-1.4-benzène. De même l'action de Cl_3Al sur un mélange de benzène et de cyclobutylcarbinol engendre non le cyclobutylméthyl-benzène, mais le phénylcyclopentane. Plusieurs dérivés nouveaux du cyclohexylbenzène bien caractérisés sont également décrits.

En 1934, R. C. Huston et K. Goodemoot (1) faisant agir le chlorure d'aluminium sur un mélange de cyclopentylcarbinol (I) et de benzène vers 75°-80°, ont obtenu un carbure $C_{12}H_{16}$ liquide, et un carbure solide $C_{18}H_{26}$ auxquels ils ont attribué la constitution du cyclopentylméthyl-benzène (II) et du bis-(cyclopentylméthyl)-1.4-benzène (III).



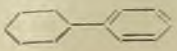
(I)



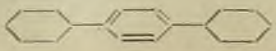
(II)

(III)

Au cours des recherches de deux d'entre nous (2) sur la chimie des cyclanylbenzènes, nous avons eu l'occasion de reprendre le travail de Huston et de Goodemoot et d'avoir ainsi entre les mains du « cyclopentylméthyl-benzène » et du « bis-(cyclopenténylméthyl)-1.4-benzène ». L'examen des propriétés physiques, chimiques et organoleptiques de ces corps ne tarda pas à nous suggérer l'idée que, loin de posséder les structures (II) et (III), ces carbures étaient simplement le premier le cyclohexylbenzène (IV), et le second, le dicyclohexyl-1.4 benzène (V), tous deux



(IV)



(V)

bien connus depuis longtemps des chimistes. En effet, le carbure $C_{12}H_{16}$ de Huston et Goodemoot possède une odeur identique à celle du cyclohexylbenzène, laquelle est assez caractéristique, la densité et l'indice de réfraction sont également les mêmes que chez (IV). Enfin, la déshydrogénation par le sélénium à 320° conduit à un carbure purement aromatique qui n'est pas autre chose que le diphényle (VI).

(VI)

(VII)

De même, le carbure $C_{18}H_{26}$ fond au même point qu'un échantillon de dicyclohexyl-benzène (F. 101°-102°) et le mélange des deux produits ne détermine aucun abaissement du point de fusion; la déshydrogénation soit par le brome, soit par le sélénium, conduit sans mal à du terphényle (VII) caractérisé par son haut point de fusion (F. 207°-209°). Ici encore, l'épreuve du mélange a donné également un résultat péremptoire. Les hauts rendements en diphényle et en terphényle obtenus au cours de ces déshydrogénations indiquent nettement un degré de pureté très élevé des carbures dont nous sommes partis, lesquels doivent être constitués soit entièrement soit en très grande partie par (IV) et (V). L'action de Cl_3Al sur le cyclopentylcarbinol en présence de benzène a donc consisté tout d'abord en un agrandissement du cycle pentagonal en cycle hexagonal. Ces résultats ne sont pas pour nous surprendre, car Zelinsky, Michlina et Eventowa (3) ont montré avec quelle facilité les dérivés halogénés du cyclopentylcarbinol (tels que l'iodhydrine (VIII), par exemple) se transforment en dérivés correspondants du cyclohexanol (IX, par exemple). D'ailleurs, Zelinsky et Titz (4) ont préparé par synthèse

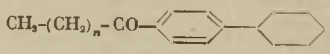
(VIII) (IX)

de Würtz avec le chlorocyclopentane et le chlorure de benzyle un carbure $C_{12}H_{16}$ qui, lui, doit représenter le véritable cyclopentylméthyl-benzène. Les constantes physiques du carbure de Zelinsky diffèrent d'ailleurs notablement de celles du carbure de Huston et Goodemoot, comme le montrent les chiffres suivants :

Carbure de Zelinsky et Titz : $d_4^{18} = 0{,}9345$ $n_{18}^{D} = 1{,}5206$.
Carbure de Huston et Goodemoot : $d_4^{20} = 0{,}9418$ $n_{20}^{D} = 1{,}5245$.
(constantes vérifiées par nous-mêmes.)

Nos résultats peuvent être interprétés de la façon suivante : l'action de Cl_3Al sur le cyclopentylcarbinol conduit au chlorocyclohexane, lequel se condense alors normalement avec le benzène présent au sein du milieu réactionnel (5). Ceci est tout à fait en accord avec l'observation de Nenitzescu et Cantuniari (6) selon laquelle le méthylcyclopentane, chauffé avec du chlorure d'aluminium humide, engendre en partie du cyclohexane.

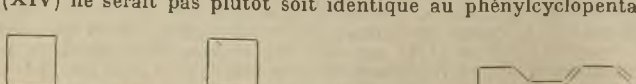
Au cours de ces recherches, nous avons préparé quelques dérivés du cyclohexylbenzène qui, à notre connaissance, n'étaient pas encore connus. Par condensation des chlorures des acides décylique, laurique et stéarique avec (IV), nous avons obtenu, en présence de chlorure d'aluminium, les 3 cétones correspondantes : *n*-décanoyl-4-cyclohexylbenzène (X), lauroyl-4-cyclohexylbenzène (XI) et stéaroyl-4-cyclohexylbenzène (XII). La première de ces cétones constitue une masse presque



(X) $n = 8$
(XI) $n = 10$
(XII) $n = 16$

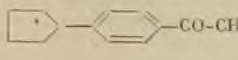
liquide à température ordinaire, mais fournissant une semicarbazone bien cristallisée, les 2 autres cétones sont solides et possèdent un point de fusion également caractéristique. Naturellement, les mêmes corps ont pu être obtenus en partant du carbure en C_{12} de Huston et Goodemoot (épreuve du point de fusion des mélanges).

Devant ces résultats, nous nous sommes demandés si le corps obtenu par Huston et Goodemoot en faisant agir Cl_3Al sur le cyclobutylcarbinol (XIII) en présence de benzène, et auquel ces auteurs ont assigné la structure du cyclobutylméthylbenzène (XIV) ne serait pas plutôt soit identique au phénylcyclopentane (XV),



(XIII) (XIV) (XV)

soit constitué en majeure partie par ce dernier carbure. L'expérience a montré qu'ici encore, il y a eu élargissement de cycle, l'action primaire du chlorure d'aluminium sur le cyclobutylcarbinol à chaud ayant conduit au chlorocyclopentane qui réagirait ensuite normalement sur le benzène. Non seulement les caractéristiques du « cyclobutylméthyl-benzène » de Huston et Goodemoot sont presque identiques à celles du phénylcyclopentane, mais à partir de l'un ou l'autre des 2 carbures, nous avons obtenu le même dérivé acétylé (XVI) caractérisé par le point de fusion de sa semicarbazone.



(XVI)

Les considérations faites sur les relations entre la réfraction moléculaire ou le parachor et la constitution des cyclanylbenzènes, faites par Huston et Goodemoot doivent donc être annulées à la lumière des phénomènes d'élargissement du cycle pentagonal en cycle hexagonal et du cycle tétragonal en cycle pentagonal que nous venons ainsi de décrire.

Partie expérimentale.

Préparation du cyclobutyl- et du cyclopentylcarbinol

Le cyclobutylcarbinol (E_{760} = 142°-143°) a été préparé selon les données de la littérature, en faisant une réduction de Bouveault-Blanc sur le cyclobutylcarbonate d'éthyle. Le cyclopentylcarbinol a été préparé selon les indications de Turkievitch (7) : cet auteur a fait réagir le trioxyméthylène sur le bromure de cyclopentylmagnésium comme l'avait fait Zelisnky (8), mais il a amélioré considérablement le rendement en hydrolysant le formal obtenu accessoirement, par l'acide chlorhydrique. Le cyclopentanol utilisé dans ce travail a été préparé par réduction catalytique de la cyclopentanone avec le nickel Raney sous pression, selon la technique indiquée par l'un de nous (9).

Condensation de ces alcools avec le benzène.

La technique opératoire de Huston et Goodemoot est longue, aussi nous l'avons modifié de la façon suivante : 20 g de cyclopentylcarbinol et 100 cm³ de benzène sont additionnés de 20 g de Cl_3Al; il se produit une vive réaction qui dégage beaucoup de chaleur et d'acide chlorhydrique. On termine la réaction en chauffant au reflux au bain-marie pendant 2 à 3 heures; on laisse refroidir et traite comme d'habitude. A la distillation, on obtient 15 g de *cyclohexylbenzène*, E_{20} = 118°-120°, liquide d'odeur forte, assez agréable et caractéristique. Ce corps est facilement transformé en diphényle par chauffage à 280°-320° avec du sélénium. On obtient ainsi des aiguilles d'odeur carburée F. 71°. Des queues de distillation du cyclohexylbenzène, on isole environ 5 g de *dicyclohexyl-1.4-benzène*, bouillant à 190°-200° sous 20 mm. Ce corps se solidifie aussitôt et, après cristallisation de l'alcool, fond à 101°-102°. Chauffé 24 heures avec 3 mol. 1/2 de sélénium à 320°-350°, il engendre du terphényle, cristallisant du benzène en aiguilles, F. 207°. La même transformation peut être effectuée à l'aide du brome à 160°, selon les indications de von Braun (10) : dans ce cas, les rendements sont beaucoup moins bons en terphényle.

La condensation du cyclobutylcarbinol avec le benzène a été effectuée de façon analogue. Le cyclopentylbenzène obtenu possède les constantes suivantes :

Eb = 215°-217°; d^{15} = 0,9580. Réfraction moléculaire : 47,30, lesquelles sont celles indiquées également dans la littérature.

Identifications supplémentaires des hydrocarbures préparés.

1° n-*Décanoyl-4-cyclohexylbenzène.* — La réaction de Friedel-Crafts entre le cyclohexylbenzène et le chlorure de l'acide caprique s'opère comme d'ordinaire, à froid, et au sein du sulfure de carbone. Le produit obtenu (Rt : 60 0/0) distille à 260° sous 20 mm et se présente sous forme d'une graisse incolore, fondant à la température ordinaire, peu soluble dans l'alcool, très soluble dans le benzène.

Trouvé C 84,20 H 10,52 Calculé C 84,07 H 10,82.

Cette cétone fournit une semicarbazone caractéristique, cristallisant de l'alcool sous forme de belles aiguilles soyeuses incolores, onctueuses, très solubles dans le benzène, peu solubles dans l'alcool à froid. F. 109°.

Trouvé N 11,5 Calculé N 11,3.

2° *Lauroyl-4-cyclohexylbenzène.* — Ce corps, obtenu avec des rendements plus élevés que dans le cas précédent, distille à 282°-283° sous 20 mm. Après recristallisation dans l'alcool (peu soluble), on obtient de longues aiguilles soyeuses, onctueuses au toucher, très solubles dans le benzène et fondant à 54°. Nous n'avons pu obtenir de semicarbazone cristallisée avec cette cétone.

Trouvé C 84,4 H 11,32 Calculé C 84,2 H 11,11

3° *Stéaroyl-4-cyclohexylbenzène.* — Ce corps, obtenu avec de mauvais rendements, cristallise de l'alcool (très peu soluble) sous forme de fines aiguilles soyeuses, incolores, fondant à 56°-58° (après recristallisation dans l'acétone).

Trouvé C 84,65 H 12,0 Calculé C 84,50 H 11,7.

4° *Acétyl-4-cyclopentylbenzène* (11). — A été obtenu selon les données de la littérature. C'est une substance liquide, mais fournissant une semicarbazone bien cristallisée fondant à 212°.

(1) *J. Amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 2432. — (2) BUU HOÏ et P. CAGNIANT, *Bull. Soc. chim.* [5], 1944, **11**, 127. — (3) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1933, **66**, 1422. — (4) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1931, **64**, 187. — (5) Voir par exemple : KURSANOFF, *Liebig's Annalen*, 1901, **318**, 309. — (6) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1933, **66**, 1097. — (7) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1060. — (8) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1908, **41**, 2629. — (9) L. PALFRAY, *Bull. soc. Chim.* [5], 1941, **8**, 430. — (10) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1927, **60**, 1180. — (11) VON BRAUN et KUHN, *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1927, **60**, 2557.

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

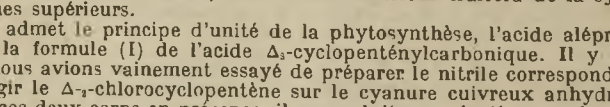
N° 136 bis. — Synthèse des acides (d + l)-aléprolique et iso-aléprolique à partir du cyclopentadiène; par MM. BUU-HOÏ et Paul CAGNIANT (8.5.45).

Dans le présent travail, les auteurs décrivent la synthèse totale de l'acide aléprolique racémique (Δ_3-cyclopenténylcarbonique) par application de la méthode de Barbier-Locquin et Wieland à l'acide Δ_3-cyclopenténylacétique préparé à partir du cyclopentadiène. La synthèse directe à partir du Δ_3-chlorocyclopentène n'a pu être réalisée, car le nitrile Δ_3-cyclopenténylcarbonique ne peut être saponifié par les alcalis sans subir en même temps la transposition allylique.

Des recherches récentes d'Irving Cole et de Cardoso (1) ont montré que dans l'huile de chaulmoogra (Hydnocarpus wightiana, Flacourtiacées), les acides hydnocarpique et chaulmoogrique bien connus sont accompagnés de très faibles quantités de plusieurs homologues inférieurs à nombre d'atomes de carbone pair. Ont été ainsi obtenus à l'état pur : l'acide aléprique $C_{14}H_{24}O_2$ et l'acide aléprylique $C_{12}H_{20}O_2$. Deux autres acides ont été décelés, mais n'ont pu être isolés à l'état de pureté : ce sont les acides aléprestique $C_{10}H_{16}O_2$ (obtenu à l'état de 70,5 0/0 de pureté sous forme d'ester éthylique) et aléprolique $C_8H_{12}O_2$ (obtenu à l'état de 42 0/0 de pureté, également sous forme d'ester) (2). Étant donné que ces acides ne sont contenus qu'à l'état de traces dans les drogues naturelles (par fractionnement de 200 litres d'esters éthyliques des acides totaux, Cole et Cardoso n'ont pu retirer que des quantités de l'ordre du cm³ de chacun des esters nouveaux), il nous a semblé intéressant de préparer ces corps par synthèse afin d'en examiner les propriétés physiologiques (la toxicité de pareils acides non saturés doit être très élevée; c'est ce que nous avons constaté effectivement).

Dans le présent mémoire, nous ne nous occuperons que de l'acide aléprolique, le plus difficilement accessible; un mémoire ultérieur traitera de la synthèse des homologues supérieurs.

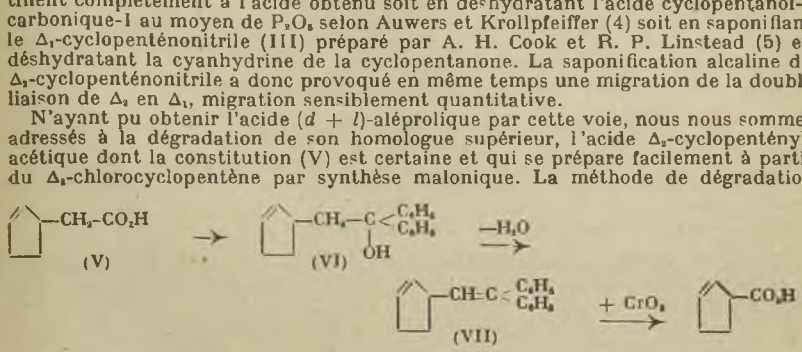
Si l'on admet le principe d'unité de la phytosynthèse, l'acide aléprolique doit posséder la formule (I) de l'acide Δ_3-cyclopenténylcarbonique. Il y a quelques années, nous avions vainement essayé de préparer le nitrile correspondant (II) en faisant agir le Δ_3-chlorocyclopentène sur le cyanure cuivreux anhydre. Lorsque l'on met ces deux corps en présence, il se produit une réaction extrêmement vive, mais qui ne conduit pas au nitrile cherché. Depuis ce temps, le corps (II) a pu être



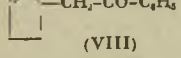
préparé d'une manière très élégante par MM. David, Dupont et Paquot (3) en faisant réagir le Δ_3-chlorocyclopentène sur le cyanure de potassium en milieu hydroalcoolique. La constitution du produit obtenu correspond bien à la formule II, car les propriétés physiques du nouveau corps sont très différentes de celles du nitrile Δ_3-cyclopenténique (III). Par saponification alcaline de ce nitrile, les savants

ont abouti à un acide F. 118° auquel ils ont assigné la formule (I). En étudiant ce corps, nous nous sommes aperçus qu'il répondait plutôt à la structure (IV) de l'acide Δ_1-cyclopenténylcarbonique isomère (acide « iso-aléprolique » selon la nomenclature adoptée pour les isomères connus des acides hydnocarpique et chaulmoogrique). En effet, il est indédoublable par les alcaloïdes et ses propriétés l'identifient complètement à l'acide obtenu soit en déshydratant l'acide cyclopentanol-1 carbonique-1 au moyen de P_2O_5 selon Auwers et Krollpfeiffer (4) soit en saponiflant le Δ_1-cyclopenténonitrile (III) préparé par A. H. Cook et R. P. Linstead (5) en déshydratant la cyanhydrine de la cyclopentanone. La saponification alcaline du Δ_1-cyclopenténonitrile a donc provoqué en même temps une migration de la double liaison de Δ_2 en Δ_1, migration sensiblement quantitative.

N'ayant pu obtenir l'acide ($d + l$)-aléprolique par cette voie, nous nous sommes adressés à la dégradation de son homologue supérieur, l'acide Δ_2-cyclopenténylacétique dont la constitution (V) est certaine et qui se prépare facilement à partir du Δ_1-chlorocyclopentène par synthèse malonique. La méthode de dégradation



employée est celle de Barbier-Locquin-Wieland, que S. Skraup et Schwamberger (6) ont pu appliquer à l'acide oléique, et l'un de nous (7) aux acides hydnocarpique et chaulmoogrique. Le Δ_2-cyclopenténylacétate d'éthyle a été condensé avec le bromure de phénylmagnésium en diphényl-1.1-Δ_2-cyclopenténylméthyl-2-carbinol (VI), lequel est deshydraté en diphényl-1.1-Δ_2-cyclopentényl-2 éthylène (VII). Ce dernier carbure, oxydé avec beaucoup de ménagements par l'acide chromique en milieu acétique, fournit l'acide ($d + l$)-aléprolique cherché. Alors que cette méthode de dégradation donne de bons rendements avec les acides de hauts poids moléculaires, elle marche très mal dans le cas présent. En effet, le carbure (VII) est très altérable (à la différence de ses homologues supérieurs) et n'est obtenu à partir de (VI) qu'avec de mauvais rendements. Remarquons que l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'ester éthylique de (V) a fourni de petites quantités de Δ_2-cyclopenténylméthyl-phényl-cétone (VIII) que nous avons pu isoler. L'acide



aléprolique, à la différence de son isomère (IV) n'est pas cristallisé, et donne une amide fondant beaucoup plus bas que celle correspondant à (IV). C'est là un fait qui semble assez général en série cyclénique : l'isomère Δ_1 fondant plus bas que le dérivé Δ_1 (8).

Notons pour terminer que nos tentatives pour saponifier le nitrile Δ_2-cyclopenténique (II) à l'aide des acides minéraux n'ont abouti qu'à la résinification du produit.

Partie expérimentale.

1° *Préparation du Δ_2-cyclopenténonitrile* (II). — Le Δ_2-chlorocyclopentène utilisé a été purifié par rectification sous vide : en ne recueillant qu'un produit distillant dans un intervalle de 5°, on évite des dérivés polychlorés passant plus haut. Nous avons fait 2 essais de condensation avec le cyanure de potassium :

1° 50 g de chlorocyclopentène dissous dans 50 cm³ d'alcool à 95° sont ajoutés à une solution de 100 g de CNK dans 200 cm³ d'eau. Il se produit un léger échauffement; on agite vivement pendant 2 heures, dilue avec 100 cm³ d'eau, épuise à l'éther, lave la solution éthérée, la sèche, chasse le solvant et distille. On obtient, après 5 g de têtes ($E_{15} < 45°$), 35 g de nitrile $E_{15} = 50°$;

2° Une opération analogue a été effectuée en prenant 50 g de chlorocyclopentène et 50 cm³ d'acétone (au lieu d'alcool). Le rendement est encore meilleur que précédemment (38 g de nitrile).

2° *Saponification de* (II) *par les alcalis* (8). — La saponification alcaline s'effectue comme d'ordinaire par la potasse alcoolique (48 heures de reflux). L'acide obtenu distille à 210°-215°, sous 15 mm et fond à 120°-121° après plusieurs cristallisations dans l'éther de pétrole. Le point de fusion n'est pas déprimé par le mélange avec un échantillon d'acide (IV) préparé à partir de la cyanhydrine de la cyclopentanone selon Cook et Linstead. *Le chlorure d'acide C_6H_7OCl* correspond a été préparé en

faisant bouillir quelques minutes une solution de l'acide dans son volume de $SOCl_2$. C'est un liquide incolore, d'odeur piquante, distillant vers 70°-72° sous 12 mm.

C_6H_7OCl (130,5) Trouvé Cl 27,4 Calculé Cl 27,2.

La Δ_1-*cyclopentènamide*, obtenue en versant ce chlorure dans l'ammoniaque concentrée froide, cristallise de l'eau (peu soluble) sous forme de fines aiguilles soyeuses assemblées en belles paillettes incolores très solubles dans l'alcool. Le point de fusion est de 210°, mais déjà, vers 150°, l'amide commence à se sublimer abondamment. Saponifié, régénère l'acide (IV).

C_6H_9ON (111) Trouvé N 12,4 Calculé N 12,6 (Kjeldahl).

3° *Dégradation de l'acide* Δ_2-*cyclopentènylacétique* (V). — La synthèse malonique avec le chlorocyclopentène a été effectuée dans le xylène. L'acide (V) obtenu, traité par $SOCl_2$ comme précédemment, a fourni un *chlorure d'acide* C_7H_9OCl sous forme d'un liquide incolore, fluide, d'odeur pénétrante désagréable, distillant à 87° sous 28 mm.

C_7H_9OCl (144,5) Trouvé Cl 24,8 Calculé Cl 24,5.

La Δ_2-*cyclopentènylacétamide* constitue des paillettes brillantes, légères, ressemblant à des écailles de nitrate d'argent, peu solubles dans l'eau et fondant à 133°. Très sublimable.

$C_7H_{11}ON$ (125) Trouvé N 11,3 Calculé N 11,2.

La bis-(Δ_2-*cyclopentènylacétyl-*)*p-phénylènediamine* a été obtenue aisément en traitant le chlorure d'acide par la *p*-phénylènediamine en présence de pyridine. Elle cristallise de l'alcool isoamylique (très soluble à chaud, peu à froid) sous forme de fines aiguilles soyeuses, brillantes, très peu solubles dans l'alcool ordinaire. et fondant à 248°.

$C_{20}H_{24}O_2N_2$ (324) Trouvé N 8,8 Calculé N 8,6.

Nous avons préparé de même, à partir de la naphtylènediamine-1.5, *la bis-*(Δ_2-*cyclopentènylacétyl*)-*naphtylène-diamine-1.5*, substance cristallisant de l'alcool amylique (très peu soluble) sous forme de fines aiguilles incolores, fort peu solubles dans l'alcool ordinaire, le benzène, etc. Le point de fusion instantané est de 298°; chauffées progressivement, elles se décomposent au-dessus de 290° environ.

$C_{24}H_{26}O_2N_2$ (374) Trouvé N 7,6 Calculé N 7,4.

Les deux dérivés ci-dessus, en raison de leur point de fusion élevé et de leur aptitude à la cristallisation, sont particulièrement à recommander pour l'identification de l'acide Δ_2-cyclopenténylacétique.

Le carbinol (*VI*) est obtenu en ajoutant goutte à goutte (réaction vive!) une molécule de Δ_2-cyclopenténylacétate d'éthyle (E_{19} = 90°) diluée de son volume d'éther à une solution éthérée de 3 molécules de bromure de phénylmagnésium. L'addition terminée, on chauffe quelques minutes au reflux, décompose après refroidissement et traite comme d'habitude. Le carbinol obtenu est une huile presque incolore, assez fluide, qui perd de l'eau par distillation sous la pression ordinaire, en se résinifiant en partie. Le produit ainsi déshydraté est redistillé sous vide : on obtient *le carbure* (*VII*) sous la forme d'une huile faiblement ambrée, fluide, d'odeur aromatique, altérable à l'air avec verdissement, et distillant vers 200° sous 20 mm. Le rendement est seulement de 40 0/0 environ.

$C_{19}H_{18}$ (246) Trouvé C 92,4 H 7,7 Calculé C 92,6 H 7,3.

L'oxydation de (VII) se fait de la façon suivante : on dissout 22 g de ce corps dans 250 cm³ d'acide acétique glacial, et, tout en remuant vigoureusement et refroidissant par de l'eau glacée, on ajoute goutte à goutte une solution de 20 g de CrO_3 dans l'acide acétique à 80 0/0. La réaction est exothermique; après l'addition on continue l'agitation pendant un quart d'heure, chasse une partie de l'acide acétique (100 cm³ environ), dilue le résidu avec de l'eau sulfurique, et extrait 6 à 8 fois par du benzène. Les liqueurs benzéniques sont lavées à l'eau et épuisées 3 fois par un excès de potasse aqueuse à 10 0/0. Les solutions alcalines sont acidifiées par ClH normal, et les acides libérés sont recueillis dans l'éther. Le traitement habituel donne 3 à 4 g d'*acide* (*d* + *l*)-*aléprolique* sous forme d'une huile faiblement jaunâtre distillant vers 215°-220° sous la pression atmosphérique et douée d'une odeur piquante à chaud et désagréable d'acide gras. Il n'a pas été possible de solidifier cet acide, même après rectification (rendement : 2 g).

$C_6H_8O_2$ (112) Trouvé C 64,20 H 7,36 Calculé C 64,30 H 7,14.

Il est à noter que l'odeur désagréable de cet acide se retrouve de façon assez perceptible dans les huiles de chaulmoogra rançies ou abandonnées à l'air. L'amide

(impure) fond déjà vers 122°. Cet acide, ainsi que son homologue supérieur (V), constitue un poison paralysant du système nerveux central.

4° *Saponification acide de (II).* — 5 g de nitrile (II), traités par 25 cm³ d'acide chlorhydrique concentré à chaud, engendrent une résine noire au bout de quelques minutes. Cette résine possède bien l'odeur de l'acide aléprolique, sans qu'il nous ait été possible d'en extraire la moindre trace de ce dernier corps.

5° *Δ_2-cyclopentènylméthyl-phényl-cétone (VIII).* — Se forme dans l'action d'une molécule de bromure de phénylmagnésium sur une molécule de Δ_2-cyclopentényl-acétate d'éthyle. C'est un liquide incolore, fluide, d'odeur aromatique forte, distillant à 155° sous 20 mm., assez instable à l'air et à la lumière (épaississement).

$C_{13}H_{14}O$ (186) Trouvé C 83,50 H 7,53 Calculé C 83,8 H 7,60.

(1) J. *Amer. chem. soc.*, 1939, **61**, 2349. — (2) Ces pourcentages ont été calculés par extrapolation de la courbe du pouvoir rotatoire en fonction de la masse moléculaire. Ils doivent donc être tout à fait approximatifs. — (3) *Bull. soc. chim.* [5], 1944, **11**, 561. — (4) *Ber. deutsch. chem. Ges.*, 1915, **48**, 1394. — (5) *J. chem. Soc.*, 1934, p. 956; avant ces auteurs, l'acide (IV) avait été préparé par Haworth et Perkin, *Wislicenuset Gartner, Dieckmann*, Beilstein, IVe édit., t. 9, p. 41), puis par Guha Sircar, *J. Chem. soc.*, 1927, p. 1252 et enfin par Ebrion, *C. R. Acad. Sc.*, 1930, **190**, 1512. — (6) *Liebig's Annalen*, 1928, **462**, 152. — (7) *Annales de chimie*, 1944, **19**, 446. — (8) Voir par exemple la différence entre les acides Δ_1 et Δ_2-tétrahydrobenzoïques. Beilstein, 4e édit., t. 9, p. 41 et 42). — (9) La transposition est analogue à celle que Willstätter, *Liebig's Annalen*, t. **317**, p. 237, observa dans la saponification de l'amide Δ_2-cycloheptényl-carbonique, qui fournit l'acide Δ_1-cycloheptènylcarbonique.

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

N° 137. — Photométrie dans l'effet Raman. — Application à l'analyse quantitative; par M. Ph. TRAYNARD (14.5.45).

On montre, par l'étude de plusieurs mélanges de corps organiques, que le flux diffusé par une molécule d'un corps déterminé sur une longueur d'onde donnée n'est pas une constante de ce corps, mais dépend de la nature et de la quantité du diluant.

On décèlerait ainsi, photométriquement, les associations moléculaires.

Dans une communication précédente j'ai montré, à l'aide de quels artifices, on pouvait effectuer des mesures photométriques sur des raies de spectre Raman en se mettant à l'abri des inconvénients présentés par le fond continu.

J'ai montré que le flux lumineux diffusé était, pour des mélanges de carbures, sensiblement proportionnel au nombre de molécules diffusantes.

J'ai reconnu, par la suite, que l'étude de certaines erreurs que j'avais qualifiées de systématiques au début de mon travail, devait être d'un grand intérêt pour la connaissance des mélanges de liquides organiques. En effet, je me suis aperçu, en faisant une étude plus systématique de ces mélanges, que ces erreurs n'étaient pas du tout dues à des fautes expérimentales mais bien aux actions que les deux liquides sont susceptibles d'avoir l'un sur l'autre.

J'ai donc étudié photométriquement le comportement d'une raie déterminée du corps en expérience pendant que sa dilution dans un liquide étranger augmente. Pour représenter les expériences j'ai calculé le flux émis par une molécule du corps en expérience sur la raie étudiée.

Il est évident que, si les deux liquides sont sans action l'un sur l'autre, ce flux ne doit pas varier et doit rester égal à ce qu'il est lorsque la molécule ne se trouve qu'en présence de molécules volumétrique, c'est-à-dire à ce qu'il est pour le corps pur. J'ai fixé arbitrairement ce flux à 100. Si, au contraire, la molécule étudiée ne reste pas identique à elle-même nous allons voir que ce flux varie et quelquefois assez notablement.

Précautions expérimentales.

Comme toutes les fois où l'on fait de la photométrie photographique il faut prendre un assez grand nombre de précautions pour être certain d'avoir des mesures cohérentes. J'ai déjà exposé la théorie des mesures photométriques que j'ai été amenée à faire. J'y ajoute aujourd'hui quelques précautions d'ordre pratique.

Une mesure prise isolément ne peut jamais présenter un caractère d'absolue certitude. En effet, surtout actuellement, les plaques sont assez grossières présentent souvent des trous ou des points noirs. Leur voile général est assez intense. On ne peut donc jamais être certain de la rectitude parfaite d'une mesure particulière. Au contraire, une série de mesures doit se traduire sur un graphique où l'on portera les flux diffusés par une molécule par une courbe continue. D'où la

nécessité de faire des pointés assez rapprochés, par exemple tous les 10 0/0. Comme une seule plaque ne peut contenir les 8 ou 9 spectres nécessaires à l'étude complète d'un mélange on est obligé de répartir cette étude sur 3 ou 4 plaques différentes. Il est alors indiqué de répartir les différents mélanges dans l'ordre suivant sur chacune des plaques :

Plaque 1	90	70	50	30	70
Plaque 2		80	60	40	20

La troisième plaque servira à vérifier par des points intermédiaires les points douteux des deux premières.

Moyennant ces précautions la courbe obtenue présentera des gages suffisants pour que l'on puisse lui attacher un caractère de certitude.

Etude d'un mélange binaire idéal.

Un mélange binaire idéal se caractérise par le fait que les molécules des deux corps en présence sont juxtaposés sans qu'aucune interaction ne se manifeste entre elles.

Sont réputés pour rentrer dans cette classe : les hydrocarbures gras et benzéniques.

Les molécules restant sous une forme invariable, le flux diffusé par une molécule doit rester constant quelle que soit la concentration. La courbe flux φ, concentration moléculaire f, est une droite horizontale.

Nous n'avons pu constater ce cas que dans un seul mélange : celui d'isomères optiques en l'occurence les deux pinènes droits et gauches.

Ceci vient corroborer les travaux précédemment exécutés pour prouver qu'il n'y a pas de racémiques à l'état liquide (1).

Mélange de deux substances semblables. — J'ai étudié le mélange benzène-cyclohexane dont je pensais qu'il se rapprochait beaucoup de l'idéalité. Cependant j'ai constaté une légère anomalie (fig. 1).

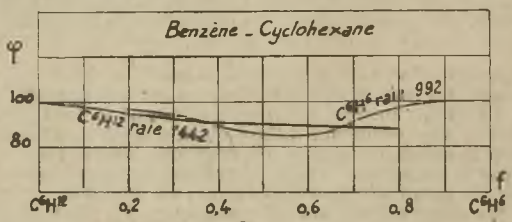


Fig. 1

Cyclohexane. — La raie étudiée est la raie 1442.

Le flux émis sur cette raie décroît linéairement au fur et à mesure que la concentration en cyclohexane diminue et passe de 100 pour $f = 0$ à 88 pour $f = 0,8$.

Benzène. — J'ai étudié la raie 992.

Le flux émis passe par un minimum $\varphi = 86$ pour $f = 0,5$ environ; il se relève jusqu'à 95 pour $f = 0,2$.

Par ailleurs, l'écart à l'idéalité reste faible mais on constate déjà l'apparition d'un azéotrope justement pour $f = 50$ environ. Cependant il semble qu'il y ait un autre phénomène qu'une simple interaction entre les molécules de benzène et de cyclohexane. En effet, les deux courbes ne sont pas du tout identiques. Celle du cyclohexane décroît constamment alors que celle du benzène se relève. La molécule de benzène est donc le siège d'un phénomène auquel la molécule de yclohexane paraît ne prendre aucune part. C'est, au fond, ce qui se passe pour le mélange suivant mais, dans ce cas, l'anomalie est bien connue.

Mélanges où un composant favorise l'association de l'autre composant.

Mélange benzène-tétrachlorure de carbone (fig. 2). — Ce mélange commence à être sensiblement anormal. On a pu isoler à basse température une combinaison moléculaire C_6H_6–CCl_4 (2). A température plus élevée, la combinaison se détruit mais Dolezalek (3) a pu expliquer les anomalies de la pression partielle en supposant qu'il y avait dimérisation de la molécule de tétrachlorure.

Si son hypothèse est exacte nous devons nous attendre à trouver un flux diffusé,

constant pour la molécule de benzène et au contraire variable pour la molécule de tétrachlorure.

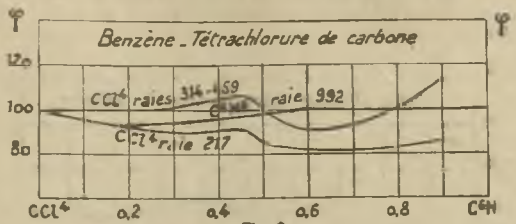


Fig. 2

Benzène. — J'ai étudié la raie 992 du benzène.

On constate une décroissance régulière mais lente du flux diffusé sur cette raie, à partir de $f = 0,5$ environ.

Il est remarquable que le flux soit constant entre $f = 1$ et $f = 0,5$.

A partir de 0,5 il y a une légère décroissance : à $f = 0,2$ on a encore $\varphi = 92$.

Il semble donc bien que le benzène reste dans son état initial au moins tant que la proportion de tétrachlorure n'est pas trop importante.

Tétrachlorure. — J'ai étudié les trois raies 217, 314, 459, qui sont toutes les trois très intenses.

Les deux raies 459 et 314 présentent sensiblement le même comportement. Le flux émis reste constant entre $f = 0$ et $f = 0,3$ puis croît légèrement et atteint son maximum, $\varphi = 105$, vers $f = 0,45$ décroît, passe par un minimum, $\varphi = 90$, vers $f = 0,6$ et recroît pour atteindre 120 à $f = 0,9$.

Remarquons que les mesures faites à $f = 0,9$ ne signifient plus grand'chose. Cependant il semble bien qu'il y ait une croissance assez marquée pour les grandes dilutions.

La raie 217 présente grossièrement le même aspect mais la courbe est constamment décroissante, avec une légère baisse vers $f = 0,4$. On atteint $\varphi = 80$ pour $f = 0,8$.

Nous avons donc bien là le phénomène prévu. Le tétrachlorure de carbone subit une transformation, caractérisée par une variation de son pouvoir unissif, dans laquelle le benzène ne joue aucun rôle.

En plus, nous voyons là un nouveau phénomène : deux raies peuvent avoir un comportement différent et être plus ou moins affectées par les réactions internes des liquides. Il est évident que la raie 217 est beaucoup plus perturbée par la dilution que les raies 314 et 459.

J'ai ensuite examiné des mélanges d'alcool et de diverses substances.

Comme alcool j'ai choisi l'alcool allylique et j'ai suivi dans cet alcool la raie de double liaison 1645 qui présente l'avantage d'être nette, intense et très dégagée.

Mélange d'alcool allylique et d'alcool propylique (fig. 3). — Le mélange ne se comporte pas comme un mélange normal mais il est remarquable que le plus diffusé conserve la valeur 90 entre $f = 0,3$ et $= 0.9$ avec une baisse marquée mais très localisée ($\varphi = 80$) pour $f = 0,5$.

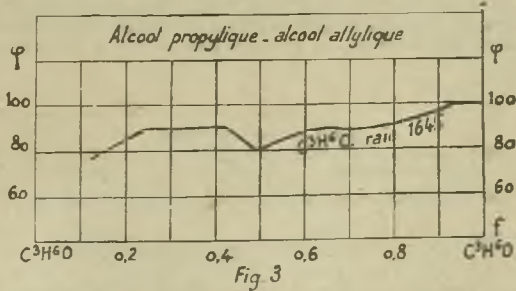


Fig. 3

Ceci semble indiquer la formation d'une molécule double (alcool allylique) (alcool propylique).

Mélange d'alcool allylique et de tétrachlorure de carbone (fig. 4). — La courbe présente un minimum $\varphi = 90$ pour $f = 0,8$, ce qui correspond à la combinaison

possible $[C_3H_6O]_4CCl_4$. Le flux reprend ensuite la valeur 100 entre $f = 0,65$ et $f = 0,35$ puis monte brusquement jusqu'à $\varphi = 130$ pour $f = 0,20$. Mais, là encore, par suite de la différence du poids moléculaire et de la faible quantité d'alcool présente, le pointé est incertain.

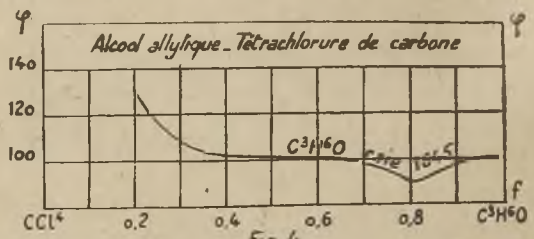


Fig. 4

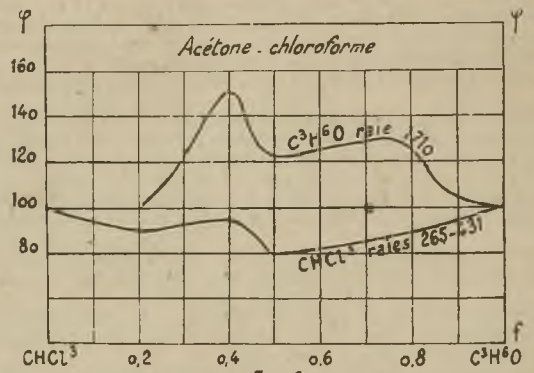


Fig. 6

Mélange d'alcool allylique et d'eau (fig. 5). — On sait que dans ce cas il y a association caractérisée (je l'ai d'ailleurs vérifié par cryométrie dans le benzène). L'analyse photométrique nous redonne bien le même résultat.

On a en effet un minimum très net du pouvoir unissif à $f = 0,5$ avec $\varphi = 80$, ce qui correspond à la combinaison (alcool allylique) (eau). On comprend moins pourquoi la courbe se relève aux grandes dilutions et atteint $\varphi = 110$ pour $f = 0,1$.

Il semble donc que l'analyse photométrique permette de suivre les associations moléculaires. L'exemple suivant permet de s'en rendre encore mieux compte.

Mélange acétone-chloroforme (fig. 6). — C'est un mélange nettement anormal. Les propriétés de sa pression de vapeur ont été expliquées par Dolezalek en admettant la formation de la combinaison (acétone) (chloroforme). En tous cas il y a nettement réaction lorsqu'on fait le mélange puisqu'il y a un très net abaissement de température.

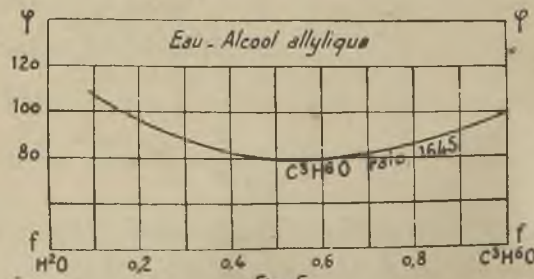


Fig. 5

Acétone. — J'ai étudié la raie 1715.

On est frappé de l'anomalie considérable constatée (φ maximum 150).

On trouve trois maxima : $f = 0,4$, $f = 0,5$, $f = 0,75$.

Chloroforme. — L'étude de deux raies (265 et 361) conduit aux deux mêmes courbes. Les anomalies sont bien moins considérables, mais existent tout de même.

Nous retrouvons deux des sommets observés tout à l'heure à $f = 0,4$ et $f = 0,5$.

On peut donc dire que, pour ces deux concentrations au moins, il y a association entre l'acétone et le chloroforme.

Le sommet de la courbe de l'acétone à $f = 0,75$ qui ne se retrouve nullement dans le chloroforme pourrait s'expliquer comme précédemment par une polymérisation de l'acétone à laquelle le chloroforme n'aurait aucune part.

Le sommet de la courbe du chloroforme à $f = 0,2$ n'a pas pu être confronté avec la courbe de l'acétone puisque celle-ci n'a pas pu être continuée suffisamment loin pour la mettre en évidence.

Nous retrouvons donc, comme Dolezalek, une anomalie à $f = 0,5$ qui, selon cet auteur, correspondrait à la combinaison (acétone) (chloroforme). Nous en trouvons une autre à $f = 40$. Or, si l'on examine les autres propriétés physiques du mélange on constate que la température d'ébullition (5) et la chaleur du mélange (6) passent toutes deux par un maximum pour $f = 0,4$.

Conclusions. — De cette étude, nous pouvons déduire que l'analyse photométrique des spectres Raman nous donne un moyen de déceler les associations moléculaires. Appliquée à divers exemples, cette méthode donne des résultats cohérents, souvent recoupés par des travaux antérieurs. Est-ce à dire cependant que la méthode ne peut pas être utilisée pour des travaux d'analyse quantitative?

Pour répondre à la question il faut examiner comment les résultats sont obtenus.

J'ai déjà exposé comment, pour trouver la composition d'un mélange, on compare le flux φ diffusé par les n molécules du corps A du mélange contenu dans le tube au flux Φ diffusé par les N molécules de A contenus dans le même tube > et ce pour des temps de pose égaux.

Ce que l'on mesure c'est $\frac{n}{N} = \frac{\varphi}{\Phi} = f$.

Soit φ_0 le plus diffusé par une seule molécule.

On aura donc $\Phi = \varphi_0 N$ et de même $\varphi = \varphi_0 n$.

L'erreur sur φ entraîne une erreur sur φ_0.

$$d\varphi = n\, d\varphi_0$$

Or on a :

$$\frac{df}{f} = \frac{d\varphi}{\varphi} = \frac{d\varphi_0}{n\varphi_0} = \frac{d\varphi_0}{\varphi_0}$$

et

$$df = f\,\frac{d\varphi_0}{\varphi_0}$$

Supposons un flux de 90 pour $f = 0,5$, soit $d\varphi_0 = 10$.

$$df = 0,5\,\frac{10}{100} = 0,05 = 5\ 0/0$$

valeur qui, dans bien des cas, est encore acceptable.

(1) Dupont, *Ann. ch.*, 1924, p. 228. — (2) Baud, *C. R.*, t. **157**, p. 849. — (3) Dolezalek, *Z. phys. ch.*, t. **64**, p. 727. — (4) Dolesalek, *loc. cit.* — (5) Rosanoff et Easly, *J. A. C. S.* 1909, **31**, 953. — (6) Tsakalotos et Guye, *J. Ch. phys.*, 1910, **8**, 430.

(Laboratoire de Chimie
de l'École Normale Supérieure.)

N° 138. — Éphédrines et isoéphédrines ;

par M. E. FOURNEAU et Mlle GERMAINE BENOIT (14.5.45).

La question des diastéréoisomères de l'éphédrine C_6H_5-CHOH-CH($NHCH_3$)CH_3 et de l'isoéphédrine C_6H_5-CH(NH-CH_3)CHOH-CH_3 a donné lieu à de nombreux travaux qui n'ont pas encore permis de résoudre le problème de leur structure spatiale et de prévoir les conditions de leur formation à partir des oxydes de phénylpropylène diastéréoisomères. Le premier essai de synthèse de l'éphédrine qui a été effectué par l'un de nous, en (1904) (1), en traitant par la méthylamine soit le phényl-1 iodo-2 propanol, soit l'époxyde correspondant, a conduit à une base

qui a été identifiée plus tard avec celle préparée par Emde (2) en réduisant la méthylaminobenzylméthylcétone; c'est donc une isoéphédrine. Cependant les résultats publiés dans la littérature sur cette isoéphédrine sont assez contradictoires et de plus, jusqu'ici, on n'a encore décrit que trois seulement des quatre diastéréoisomères théoriquement possibles (*).

D'autre part, l'action de la méthylamine sur le phényl-1 époxy-1.2 propane (oxyde de phénylpropylène) ne fournit pas exclusivement l'isoéphédrine puisque dans notre laboratoire Y. Dunant a trouvé dans les produits de la réaction non seulement cette base mais aussi de la pseudoéphédrine (travail inédit).

Il y avait donc lieu de reprendre l'étude de cette réaction afin de rechercher si, à côté des bases isolées jusqu'ici : isophédrine et pseudoéphédrine, il ne se forme pas également leurs diastéréoisomères, l'éphédrine et la pseudoisoéphédrine.

Nous avons tout d'abord effectué nos recherches avec l'oxyde de phénylpropylène que l'on obtient par l'oxydation perbenzoïque du phénylpropylène (5) provenant lui-même de la déshydratation catalytique du phényl-1 propanol-1 et nous avons constaté que cet époxyde est un mélange de deux isomères *cis* et *trans* qu'on ne parvient pas à séparer par distillation mais que l'action de la méthylamine permet de mettre en évidence : l'un d'eux, probablement le *trans* (**) étant nettement prépondérant. On conçoit en effet, que l'oxygène époxydique de chacun de ces isomères puisse s'ouvrir de deux manières par la méthylamine : soit près du méthyle, soit près du phényle. Au premier mode de rupture correspondent l'éphédrine et la pseudoéphédrine; au second, l'isoéphédrine et la pseudoisoéphédrine. Nous sommes précisément parvenus à montrer que l'on obtient simultanément au moins trois bases sur les quatre possibles, en proportion, il est vrai, très différentes; l'isoéphédrine domine nettement et on peut en évaluer la quantité à environ 65 0/0 du total. Viennent ensuite l'éphédrine, puis la pseudoéphédrine. Quant à l'isopseudoéphédrine, si elle se fait, c'est en si petite quantité que nous ne pouvons affirmer qu'elle se trouve dans ce mélange.

On peut donc formuler d'une manière certaine les deux conclusions suivantes :

1° Celui des époxydes donnant à la fois l'isoéphédrine et l'éphédrine forme la majeure partie du mélange;

2° Chacun des deux époxydes *cis* et *trans* s'ouvre d'une manière différente sous l'action de la méthylamine, l'un plus aisément vers le phényle puisque l'isoéphédrine est la base la plus abondante, l'autre au contraire presque, sinon exclusivement, vers le méthyle.

Quant à savoir quel est l'époxyde *cis* et quel est l'époxyde *trans*, nous ne pouvons pas encore le décider, pas plus qu'on ne sait si l'éphédrine est *cis* ou *trans*. Aussi ne peut-on que faire des suppositions, comme nous l'avons fait plus haut (note 2). Toutefois, nous allons voir qu'on peut essayer de résoudre la question, en recourant aux époxydes purs qu'on peut obtenir à partir de l'éphédrine et de la pseudoéphédrine, puis en les transformant suivant la technique donnée par Rabe (7) en hydrates d'ammonium quaternaire que finalement on distille.

L'éphédrine gauche a été ainsi transformée en méthyléphédrine dont l'iodométhylate donne avec HOAg l'hydrate d'ammonium quaternaire; la distillation de ce dernier a fourni un époxyde (Eb_{16} = 112°-115°) qui est dextrogyre $[\alpha]_D^0 = +73°$ comme l'avait déjà signalé Rabe (7) ($[\alpha]^{16} = +65°,84$ E = 204°). Par chauffage de cet époxyde avec la méthylamine en solution benzénique on obtient une base (Eb_{15} = 135°-136°) qu'on transforme en chlorhydrate; par cristallisation en milieux aqueux, on sépare le chlorhydrate d'éphédrine gauche et, comme produit prédominant, un sel dextrogyre qui est le chlorhydrate d'isoéphédrine droit que nous avions vainement essayé d'obtenir par dédoublement du racémique. La rupture de l'oxygène époxydique s'est donc produite en majeure partie du côté phényle.

De même l'oxyde de phénylpropylène lévogyre que nous avons préparé à partir de l'éphédrine droite nous a donné à côté de cette dernière base, l'isoéphédrine gauche qui est prépondérante. Il y a donc eu également rupture prédominante du côté du phényl. Enfin, la même opération, effectuée sur la pseudoéphédrine racémique, a conduit exclusivement à la pseudoéphédrine, c'est-à-dire qu'il y a

(*) E. Fourneau (1) donne les constantes suivantes : la base bout à 155°-156° sous 31 mm et fond à 60°; le chlorhydrate fond à 178°. E. Fourneau et J. Puyal (3) : F. 60°, chlorhydrate F. 178°-180°; après recristallisation : F. 190°. E. Fourneau et C. Torrès (4) F. 60°; chlorhydrate F. 190°. Emde et Runne (2) décrivent la base comme un liquide huileux et le chlorhydrate comme fondant à 191°-193°. S'il y a identité pour le point de fusion des bases, celui des chlorhydrates présente des écarts dénotant un mélange.

(**) On peut admettre que le phénylpropypène qu'on a soumis à l'oxydation perbenzoïque est lui-même un mélange dans lequel le *cis* serait prépondérant. On sait que la déshydratation du diphényl-1.2 éthanol fournit exclusivement le stilbène (*cis*) et celle du diphényl-2.3 butanol-2 un mélange de *cis* et de *trans* (6) avec prédominance (75 0/0) de l'un d'eux (probablement le *cis*). Dès lors l'époxyde formé à partir de ce mélange serait surtout constitué par le *trans*.

eu rupture de l'oxygène époxydique, non plus du côté du phényle, mais du côté du méthyle (*).

Les résultats que nous venons de mentionner conduisent aux conclusions suivantes :

1° Les deux oxydes de phénylpropylène formés à partir des éphédrines gauche et droite ont un pouvoir rotatoire inverse de celui de la base primitive (**);

2° Les époxydes diastéréoisomères provenant, soit de l'éphédrine gauche et droite, soit de la *d.l*-pseudoéphédrine ne se comportent pas (***) de la même façon vis-à-vis de la méthylamine; les premiers fixent le groupe méthylaminé aussi bien près du CH_2 que du C_6H_5, mais surtout près de ce dernier, alors que l'autre le fixe près du CH_2. Cette conclusion confirme celle qui a été énoncée plus haut avec le mélange de ces mêmes époxydes racémiques;

3° Dans la fixation de $NHCH_3$ sur le carbone voisin du phényle il n'y a pas épimérisation puisque l'isoéphédrine obtenue à partir de l'époxyde dextrogyre est elle-même dextrogyre alors qu'il y a épimérisation lorsque cette fixation se fait sur le carbone voisin du méthyle. Ainsi la désamination de l'éphédrine en époxyde s'accompagne d'épimérisation et en retour le passage de l'époxyde à l'éphédrine comporte également une épimérisation, si bien que partant de la *l*-éphédrine on revient à la même *l*-éphédrine. Il en est de même pour la *d*-éphédrine.

Avant d'aborder la partie expérimentale de ce travail nous exposerons brièvement les deux échecs que nous avons subis, soit dans nos tentatives d'isomérisation de l'isoéphédrine en son diastéréoisomère la pseudoisoéphédrine, soit dans nos essais de dédoublement de l'isoéphédrine.

Essai d'isomérisation de l'isoéphédrine en pseudo-isoéphédrine. — N'ayant pu isoler l'isopseudoéphédrine des eaux-mères réunies de nombreuses opérations, nous avons essayé, pour la préparer, les deux méthodes employées pour transformer l'éphédrine en pseudoéphédrine :

a) Chauffage avec ClH à 150°;

b) Emploi de l'anhydride acétique (9) (10) (11). Dans les deux cas nous avons récupéré de l'isoéphédrine.

L'acétylation par 4 heures de chauffage avec 10 fois la quantité d'anhydride acétique, permet d'obtenir un dérivé acétylé dont le chlorhydrate fond à 176° (9). La désacétylation par les acides minéraux dilués conduit au produit primitif : isoéphédrine (F. 60°, chlorhydrate F. 190°). Un essai d'isomérisation par l'acide chlorhydrique concentré a aussi été infructueux. Après 15 heures de chauffage en tube scellé à 150°, le chlorhydrate obtenu, recristallisé dans l'alcool fond à 188° et, mélangé avec le chlorhydrate d'isoéphédrine de F. 190°, fond à 189°.

Signalons du reste que si l'on peut à volonté obtenir l'éphédrine ou la pseudoéphédrine à partir de l'aminoacétone correspondante simplement en opérant l'hydrogénation de la fonction cétonique, tantôt par l'hydrogène en présence d'un catalyseur (obtention d'éphédrine), tantôt par l'amalgame de sodium (pseudoéphédrine) (12), on n'observe rien de pareil dans la préparation de l'isoéphédrine; quelque soit le procédé de réduction employé on retrouve toujours l'isoéphédrine sans pseudoisoéphédrine sauf peut-être à l'état de traces.

Essai de dédoublement de l'isoéphédrine. — Ni par l'acide tartrique, ni par l'acide phénylméthylglycine arsinique qui dédouble si facilement l'éphédrine (13) nous n'avons réussi à séparer les deux isomères de l'isoéphédrine. Les sels de l'acide phénylméthylglycine arsinique cristallisent admirablement, mais la base que l'on en retire est inactive; c'est la raison pour laquelle nous avons dû partir de l'éphédrine droite et de l'éphédrine gauche pour obtenir les isoéphédrines correspondantes.

Partie expérimentale.

Préparation de l'isoéphédrine racémique.

Le phénylpropylène C_6H_5 CH = CH — CH_3 est transformé en époxyde au moyen de l'acide perbenzoïque (5). Le phényl époxy-1.2 propane, chauffé en tube scellé avec la méthylamine, donne un mélange d'aminoalcool (Eb_{14} = 135°) dont par cristallisation dans l'éther de pétrole ou l'hexane on retire l'isoéphédrine F. 59°-60°. Le chlorhydrate, préparé à partir de cette base cristallisée, fond à 190°.

(*) Nous n'avons pas pu retirer des eaux mères de cette opération assez de pseudoisoéphédrine pour l'identifier sûrement. Elle se fait dans tous les cas en quantités minimes.

(**) Rabe avait déjà fait cette constatation pour l'éphédrine gauche.

(***) Tiffeneau (8) a montré que, non seulement dans certains cas l'action des magnésiens sur les chlorocétones peut donner les deux chlorhydrines *cis* et *trans* avec prédominance de l'une d'elles, mais que chacun des diastères isomères se comporte d'une manière différente par déshalogénation. C'est ainsi que la chlorhydrine *trans* obtenue en partant de la chlorocyclohexanone conduit à un acidylcyclopentane par raccourcissement du cycle, tandis que la *cis* conduit à une alcoylcyclanone.

191° (2). Picrate 146°. Mais, si au lieu de recristalliser la base distillée on en fait directement le chlorhydrate, ou bien si on prépare le chlorhydrate en partant des eaux-mères, le sel qu'on obtient fond à 175°. Des cristallisations successives dans divers solvants font monter le point de fusion à 178°-180°, mais jamais au-delà. Cependant la solution aqueuse de ce chlorhydrate alcalinisée par la soude donne une base qui, reprise par un peu d'hexane, cristallise en partie et fond à 63°. Une deuxième cristallisation élève le point de fusion à 71°-72°. Le mélange de cette base, fondant à 72°, avec l'éphédrine fond à 73°. Son chlorhydrate fond d'emblée à 190°: c'est donc l'éphédrine. D'ailleurs le mélange du chlorhydrate de F. 178° et du chlorhydrate d'éphédrine de F. 190°, fond à 181°, ce qui prouve que le chlorhydrate fondant à 178° renferme une forte proportion d'éphédrine racémique.

Les eaux-mères de cristallisation du chlorhydrate fondant à 178° ont été réunies, évaporées, puis, traitées par la soude pour mettre la base en liberté. Cette base distillée à 130° sous 16 mm. Additionnée d'éther de pétrole elle abandonne des cristaux qui, recristallisés dans l'éther, fondent à 116°; c'est la pseudo-éphédrine. Picrate 192°.

En somme, toutes ces bases s'entraînent mutuellement dans les solutions dans l'éther de pétrole ou dans l'hexane et leurs chlorhydrates font de même dans l'alcool et dans l'eau, et ce n'est que lorsqu'une d'elles domine nettement qu'elle se sépare à l'état pur (*).

Cependant les eaux-mères de cristallisation du chlorhydrate fondant à 178° laissent déposer lentement de très belles aiguilles fondant à 179° qui, recristallisées dans l'eau, fondent à 182°. Mélangées avec les chlorhydrates d'isoéphédrine et d'éphédrine, elles abaissent leur point de fusion, et on peut se demander si elles ne renferment pas le quatrième stéréoisomère, mais en si petite quantité qu'il est impossible de l'isoler.

Préparation des deux isomères optiques de l'isoéphédrine.

Comme nous l'avons dit nos essais de dédoublement de l'isoéphédrine par l'acide tartrique n'ont pas donné de résultat. Les sels de l'acide tartrique droit et de l'isoéphédrine étant très solubles n'ont pas cristallisé, même en solution très concentrée. Nous avons alors essayé d'employer l'acide phénylméthylglycinamide arsinique gauche. Nous avons suivi les conditions employées par Nicolitch (13) pour dédoubler l'éphédrine. 4,95 g d'isoéphédrine et de 8,64 g de *l*-N-méthyltryparsamide sont dissous dans 80 cm³ d'eau. On chauffe jusqu'à l'ébullition. Tout se dissout. On filtre avec du noir et on abandonne à la température ordinaire pendant 24 heures. Rien ne cristallise. On porte alors à la glacière, mais il faut concentrer à 60 cm³ pour pouvoir isoler 6,75 g de beaux cristaux. Par dissolution de ceux-ci dans l'eau, et acidification par ClH, on récupère l'acide arsenical gauche dont on est parti, et il reste une solution de chlorhydrate d'isoéphédrine $\alpha = 0$.

L'isoéphédrine ainsi obtenue est inactive, le dédoublement ne s'est pas fait, par suite de la solubilité identique des deux sels. Nous avons donc pensé obtenir les isoéphédrines actives par un procédé détourné.

Partant de la *l*-éphédrine, nous avons préparé l'iodométhylate correspondant par action de l'iodure de méthyle en opérant dans l'alcool méthylique et en présence de méthylate de sodium (7). L'iodométhylate cristallise facilement. On obtient l'hydrate d'ammonium quaternaire en agitant la solution aqueuse de l'iodométhylate avec de l'hydrate d'argent fraîchement préparé à partir de nitrate d'argent et de lessive de soude et lavé par décantations successives jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus alcalines. L'iodure d'argent est essoré et lavé à l'eau.

La solution aqueuse de l'hydrate d'ammonium quaternaire est évaporée à sec dans le vide sur le bain-marie. On recommence plusieurs fois cette opération. Le produit de cet entraînement renferme une huile qu'on extrait à l'éther. Après séchage sur sulfate de soude la solution éthérée est évaporée et le résidu est distillé dans le vide; on obtient à partir de 74 g d'iodométhylate, 25 g de phényl-1 méthyl-2 époxyéthane distillant de 112°-115° sous 45 mm, et 7 g d'un produit passant entre 140°-145° sous 30 mm. L'oxyde d'éthylène ainsi isolé est dextrogyre (7) $[\alpha]_D^{10} = +73°,3$ (alcool). Le produit de queue cristallise et fond à 56°-57°. C'est le phényl-1 propanediol-1.2. Il est lévogyre $(\alpha)_D = -18°$.

Le phényl-1 époxy-1.2-propane, dextrogyre, chauffé en tube scellé avec une solution benzénique de monométhylamine, donne un mélange de bases qui bout à 133°-136° sous 15 mm. Rendement 75 0/0. Ce mélange ne cristallise tout d'abord

(*) Ainsi E. Fourneau, au cours du premier essai de synthèse de l'éphédrine, avait bien obtenu cette base, et même la pseudoéphédrine, mais comme on ne connaissait pas à ce moment-là les propriétés de ces deux dernières bases sous leur forme racémique, il avait admis que l'isoéphédrine obtenue par lui pouvait être l'éphédrine racémique; comme l'isoéphédrine cristallise admirablement, il pouvait penser que la réaction donnait seulement cette base.

ni dans l'éther de pétrole, ni dans l'hexane. La solution aqueuse chlorhydrique laisse déposer des cristaux fondant à 215° et de pouvoir rotatoire de — 37°: c'est le chlorhydrate de l'éphédrine gauche dont on peut alors retirer l'éphédrine gauche cristallisée. Par évaporation à sec des eaux-mères et recristallisation du résidu dans l'alcool absolu on obtient un chlorhydrate très faiblement lévogyre. Enfin les eaux-mères alcooliques additionnées d'éther laissent cristalliser un sel dextrogyre $[\alpha]_D^{20} = + 27°,5$. Par recristallisation dans l'alcool le pouvoir rotatoire monte à + 32°,5. Une deuxième recristallisation permet d'atteindre + 36°. Ce sel est le chlorhydrate de l'isoéphédrine dextrogyre F. 169°. La base mise en liberté à partir de ce chlorhydrate est solide; recristallisée dans l'hexane elle fond à 51°-52° et son picrate à 140°.

En opérant dans les mêmes conditions avec la *d*-éphédrine nous avons préparé un iodométhylate de $[\alpha]_D^{20} + 46°,6$ qui, transformé en hydrate d'ammonium quaternaire conduit à un oxyde d'éthylène lévogyre $[\alpha]_D^{20} = — 124°,2$ (benzène) = $[\alpha]_D^{20} = — 116°$ (sans solvant).

31 g de *d*-éphédrine donnent 10,2 g de phényl-1 méthyl-2 époxyéthane lévogyre. Cet oxyde d'éthylène, chauffé en tube scellé avec une solution benzénique de monométhylamine permet d'obtenir 8,5 g d'un aminoalcool passant de 140°-145° sous 25 mm. Cette base traitée par l'acide chlorhydrique fournit un chlorhydrate qui, recristallisé dans l'alcool, possède un pouvoir rotatoire : $[\alpha] = — 15°$). Les eaux-mères évaporées donnent un produit inactif $[\alpha] = 0$).

Le produit lévogyre est recristallisé plusieurs fois dans l'alcool absolu. On sépare d'abord un chlorhydrate dextrogyre F. 213° $[\alpha]_D = + 30°$. C'est celui de l'éphédrine droite. Puis un chlorhydrate plus soluble et lévogyre $\alpha = — 31°$. Par recristallisation dans l'alcool absolu on obtient finalement un chlorhydrate fondant à 167°-168° $[\alpha]_D^{20} = — 36°$; c'est celui de l'isoéphédrine lévogyre.

(1) E. Fourneau. *J. Pharm. et Chim.*, 1904, **20**, 481. — (2) Emde et Runne, *Arch. Pharm.*, 1911, **249**, 360-371. — (3) E. Fourneau et J. Puyal, *Annales Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 1922, **20**, 394. — (4) E. Fourneau et C. Torrès, *Bull. Soc. Chim.*, 1925, **37**, 1112. — (5) *Organic Syntheses*, vol. **1**, p. 422. — (6) Ramart-Lucas et Salmon-Legagneur, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, **45**, 728. — (7) Rabe, *Ber.*, 1911, **44**, 825. — (8) Tiffeneau, Tchoubar et Le Tellier, *C. R. Ac. Sc.*, 1943, **216**, 856. — (9) E. Fourneau et Kanao, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 614 — (10) Callies, Thèse Marburg, 1912, *Apoth. Ztg.*, 1910, **25**, 677. — (11) Legerlotz, D. R. P. 585.164, C 1933, **11**, 3759. — (12) Eberhard, *Arch. Pharmaz.*, 1915, **253**, 62; 1920, **258**, 97. — (13) E. Fourneau et V. Nicolitch, *Bull. Soc. Chim.*, 1929, **45**, 728.

Laboratoire de Chimie thérapeutique.
Institut Pasteur.)

N° 139. — Note de laboratoire. Sur la récupération de l'argent à partir de divers précipités; par MM. André CHRÉTIEN et Yves LONGI (14.5.45).

Les circonstances actuelles accentuent l'intérêt du traitement des résidus de laboratoire pour récupérer les éléments devenus rares.

Parmi ceux-là les précipités de sels d'argent (halogénures-sulfocyanure-chromate) qui interviennent si fréquemment sont spécialement en cause.

La méthode utilisée habituellement, qui remonte au moins au début du siècle précédent, réduit le chlorure d'argent par un mélange de charbon et de craie. Elle est pénible, nécessitant une température avoisinant 1200°; aussi est-il recommandé depuis longtemps d'utiliser un four Perrot.

Un autre procédé, plus récent, comporte une fusion alcaline au carbonate.

Remarquons, si l'on veut opérer par voie sèche, qu'il y aurait intérêt à faire la réduction du chlorure par l'hydrogène; la réaction est en effet rapidement complète avant 600° (Jouniaux) (1).

On a proposé d'opérer par voie humide : réduction du chlorure par le formol en milieu alcalin. Mais l'argent précipite dans un état de grande division et sa séparation est difficile par les moyens courants.

Cette note a pour objet de signaler que le passage par le sulfure SAg_2 donne un moyen remarquablement simple et des plus commodes avec possibilité d'obtenir à volonté du nitrate d'argent cristallisé ou de l'argent compact, l'un et l'autre très purs.

Le sulfure d'argent SAg_2 a un produit de solubilité des plus petits : $(Ag^+)_2.(S^=) = 10^{-51}$. Seul est réellement inférieur à celui-là le produit de solubilité du sulfure de bismuth S_3Bi_2 : $(Bi^{+++})_2.(S^=)_3 = 10^{-71}$.

Le produit de solubilité du sulfure d'argent est bien inférieur à celui de l'iodure $(Ag^+).(I^-) = 10^{-16}$, du bromure $(Ag^+).(Br^-) = 10^{-12}$, du chlorure $(Ag^+).(Cl^-) = 10^{-10}$, du sulfocyanure $(Ag^+).(SCN^-) = 10^{-12}$, du chromate $(Ag^+)_2.(CrO_4^=) = 10^{-12}$ (Charlot) (2).

Par suite, un sel d'argent précipité quelconque se transforme en un précipité de sulfure d'argent par addition de sulfure de sodium au sein de l'eau. Il suffit d'agiter à la température ordinaire pour avoir une transformation rapidement complète.

Le précipité de sulfure d'argent qui est très dense (la densité varie de 7,044 à 7,385 suivant la forme cristalline) et en grains relativement gros se rassemble vite; la solution mère décantée est remplacée par de l'eau pour lavage.

Le passage du sulfure à l'azotate d'argent se fait par l'acide azotique à 40 0/0 au voisinage de 100°. La dissolution est facile. Du soufre se sépare en petite quantité. Après filtration, la solution est concentrée à l'ébullition jusqu'à commencement de cristallisation puis amenée à 0°. Le nitrate d'argent recueilli est purifié par recristallisation dans l'eau pour éliminer l'acide azotique subsistant.

Du sulfate d'argent se forme lors de la dissolution du sulfure, en quantité croissante avec la concentration de l'acide. En limitant celle-ci à 40 0/0 on réduit à peu de chose la quantité de sulfate formée; le sulfate reste pratiquement insoluble en présence de nitrate d'argent.

On passe plus facilement encore du sulfure d'argent précipité à l'argent métallique. Un grillage suffit. Le plus simple est de chauffer au bec Meker dans l'air.

Il reste un globule d'argent de haute pureté; on arrive à 99,95 Ag 0/0 sans précaution spéciale. Le sulfate est évité totalement si l'argent est fondu.

Cette manière de procéder est particulièrement recommandable.

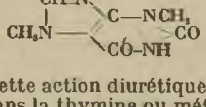
C'est d'ailleurs un moyen simple et rapide pour obtenir de l'argent pur au laboratoire, préférable même à la pyrolyse du nitrate.

(1) Jouniaux, *C. R.*, 1899, 129, 883; 1901, 132. 1270. — (2) G. Charlot, *Nouvelle méthode d'analyse qualitative*, Masson, Paris, 1942.

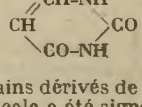
N° 140. — Hydroxy-5 hydrouraciles substitués; par MM. J. P. FOURNEAU et R. MARÉCHAL (14.5.45).

On a préparé quelques homologues de l'hydroxy-5 hydrothymine en vue d'étudier leurs propriétés diurétiques. La méthode employée, qui donne de très bons rendements dans le cas de l'hydroxy-5 hydrothymine, se montre beaucoup moins satisfaisante lorsqu'on passe aux homologues supérieurs.

On sait que la molécule de la xanthine, dont les dérivés N.N'-diméthylés (théobromine, théophylline, paraxanthine) sont parmi les diurétiques les plus puissants que l'on connaisse, est formée de deux hétérocycles accolés, l'imidazole et l'uracile :

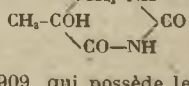


Théobromine



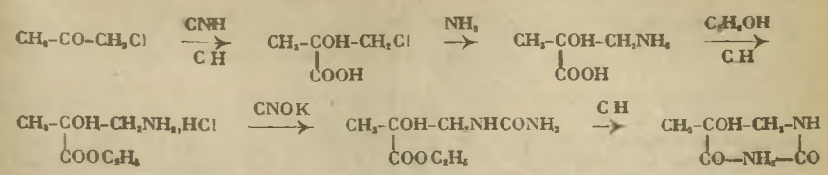
Uracile

Or, cette action diurétique se retrouve dans certains dérivés de l'uracile lui-même, ainsi dans la thymine ou méthyl-5 uracile, comme cela a été signalé par Levene (1). Mais c'est surtout l'*hydroxy-5 hydrothymine*, substance décrite pour la première



fois par E. Fourneau (2) en 1909, qui possède le plus nettement ces propriétés, remarquablement pures de toute autre action pharmacodynamique. Ce composé est très peu toxique, mais, il est vrai, peu actif. Il était donc intéressant d'en préparer des homologues, sans parler de l'intérêt chimique que présente cette série à peine étudiée jusqu'à présent : en effet, les seuls hydroxy-5 hydrouraciles qui aient été décrits sont le terme non substitué, préparé (en très petite quantité et sans grande certitude sur son identité) par E. Fischer et Rœder (3) par l'action de l'hydrate de plomb sur le bromo-5 hydrouracile, le dérivé 5-méthylé de E. Fourneau et le composé 4.4-diméthylé, obtenu par Schickh (4) par condensation du β.β-diméthylglycidate d'éthyle avec l'urée.

E. Fourneau part de la chloracétone qui, après traitement par l'acide cyanhydrique et saponification de la cyanhydrine formée, fournit l'acide β-chloro α-hydroxy-isobutyrique; celui-ci est transformé par NH_3 en acide oxyaminé (α-méthylisosérine), dont l'ester éthylique réagit avec l'acide cyanique en donnant l'uréidoester; enfin, par ébullition avec ClH concentré, la molécule se ferme sur elle-même et l'on obtient l'hydroxy-5 hydrothymine.

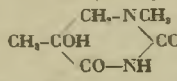


Toutes ces réactions successives se font avec d'excellents rendements et sans la moindre difficulté. Il n'en est plus de même lorsqu'on passe aux homologues supérieurs de la chloracétone. Tout d'abord la chloruration des cétones dissymétriques fournit deux isomères difficiles à séparer; puis l'action de l'acide cyanhydrique ne donne pas toujours de cyanhydrines distillables car celles-ci se dissocient facilement en perdant CNH. La saponification de ces cyanhydrines par ClH ne s'effectue pas non plus régulièrement et l'on récupère souvent, soit la chlorocétone, soit la cyanhydrine. Enfin, la condensation de l'acide-alcool chloré avec l'ammoniaque et les réactions ultérieures conduisant aux hydroxy-5-hydrouraciles substitués ne donnent, elles aussi, que de très mauvais rendements. Nous avons néanmoins jugé utile de publier nos essais, non seulement pour éviter ces déconvenues à nos collègues, mais aussi dans l'espoir que d'autres chimistes reprendront cette étude avec des moyens différents et obtiendront de meilleurs résultats que nous.

Notre travail comprend trois parties : nous avons tout d'abord préparé quelques dérivés de l'hydroxy-5 hydrothymine substitués à l'azote en position 3, en remplaçant dans la synthèse de ce composé l'ammoniaque par diverses amines primaires (méthylamine, éthylamine, aminoéthanol). Puis — et ce fut la partie principale, mais la plus décevante, de nos recherches — nous avons remplacé dans cette même préparation la chloracétone par des chlorocétones de poids moléculaire plus élevé (α-chlorobutanones, α-chlorodiéthylcétone, α-chlorocyclohexanone). Enfin, nous avons obtenu le phényl-4 hydroxy-5 hydrouracile par l'action de l'acide cyanique, puis de l'acide chlorhydrique, sur l'ester éthylique de la β-phénylisosérine C_6H_5-CHNH$_2$-CHOH-COOH, préparée elle-même à partir de l'ester phénylglycidique et de l'ammoniaque (au sujet de la β-phénylisosérine et de ses dérivés, voir la thèse de Billeter (5).

I

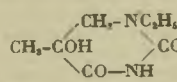
Diméthyl-3.5 hydroxy-5 hydrouracile (méthyl-3 hydroxy-5 hydrothymine).



Nous avons traité l'acide β-chloro α-hydroxyisobutyrique par 3 molécules de monométhylamine en solution benzénique en tube scellé à 115° pendant 12 heures. Après avoir chassé dans le vide le benzène et la méthylamine en excès, nous avons soumis l'aminoacide-alcool brut obtenu à la même série de réactions qui permet de préparer l'hydroxy-5 hydrothymine (2). Après recristallisation dans l'alcool absolu, le produit final forme des cristaux blancs fondant à 156°.

Analyse :
N Trouvé 17,58 17,66 Calculé 17,71 pour $C_6H_{10}O_3N_2$.

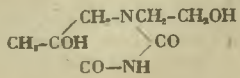
Ethyl-3 méthyl-5 hydroxy-5 hydrouracile (éthyl-3 hydroxy-5 hydrothymine).



Ce composé se prépare de la même façon que le précédent en remplaçant la méthylamine par l'éthylamine. Il fond à 152° après recristallisation dans l'alcool absolu.

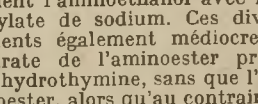
Analyse :
N Trouvé 16,34 16,26 Calculé 16,27 pour $C_7H_{12}O_3N_2$.

(β-*Hydroxyéthyl*)-*3 méthyl-5 hydroxy-5 hydrouracile* ([β-hydroxyéthyl]-3 hydroxy-5 hydrothymine).



Nous avons préparé ce composé par l'intermédiaire de l'ester aminé qui peut

$$CH_3-C\begin{cases}CH_2-NHCH_2-CH_2OH\\OH_2\\COOC_2H_5\end{cases}$$

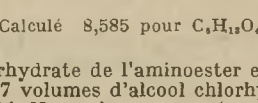


s'obtenir de différentes manières : l'aminoéthanol, condensé avec l'α-méthylglycidate d'éthyle ou avec l'acide β-chloro α-hydroxyisobutyrique, fournit l'acide β-(β'-hydroxyéthylamino) α-hydroxyisobutyrique que l'on estérifie ensuite ; ou bien on fait réagir directement l'aminoéthanol avec le chlorohydroxyisobutyrate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium. Ces diverses réactions s'effectuent d'ailleurs avec des rendements également médiocres. L'action du cyanate de potassium sur le chlorhydrate de l'aminoester précédent donne directement l'hydroxyéthyl-3 hydroxy-5 hydrothymine, sans que l'on puisse observer la formation intermédiaire de l'uréidoester, alors qu'au contraire l'action de l'acide chlorhydrique à l'ébullition ouvre la molécule pour donner l'uréidoacide.

1° L'α-méthylglycidate d'éthyle $CH_2-\underset{O}{\overset{CH_3}{C}}-COOC_2H_5$ s'obtient avec un rendement de 50 0/0 en traitant rapidement 1 molécule d'ester β-chloro α-hydroxyisobutyrique en solution éthéro-alcoolique par 1 molécule de potasse en solution alcoolique, à froid et en agitant. On filtre ensuite le ClK, on chasse les solvants, puis on reprend par l'éther ; la solution éthérée est lavée rapidement à l'eau, puis séchée et évaporée. L'ester α-méthylglycidique bout à 68° sous 18 mm.

13 g de cet ester sont mélangés avec 6,5 g d'aminoéthanol ; on ajoute 11 gouttes d'eau distillée : le mélange s'échauffe et se colore un peu, puis se prend en masse en refroidissant. Après quelques jours on redissout les cristaux dans l'alcool dilué bouillant et on laisse cristalliser. On recueille 5 g de petites aiguilles blanches, très solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu et les solvants organiques et fondant à 218°, qui constituent l'aminoacide :

$$CH_3-C\begin{cases}CH_2-NHCH_2-CH_2OH\\OH\\COOH\end{cases}$$



Analyse :
N Trouvé 8,584 8,565 Calculé 8,585 pour $C_6H_{13}O_4N$.

On le transforme en chlorhydrate de l'aminoester en le faisant bouillir à reflux pendant 3 heures avec 6 à 7 volumes d'alcool chlorhydrique. On évapore ensuite sous pression réduite à siccité. Nous n'avons pu réussir à amener ce sel à cristallisation. L'aminoester libre se décompose à la distillation.

2° Un mélange de 14 g d'aminoéthanol et de 14 g d'acide chlorohydroxiysobutyrique est dissous dans 60 cm³ d'alcool absolu et porté à l'ébullition à reflux pendant 8 heures. Après refroidissement on recueille les cristaux qu'on lave à l'alcool (5 g).

L'estérification s'effectue comme précédemment.

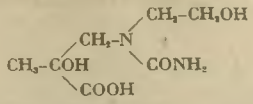
3° Une solution de 17 g de chlorohydroxyisobutyrate d'éthyle et de 6,5 g d'aminoéthanol dans 20 cm³ d'alcool absolu est additionnée en agitant de 2,5 g de sodium dissous dans 50 cm³ d'alcool absolu. On fait ensuite bouillir à reflux pendant 1/2 heure. Le ClNa est filtré, puis on fait passer dans le filtrat un léger excès d'acide chlorhydrique gazeux anhydre (5 à 6 g) et on évapore à sec dans le vide.

Le chlorhydrate du β-(β'-hydroxyéthylamino) α-hydroxyisobutyrate d'éthyle brut, obtenu par l'une des trois méthodes précédentes, est dissous dans 15 cm³ d'eau distillée. On ajoute à cette solution 8,5 g de cyanate de potassium et on laisse 24 heures au repos. Le mélange reste limpide. On évapore à sec dans le vide et le résidu est repris par un petit volume d'alcool absolu. Le ClK est séparé par filtration et lavé plusieurs fois avec ce solvant. Dans la solution alcoolique se déposent peu à peu des cristaux que l'on recueille et que l'on recristallise dans l'alcool absolu. F. 173° (4 g). C'est la β-hydroxyéthyl-3 hydroxy-5 hydrothymine.

Analyse :
N Trouvé 14,69 Calculé 14,89 pour $C_7H_{12}O_4N_2$.

Nous n'avons pu isoler aucun produit défini des eaux-mères. Par contre dans une opération au cours de laquelle nous avions traité le produit brut de la réaction par 30 cm³ d'acide chlorhydrique concentré pendant 2 heures à l'ébullition, nous avons pu séparer à la fois le produit fermé fondant à 173°, qui est tout à fait insoluble dans le benzène bouillant, et l'uréidoacide ouvert, qui est soluble dans ce solvant et cristallise dans son sein en beaux cristaux fondant à 117°.

Analyse :
N Trouvé 13,57 Calculé 13,59 pour $C_7H_{14}O_6N_2$ ou



II

Nous avons suivi pour la synthèse des homologues supérieurs de l'hydroxy-5 hydrothymine la méthode indiquée par E. Fourneau. Les chlorocétones ont été préparées par le procédé classique de Kling (6), appliqué par Bouveault et Chéreau(7) à la cyclohexanone. Dans le cas des méthyl-alcoylcétones, on sépare par distillation fractionnée les deux isomères : la méthyl-α-chloroalcoylcétone est obtenue avec un rendement de 50 0/0 environ, et la chlorométhyl-alcoylcétone avec un rendement de 30 0/0. La chloruration des cétones symétriques fournit environ 85 0/0 d'α-chlorocétone; avec la cyclohexanone ce chiffre est abaissé à 50-60 0/0.

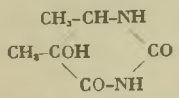
La chlorocétone (1 mol.) est mélangée dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux avec 1 molécule d'acide cyanhydrique en solution aqueuse. On ajoute quelques gouttes d'hélianthine, puis de l'ammoniaque concentrée en quantité juste suffisante pour revenir à la coloration jaune. Le mélange s'échauffe modérément. Après quelques heures de contact en agitant de temps en temps, on extrait l'huile à l'éther; la solution éthérée est séchée sur SO_4Na_2 et évaporée. La cyanhydrine obtenue est distillée dans le vide, avec précaution, car ces cyanhydrines se dissocient très facilement en redonnant la chlorocétone primitive + CNH. Aussi est-il souvent préférable de les saponifier directement, sans les distiller.

La saponification s'effectue par contact à froid pendant 1 heure, puis ébullition pendant plusieurs heures avec 2-3 volumes d'acide chlorhydrique concentré. On extrait ensuite à l'éther. La solution éthérée est épuisée par une solution de carbonate de sodium. La solution alcaline, après avoir été lavée à l'éther, est acidifiée et épuisée avec de l'éther. Par évaporation de la solution éthérée préalablement séchée, on obtient l'acide-alcool chloré que l'on recristallise dans un solvant convenable.

Les rendements de cette saponification étant en général très mauvais, nous avons tenté de l'effectuer en tube scellé à 100° : on obtient alors surtout l'amide qui, après l'extraction à l'éther, reste dans la solution aqueuse chlorhydrique; celle-ci est concentrée à sec, et le résidu épuisé par l'alcool bouillant. L'amide cristallise par refroidissement dans les solutions alcooliques.

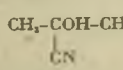
L'acide-alcool chloré est ensuite chauffé en tube scellé avec 4 volumes d'ammoniaque concentrée à 120° pendant une nuit. Nous n'avons pu isoler dans aucun cas l'aminoacide-alcool à l'état pur. Nous l'avons estérifié directement de la façon suivante : on évapore la solution ammoniacale à sec, on reprend par l'alcool absolu contenant environ 10 0/0 de son poi ds deClH anhydre et on fait bouillir à reflux pendant 4 heures. Par évaporation à sec, on obtient le chlorhydrate de l'hydroxy-aminoester, également incristallisable dans les cas que nous avons examinés, et que nous avons traité en conséquence directement par 1 molécule de cyanate de potassium en solution aqueuse concentrée. Après 24 heures de contact à froid, on sature par l'acide chlorhydrique gazeux et on fait bouillir à reflux pendant 3 heures. On chasse ensuite le ClH et l'eau sous pression réduite et on reprend par l'alcool absolu bouillant. La solution alcoolique, filtrée du chlorure de potassium, laisse alors déposer au bout d'un temps plus ou moins long l'hydroxyhydrouracile cherché.

Diméthyl-4.5 hydroxy-5 hydrouracile



Chloro-3 butanone-2 CH_3-CO-CHCl-CH_3 (Kling (6).
Eb. 45°-48° sous 45 mm.

Chloro-3 méthyl-2 butanol-2 nitrile



(Gaind (8); Justoni (9); Gerbaux (10); Jnoff (11). Eb : 105°-107° sous 17 mm.

Chloro-3 méthyl-2 butanol-2 oïque

$$CH_3\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}OH\text{-}CHCl\text{-}CH_3$$

[Mélikow (12); Mélikow et Petrenko-Kritschenko (13); Bloomfield, Farmer et Hose (14)].

Cet acide se présente sous deux formes de points de fusion 75° et 92°, que nous n'avons pas essayé d'isoler; nous l'avons soumis directement à la suite de réactions indiquée ci-dessus. (Son amide, obtenu au cours d'un essai de saponification en tube scellé, fond à 137°.

Analyse :
N Trouvé 9,2 9,24 Calculé 9,24 pour $C_5H_{10}O_2NCl$.)

L'*amino-3 méthyl-2 butanol-2 oate d'éthyle* bout à

$$CH_3\text{-}\underset{\underset{COOC_2H_5}{|}}{C}OH\text{-}CHNH_2\text{-}CH_3$$

108°-110° sous 17 mm. Il est préférable de ne pas l'isoler car il s'hydrolyse avec la plus grande facilité.

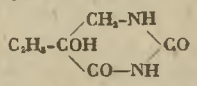
Le diméthyl-4.5-hydroxy-5 hydrouracile, recristallisé plusieurs fois alternativement dans l'alcool et dans l'eau, fond à 238°. Les rendements sont insignifiants.

Analyse :
N Trouvé 17,74 17,62 Calculé 17,71 pour $C_6H_{10}O_3N_2$.

(Par concentration des eaux-mères de cristallisation, on obtient un deuxième produit, fondant à 143° après recristallisation dans l'alcool, dont nous n'avons pu déterminer la constitution.)

Analyse :
N Trouvé 19,62 19,64.

Ethyl-5 hydroxy-5 hydrouracile



Chloro-1 butanone-2 $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2Cl$ [Kling (6)].
Eb : 64° sous 45 mm.

(Chlorométhyl)-2 butanol-2 nitrile

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{CN}{|}}{C}OH\text{-}CH_2Cl$$

[Gaind (8); Jnoff (11)].
Eb : 110°-112° sous 17 mm (se décompose en partie à la distillation).

(Chlorométhyl)-2 butanol-2 oïque
F. 84°.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}OH\text{-}CH_2Cl$$

L'éthyl-5 hydroxy-5 hydrouracile fond à 203° après recristallisation dans l'alcool. Les rendements sont également très faibles.

Analyse:
N Trouvé 18,13 18,01 Calculé 17,71 pour $C_6H_{10}O_3N_2$.

Chloropentanones et dérivés.

Chloro-2 pentanone-3 $CH_3\text{-}CHCl\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3$; Eb : 133°-137° sous 15 mm.
Chloro-3 éthyl-2 butanol-2 nitrile

$$CH_3\text{-}CHCl\text{-}\underset{\underset{CN}{|}}{C}OH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

Eb : 110°-111° sous 18 mm.
La saponification de ce nitrile par ClH concentré fournit surtout la chlorocétone

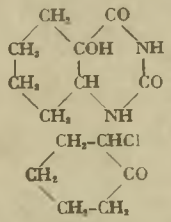
initiale et de l'acide cyanhydrique, et seulement une petite quantité d'acide *chloro-3 éthyl-2 butanol-2 oïque*

$$CH_3\text{-}CHCl\text{-}\underset{\underset{COOH}{|}}{C}OH\text{-}CH_2\text{-}CH_3$$

Cet acide-alcool fond à 72° après recristallisation dans le benzène additionné d'éther de pétrole. Son amide fond à 105° et son ester éthylique distille à 113°-114° sous 15 mm.

Les rendements en acide-alcool chloré étaient trop faibles pour que nous cherchions à poursuivre. Il en fut de même lorsque nous traitâmes les deux α-chlorométhylpropylcétones isomères, la *chloro-3 pentanone-2* $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CO\text{-}CH_3$ (Eb : 43° sous 17 mm) et la *chloro-1 pentanone-2* $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_2Cl$ (Eb : 59° sous 17 mm) : les cyanhydrines correspondantes se dissocient également avec la plus grande facilité. Nous pûmes cependant distiller (avec décomposition partielle) le *chloro-3 méthyl-2 pentanol-2 nitrile* $CH_3\text{-}CH_2\text{-}CHCl\text{-}\underset{\underset{CN}{|}}{C}OH\text{-}CH_3$ (Eb : 116°-117° sous 15 mm), qui par saponification nous donna une très petite quantité d'acide-alcool, mais nous ne réussîmes pas à obtenir celui-ci sous forme cristallisée.

Tétraméthylène-4.5 hydroxy-5 hydrouracile (hydroxy-10 dicéto-2.4 décahydroquinazoline).

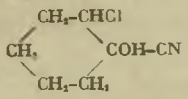


Chloro-2 cyclohexanone

[Bouveault et Chéreau (7); Ebel (15).]

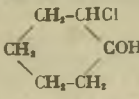
Eb : 82° sous 15 mm.

Chloro-2 cyclohexanol-1 carbonitrile.



Eb : 95°-100° sous 17 mm.

L'hydrolyse de cette cyanhydrine par l'acide chlorhydrique concentré nous a donné, ici aussi, de faibles rendements (moins de 10 0/0) en *acide chloro-2 cyclohexanol-1 carboxylique*



F. 110°.

Analyse :

Cl Trouvé 19,1 Calculé 19,8 pour $C_7H_{11}O_3Cl$.

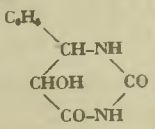
Cet acide, soumis à la suite de réactions déjà décrites, fournit l'hydroxy-10 dicétodécahydroquinazoline avec un rendement d'environ 40 0/0. F. 220°.

Analyse :

N Trouvé 15,5 15,6 Calculé 15,21 pour $C_8H_{12}O_2N_2$.

III

Phényl-4 hydroxy-5 hydrouracile



Nous avons préparé la β-*phénylisosérine* $C_6H_5\text{-}CHNH_2\text{-}CHOH\text{-}COOH$ en suivant les indications données par E. Fourneau et Billeter (16) et dans la thèse de Billeter (5).

En partant de 100 g de phénylglycidate d'éthyle, nous n'avons obtenu que 37 g d'amide β-phényl β-aminolactique C_6H_5-CHNH^2-CHOH-CONH$_2$, qui, hydrolysé par la baryte, nous a fourni 30 g de β-phénylisosérine F. 229° et environ 2 g de son isomère stéréochimique fondant à 278°.

Chlorhydrate du β-phényl β-aminolactate d'éthyle :

30 g de phénylisosérine (F. 229°) sont chauffés à l'ébullition à reflux avec 200 cm³ d'alcool absolu contenant en dissolution 20 g d'acide chlorhydrique anhydre, pendant 2 heures. Si on concentre dans le vide, le produit se prend en masse; par redissolution à chaud et refroidissement lent, on obtient de belles aiguilles blanches de point de fusion 148° (28 g).

β-Phényl β-uréidolactate d'éthyle

$$C_6H_5\text{-}\underset{\underset{NHCONH_2}{|}}{CH}\text{-}CHOH\text{-}COOC_2H_5$$

14 g du chlorhydrate précédent sont dissous dans 20 cm³ d'eau et additionnés d'une solution de 5 g de cyanate de potassium dans 10 cm³ d'eau. Au bout de 1 à 2 minutes la solution se trouble brusquement et après 5 minutes tout est pris en masse. On laisse encore reposer pendant 1 heure et on essore. On recueille 12 g de produit cristallisé en aiguilles. F. 132°.

Par ébullition à reflux pendant 4 heures avec 5 parties d'acide chlorhydrique concentré, évaporation à sec et recristallisation dans l'alcool absolu, on obtient enfin 4 g (nous n'avons pu augmenter le rendement de cette dernière réaction) de phényl-4 hydroxy-5 hydrouracile. F. 200°-202°.

Analyse :
N Trouvé 13,55 13,65 Calculé 13,59 pour $C_{10}H_{10}O_3N_2$.

(1) P. A. Levene, *Biochem. Z.*, 1907, **4**, 316. — (2) E. Fourneau, *Bull. Soc. Chim, France*, 1909, (4), **5**, 229. — (3) E. Fischer et G. Rœder, *Ber. disch. chem. Ges.*, 1901. **34**, 3760. — (4) O. v. Schickh, *Ber. disch. chem. Ges.*, 1936, **69**, 974. — (5) J. R. Billeter. « L'action de l'ammoniac et des amines sur les éthers glycidiques ». Thèse de doctorat, Paris, 1935. — (6) A. Kling, *Bull. Soc. Chim. France*, 1905, (3), **33**, 324; *Ann. Chim.*, 1905 (8), **5**, 537; *C. R.*, 1905, **140**, 312. — (7) L. Bouveault et F. Chereau, *C. R.*, 1906, **142**, 1086. — (8) K. N. Gaind, *J. indian chem. Soc.*, 1937, **14**, 13. — (9) R. Justoni, *Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 378. — (10) R. Gerbaux, *Bull. Acad. roy. Belg.*, 1938 (5), **24**, 88. — (11) G. Jnoff, *Bull. Acad. roy. Belg.*, 1939, (5), **25**, 632. — (12) P. Melikoff, *Ann.*, 1886, **234**, 224. — (13) P. Melikoff et P. Petrenko-Kritschenko, *Ann.*, 1890, **257**, 116. — (14) G. F. Bloomfield, E. H. Farmer et C. G. B. Hose, *J. Chem. Soc.*, 1933, p. 800. — (15) F. Ebel, *Helv. Chim. Acta*, 1929, **12**, 9. — (16) E. Fourneau et J. R. Billeter, *Bull. Soc. Chim. France*, 1940, (5), **7**, 593.

(Institut Pasteur.
Laboratoire de Chimie thérapeutique.)

N° 141. — Sur un dosage gazométrique de l'hydroxylamine; par MM. R. JACQUEMAIN et P. GALLIOT (24.5.45).

Le dosage de l'hydroxylamine en milieu pyridinique est possible à l'uréomètre en utilisant comme oxydant une solution concentrée de permanganate. On simplifie le mode opératoire en opérant comparativement avec une solution étalon d'oxalate d'hydroxylamine.

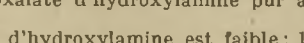
Ayant eu à doser de l'hydroxylamine libre en présence de pyridine, ce qui exclut l'emploi de la méthode acidimétrique habituelle, nous avons été conduits à essayer une méthode gazométrique basée sur l'action de l'hypobromite de sodium. Contrairement à notre attente, cette réaction n'est pas quantitative en milieu pyridinique et semble assez complexe, aussi avons-nous dû l'abandonner.

L'oxydation de l'hydroxylamine ou de ses sels par le permanganate étant quantitative d'après Simon (1), nous avons basé sur cette réaction une méthode de dosage gazométrique et, pour la mettre au point, nous avons utilisé comme sel d'hydroxylamine l'oxalate qui, d'après l'auteur ci-dessus indiqué, est le plus facile à préparer à l'état pur, le plus stable et le seul pratique pour faire des solutions titrées par pesée.

Préparation de l'oxalate d'hydroxylamine (2).

42 g d'acide oxalique cristallisé (1/3 de molécule) sont dissous dans 80 cm³ d'eau à 90° environ. On ajoute peu à peu par petites quantités 46,5 g de chlorhydrate d'hydroxylamine (1/3 de molécule) puis, après dissolution complète, 47 g de car-

bonate de potassium finement pulvérisé (1/3 de molécule). Au fur et à mesure de l'addition du carbonate, l'oxalate se dépose en cristaux très fins.



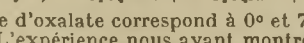
$$(COOK)_2 + 2\ ClH.NH_2OH \rightarrow (COOH.NH_2OH)_2 + 2\ ClK$$

On refroidit sous un courant d'eau et on essore. Par deux recristallisations successives dans 200 cm³ d'eau bouillante et filtration à chaud, on obtient de belles aiguilles blanches d'oxalate d'hydroxylamine pur avec un rendement de 50 0/0 environ.

La solubilité de l'oxalate d'hydroxylamine est faible : 14,5 g par litre à 15°. Aussi avons-nous employé comme étalon une solution à 12 g par litre.

Mode opératoire.

Le permanganate oxyde l'oxalate d'hydroxylamine en milieu neutre selon la formule :



$$2\ MnO_4K + 4\ (COOH.NH_2OH)_2 \rightarrow 2\ C_2O_4HK + 2\ C_2O_4Mn + 3\ N_2 + ON_2 + 15\ OH_2$$

il s'ensuit qu'à une molécule d'oxalate correspond à 0° et 760 mm un dégagement (N_2 et N_2O) de 22,41 litres. L'expérience nous ayant montré que le volume dégagé était toujours supérieur à la quantité calculée, une analyse complète à la pipette de Doyère a permis la vérification de la formule de Simon (dosage du protoxyde d'azote par l'alcool absolu) et a mis en évidence la présence d'une notable quantité d'anhydride carbonique provenant de l'oxydation du radical oxalique par l'excès de permanganate qu'il est nécessaire d'employer.

Finalement le mode opératoire choisi est le suivant : on utilise un uréomètre à mercure d'Yvon dans lequel on introduit la solution titrée d'oxalate d'hydroxylamine; après avoir rincé deux fois avec 1 cm³ d'eau distillée, qu'on fait passer elle aussi dans le mesureur, on remplit le réservoir supérieur d'une solution de permanganate de potassium à 30 0/00. La solution de permanganate est introduite goutte à goutte dans le mesureur (l'uréomètre étant bien soulevé sur la cuve) jusqu'à obtention d'une teinte rose persistante indiquant un léger excès de permanganate. On aspire à la trompe à eau la solution oxydante restant dans le réservoir supérieur qu'on rince avec un peu d'eau, puis on y verse une solution de potasse à 80 0/0 et on en fait passer 1 cm³ environ dans le mesureur pour absorber la petite quantité d'anhydride carbonique formée. L'expérience montre qu'il n'y a pas lieu de craindre une oxydation en milieu alcalin, la quantité de permanganate étant trop faible.

Après agitation par retournements, l'uréomètre est placé dans une cuve à eau où on mesure le volume gazeux dégagé dès que l'équilibre de température s'est établi, ce qui demande un certain temps, la réaction d'oxydation étant fortement exothermique.

Par suite de la faible contenance du mesureur, du volume des réactifs à y introduire et de la relative importance du dégagement gazeux, il n'est guère possible d'employer des prises de solution titrée d'oxalate d'hydroxylamine supérieures à 5-6 cm³. Le volume dégagé étant de 8 à 9 cm³ et l'uréomètre gradué en 1/20 de cm³ (dont on peut facilement apprécier la demi-division), il en résulte que le dosage doit pouvoir être effectué à 0,5 0/0 environ, ce que prouve l'expérience.

Voici quelques-uns des résultats obtenus avec une solution aqueuse d'oxalate d'hydroxylamine.

Oxalate hydroxylamine		Volume gazeux en cm³				
cm³ solution 12 0/0	Poids en mg	Lu et ramené	Calculé	Différence en cm³	Poids trouvé en mg	Erreur 0/0
3	36	5,17	5,17	0	36	0
4	48	6,94	6,90	0.04	48,3	0,6
5	60	8,64	8,62	0.02	60.14	0.23
5	60	8,59	8,62	0,03	59,79	0,34

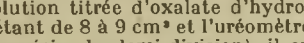
On peut donc doser une solution inconnue d'oxalate d'hydroxylamine en utilisant les formules ci-dessous dont les coefficients sont calculés d'après la réaction d'oxydation et dans lesquelles « n » est le volume gazeux ramené aux conditions normales :

Poids d'oxalate d'hydroxylamine en g $= n \times 0{,}006961$.

Poids d'hydroxylamine en g $= n \times 0{,}002945$.

Il est plus simple, pour éviter toutes corrections et calculs, d'opérer avec une solution étalon d'oxalate d'hydroxylamine à 12 0/00.

Étendant nos essais au chlorhydrate d'hydroxylamine, nous avons constaté que les résultats obtenus sont d'une précision comparable aux précédents. Dans ce cas, l'oxydation se faisant suivant la formule :



$$2\ MnO_4K + 5\ ClH.NH_2OH \rightarrow 2\ Cl_2Mn + ClK + NO_2K + N_2 + ON_2 + 10\ OH_2$$

le poids de chlorhydrate ou celui de la base contenu dans la prise d'essai est donné par :

Poids de chlorhydrate d'hydroxylamine $= n \times 0{,}007753$.

Poids d'hydroxylamine en g : $n = \times 0{,}003681$.

Pour éviter de ramener le volume gazeux dégagé aux conditions normales, ce qui est toujours fastidieux, il est préférable d'opérer comme précédemment par comparaison. Dans ce cas, on ne peut utiliser une solution étalon de chlorhydrate d'hydroxylamine par suite de la grande hygroscopicité de ce sel; on utilisera donc une solution d'oxalate d'hydroxylamine à 12 0/00. Si « a » est le volume dégagé par 5 cm³ de la solution d'oxalate et « b » celui dégagé dans les mêmes conditions par 5 cm³ de la solution de chlorhydrate, le titre de cette dernière en g par litre est : $\frac{b}{a} \cdot 13{,}37$.

Il est à noter que dans le dosage du chlorhydrate d'hydroxylamine l'introduction de lessive de potasse est évidemment inutile, ce qui simplifie le mode opératoire.

Lorsqu'on veut opérer en solution pyridinique, on se heurte à l'insolubilité de l'oxalate d'hydroxylamine dans la pyridine pure. Les essais destinés à la mise au point de la méthode furent faits en employant la solution aqueuse d'oxalate d'hydroxylamine à 12 0/00 que l'on diluait dans l'uréomètre avec un volume égal de pyridine de façon à avoir une solution pyridinique à 50 0/0.

Le chlorhydrate d'hydroxylamine est, lui, parfaitement soluble dans la pyridine anhydre.

La mesure des volumes gazeux se faisait sur l'eau, dans une cuve de 2 litres environ; dans ces conditions, l'erreur due à la tension de vapeur de la pyridine est pratiquement négligeable par suite de la grande dilution et aussi de la faible différence des tensions de vapeur de l'hydrate de pyridine (Eb : 93°) et de l'eau. Il est à noter que le dosage par comparaison avec une solution étalon élimine cette faible erreur. Expérimentalement nous avons constaté qu'en solution pyridinique, les erreurs sont de même ordre qu'en solution aqueuse, la constance des résultats étant très bons, elles semblent dues exclusivement à l'emploi de l'uréomètre.

Pour conclure, si la méthode proposée n'a pas, pour les solutions aqueuses, la précision des dosages iodométriques ou alcalimétriques, elle permet cependant d'obtenir des résultats ne comportant pas une erreur supérieure à 0,5 0/0. Elle a l'avantage de ne nécessiter qu'un matériel simple et d'être rapide, surtout lorsqu'on opère par comparaison avec une solution étalon. Elle est enfin seule utilisable lorsqu'il s'agit d'une solution pyridinique d'hydroxylamine, ce qui est intéressant lorsqu'on veut déterminer la marche d'une oximation dans ce milieu ainsi que nous le montrerons dans une prochaine note.

(1) Simon, *C. R.*, 1939, **135**, 1902. — (2) Simon, *Bull. Soc. Chim.*, 1905, **33**, 412.

(École de Chimie de Besançon, 18 mai 1945.)

N° 142. — Sur l'isomérisation de l'acide oléique au cours de la synthèse de la trioléine; par MM. P. DESNUELLE et M. NAUDET (1.6.45).

La technique de préparation de la trioléine par chauffage à 135° pendant 5 heures d'un mélange de glycérine, d'acide oléique pur et d'acide *p*-toluènesulfonique, quoiqu'elle doive être considérée actuellement comme la plus satisfaisante, s'accompagne néanmoins d'une isomérisation notable des chaînes oléiques, révélée par la présence de 8 0/0 d'acides « isoléiques » dans la trioléine brute obtenue. La cristallisation et la distillation moléculaire ne semblent pas, par ailleurs, susceptibles de libérer la trioléine de la totalité des isomères qu'elle contient.

La synthèse de la trioléine a été jusqu'ici réalisée soit par chauffage à 180° et pendant 10 heures, de l'oléate de sodium avec la tribromhydrine (1), soit par estérification directe de la glycérine par l'acide oléique. Ce dernier procédé semble être d'ailleurs le plus couramment utilisé depuis que l'on connaît des catalyseurs permettant d'abaisser considérablement la température nécessaire à la réaction.

C'est ainsi que Wheeler et coll. (2) effectuent cette synthèse de façon remarquablement simple et rapide, en chauffant à 135°, pendant 5 heures, et en présence de 1 0/0 d'acide *p*-toluènesulfonique, un mélange de glycérine anhydre et d'un léger excès d'acide oléique pur (3.4 mol.). L'eau formée en cours de réaction est entraînée continuellement par un courant de N_2 sec et le produit obtenu en fin d'opération est purifié par cristallisation et distillation moléculaire; il possède alors l'indice d'iode théorique : 86,1.

Il faut remarquer cependant qu'à 135° déjà, on peut craindre une notable isomérisation de l'acide oléique.

Il est connu en effet depuis longtemps que les graisses hydrogénées contiennent, en quantités importantes, des acides octadécéniques différents de l'acide oléique naturel. Rangés sous le vocable général d'« isooléique », ces acides proviennent, pour une part, de la saturation sélective de la double liaison Δ-9.10 des acides linoléique et linolénique (3) mais aussi, pour une autre part, de l'isomérisation de l'acide oléique lui-même.

C'est ainsi que des expériences de Moore (4), reprises et précisées par Hilditch et collaborateurs (5, 6), ont montré qu'au cours de l'hydrogénation partielle de l'oléate de méthyle en présence de nickel-kieselguhr, il se forme de l'acide élaïdique ainsi que, quoique en moindres proportions, les formes *cis* et *trans* des acides Δ-8.9 et Δ-10.11-octadécéniques. On assiste donc, à la fois, à une isomérisation *cis-trans* et à une migration le long de la chaîne hydrocarbonnée, de la double liaison Δ-9.10. Cette isomérisation, prise dans son ensemble, dépend d'ailleurs beaucoup de la température utilisée au cours de l'hydrogénation : peu accusée aux alentours de 100°, elle devient très notable vers 200° (6, 7).

Bauer et Ermann de leur côté (8), hydrogénant du linolénate de méthyle à 20° en présence de palladium, ont bien noté l'apparition d'acide élaïdique mais n'ont pu déceler aucune migration des doubles liaisons; à 180° au contraire, en présence de nickel-kieselguhr, une telle migration peut être aisément mise en évidence (9).

Il paraissait alors indiqué de déterminer si l'élévation de la température n'est pas susceptible, à elle seule, de déclencher le processus d'isomérisation. C'est ce qu'ont recherché Bauer et Krallis (10) en chauffant à 250° de l'acide oléique en atmosphère d'azote. La migration de la double liaison est, dans ces conditions, suffisamment importante pour permettre aux auteurs de caractériser par oxydation à l'ozone, la présence de l'acide Δ-10.11-octadécénique.

Si ces expériences ne précisent pas l'action de la température sur la formation d'acide élaïdique, elles nous permettent toutefois de prévoir la présence de chaînes « isooléiques » dans des préparations d'acide et de glycérides oléiques soumises à un chauffage prolongé. Il est intéressant, en particulier, de savoir si une telle isomérisation se produit déjà de façon notable aux températures utilisées pour la synthèse de la trioléine. Dans l'affirmative, en effet, la pureté du produit obtenu peut s'en trouver compromise.

Il est bien connu d'autre part que ces acides « isooléiques », quoique toujours insaturés, forment des sels de plomb peu solubles dans l'alcool; ils apparaissent donc dans la fraction dite « solide » d'après Twitchell et lui confèrent un indice d'iode facilement mesurable. Utilisant ce fait, Grossfeld et coll. (11, 12) ont mis au point une méthode permettant leur estimation rapide et commode dans les graisses hydrogénées.

Au cours du présent travail, nous nous sommes proposé de suivre, grâce à cette méthode, la formation d'acides « isooléiques » au cours de la synthèse de la trioléine.

Partie expérimentale.

Rappelons tout d'abord brièvement la technique de dosage des acides isooléiques telle que nous l'avons employée : 2,5-3 g de glycérides sont chauffés à reflux avec 30 cm³ de potasse alcoolique (*) pendant 1/2 heure. On ajoute alors, à l'ébullition, 120 cm³ d'une solution alcoolique d'acétate de plomb (*) et 6 cm³ d'acide acétique glacial. On fait bouillir quelques minutes, ajoute 18 cm³ d'eau, porte de nouveau à l'ébullition, refroidit à 20° et maintient 2 heures à cette température. On centrifuge et lave le précipité avec 4 fois 30 cm³ d'alcool à 70°. Le précipité est alors dissous à chaud dans 120 cm³ d'acétate de plomb alcoolique et 3,5 cm³ d'acide acétique glacial; on ajoute 12 cm³ d'eau, laisse 2 heures à 20°, centrifuge et lave avec 4 fois 30 cm³ d'alcool à 70°. Le précipité est finalement mis en suspension dans l'eau et les acides, libérés par l'acide nitrique dilué, sont repris par l'éther de pétrole. Leur indice d'iode est déterminé par la méthode bromométrique de Kaufmann.

Cette technique, appliquée à une huile naturelle (huile de thé raffinée) et à une graisse hydrogénée (huile d'olive, P. F. = 35°), nous a donné les résultats résumés dans le tableau I.

Tableau I.

Exemples de détermination des acides « isooléiques ».

Huile étudiée	Prise d'essai (g)	Acides « solides » Poids (g)	0/0	Ind. d'I	Acides « isooléiques » (0/0)
Thé.....	2,983	0,261	8,8	0	0
Olive hydrogénée ...	3,069	1,152	37,6	30,9	1 2,8

(*) 40 cm³ de potasse (D = 1,5) sont mélangés à 40 cm³ d'eau et portés à 1 litre avec de l'alcool à 95°.

(**) 50 g d'acétate de plomb cristallisé sont mélangés à 5 cm³ d'acide acétique glacial et portés à 1 litre avec de l'alcool à 80°.

Les chiffres du tableau I nous montrent que les sels de plomb insolubles séparés d'une huile naturelle, selon la technique de Grossfeld, possèdent un indice d'iode rigoureusement nul. L'on peut donc être certain que, dans ces conditions expérimentales, il n'y a pas entraînement d'acide oléique et que l'indice d'iode observé avec des graisses isomérisées provient uniquement des acides « isooléiques ». Ces derniers acides sont-ils toutefois précipités de façon quantitative? La question est évidemment fort complexe et certains auteurs semblent y répondre par la négative (13). Il convient donc, jusqu'à plus ample informé, de ne pas attacher aux résultats qui vont suivre, une valeur par trop absolue mais, bien plutôt, de les considérer comme exprimant des teneurs minima.

Ces divers points étant fixés, nous avons cherché à mettre en évidence, grâce à cette méthode, si la synthèse de la trioléine s'accompagne d'une isomérisation notable de l'acide oléique. Afin, d'une part, d'obtenir un précipité d'acides « solides » suffisamment important et, d'autre part, de nous placer dans des conditions aussi voisines que possible de celles de l'expérience-témoin effectuée sur l'huile de thé, nous avons ajouté de l'acide palmitique pur à chaque échantillon analysé.

L'acide oléique pur nécessaire à la synthèse a été préparé à partir d'huile d'olive en éliminant d'abord les acides « solides » selon Hilditch (14) et en formant les sels de lithium des acides « liquides » (15). L'acide régénéré des sels de lithium insolubles a été estérifié par le méthanol et les esters ont été rectifiés deux fois sous 6 mm. La fraction passant entre 187°-189° est saponifiée et l'acide obtenu (indice d'iode : 89,2) est estérifié par la glycérine, selon Wheeler et coll. (2).

Le tableau II donne, tout d'abord, les teneurs en acides « isooléiques » des esters avant distillation, de l'acide oléique « pur » régénéré des esters distillés et de la trioléine brute. Voulant, par ailleurs, en un premier essai d'orientation, déterminer l'influence sur la vitesse d'isomérisation, d'une part, de l'acide *p*-toluènesulfonique et, d'autre part, de la température et de la durée du chauffage, nous avons dosé les acides « isooléiques » dans de l'acide oléique et de la trioléine maintenus 5 heures à 135° ainsi que dans de l'acide oléique chauffé 10 heures à 180°.

TABLEAU II.

Formation d'acides « isooléiques » au cours de la synthèse de la trioléine.

Produit étudié	Prise d'essai (g)	Acide palmitique ajouté (g)	Acides « solides » Poids (g)	Acides « solides » Indice d'iode	Acides « isoléiques » (0/0)
Esters méthyliques avant distillation..	2,492	0,265	0,332	0,6	0,1
Acide oléique « pur » régénéré des esters..	2,414	0,609	0,645	2,4	0,7
Trioléine (1er échantillon)	2,682	0,300	0,551	34,1	7,8
Trioléine (2e échantillon)	2,671	0,356	0,568	33,3	7,9
Acide oléique chauffé 5 heures à 135°...	2,485	0,495	0,651	17,6	5,1
Trioléine chauffée 5 h. à 135°	2,738	0,556	0,844	29,4	10,1
Acide oléique chauffé 10 heures à 180°..	2,408	0,514	0,833	31,3	11,8

Aux chiffres du tableau II, il convient de faire les remarques suivantes :

1° La distillation de l'oléate de méthyle à 190° s'accompagne déjà d'une légère isomérisation;

2° Le chauffage à 135° pendant 5 heures et en présence d'acide *p*-toluènesulfonique produit une importante isomérisation de l'acide oléique : la trioléine brute produite selon la technique d'estérification de Wheeler contient de ce fait 8 0/0 environ d'acides « isooléiques »;

3° L'acide *p*-toluènesulfonique utilisé comme catalyseur d'estérification accélère nettement le processus d'isomérisation : de l'acide oléique ou de la trioléine chauffée à 135° pendant 5 heures en l'absence de ce catalyseur voient en effet leur teneur en acides « isooléiques » augmenter respectivement de 4,4 et de 2,3 0/0; tandis que ce même chauffage, en présence de 1 0/0 de catalyseur, produit 7,1 0/0 d'acides « isooléiques »;

4° Cependant, le chauffage de l'acide oléique à 180° pendant 10 heures produit une isomérisation encore plus importante (11,1 0/0). Des deux techniques proposées pour la synthèse de la trioléine, c'est donc celle de Wheeler qui donne les résultats les moins défavorables à cet égard.

Quoi qu'il en soit, le produit brut d'estérification fourni par cette dernière

technique contient, à côté de traces de glycérides partiellement saturés ainsi que de mono et de dioléine, des quantités notables de glycérides mixtes des acides oléique et « isooléique ». Mais il est à noter ici que si la présence des premières impuretés citées est aisément décelable car elle entraîne une diminution de l'indice d'iode de la préparation, il n'en est pas de même pour les oléoisooléines qui possèdent le même degré d'insaturation que la trioléine. Par ailleurs, ces derniers glycérides ne sont certainement pas éliminés complètement par la cristallisation à laquelle Wheeler et coll. soumettent leur trioléine brute. Il ne nous semble pas, d'autre part, que la distillation moléculaire puisse être beaucoup plus efficace. L'ester méthylique de l'acide oléique en effet,, distille à 151° sous 1 mm tandis que ceux des acides élaïdique et pétrosélinique (Δ-5.6-octadécénique) bouillent à 150° dans les mêmes conditions. Il est donc peu probable que les diverses oléo-isooléines possèdent des tensions de vapeur suffisamment différentes de celle de la trioléine pour permettre leur séparation par distillation moléculaire.

Il ne paraît donc pas interdit de penser que la fraction d'indice d'iode = 86,1 obtenue par Wheeler et réputée par cet auteur être de la trioléine rigoureusement pure, contienne, en réalité, une quantité notable d'oléo-isooléines. Si cette manière de voir se révélait exacte, les caractéristiques physiques et chimiques de la trioléine devraient faire l'objet de nouvelles études.

Remarquons enfin qu'il est très probable que des phénomènes analogues quoique d'une complexité plus grande encore ont également lieu au cours de la préparation de la trilinoléine. Il serait intéressant de vérifier si cette isomérisation partielle peut être rendue responsable de certaines anomalies apparaissant dans les propriétés de ce triglycéride, quand il est préparé par synthèse.

Ce travail a été exécuté grâce à l'appui du Comité d'Organisation des Corps gras et de la Chambre de commerce de Marseille, que nous sommes heureux de remercier ici.

(1) F. Guth, *Ztschr. Biol.*, 1902-1903, **44**, 78. — (2) H. Wheeler, R. W. Riemenschneider et E. Sando, *Journ. biol. Chem.*, 1940, **132**, 687. — (3) K. H. Bauer et J. Mitsotakis, *Chem. Umschau*, 1928, **35**, 137. — (4) C. W. Moore, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1919, **38**, 820 T. — (5) T. P. Hilditch et W. L. Widyarthi, *Proc. Roy. Soc.* (London), 1929, **A. 122**, 552. — (6) T. P. Hilditch et E. C. Jones, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1932, **51**, 202 T. — (7) A. Steger et H. W. Scheffers, *Chem. Umschau*, 1931, **38**, 45 et 61. — (8) K. H. Bauer et F. Ermann, *Chem. Umschau*, 1930, **37**, 240. — (9) Van der Veen, *Chem. Umschau*, 1931, **38**, 89. — (10) K. H. Bauer et M. Krallis, *Chem. Umschau*, 1931, **38**, 201. — (11) J. Grossfeld et A. Simmer, *Ztschr. Unters. Lebensmittel*, 1930, **59**, 237. — (12) J. Grossfeld et J. Peter, *Ztschr. Unters. Lebensmittel*, 1934, **68**, 345. — (13) A. Bömer et B. Hageman, *Fette und Seifen*, 1943, **50**, 1. — (14) T. P. Hilditch, *Chem. products*, 1940. **3**, 78. — (15) E. F. Armstrong et T. P. Hilditch, *Journ. Soc. Chem. Ind.*, 1925, **44**, 45 T.

(Laboratoire National des Matières grasses.
Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 143. — Structure moléculaire et activité œstrogène (I) : Parahydroxybenzyl - α - cyclopentanone; par MM. A. HOREAU et J. JACQUES (11.6.45).

Réunissant sur une molécule simple les deux groupements actifs de l'œstrone en vue d'étudier l'influence de la structure générale sur les propriétés œstrogènes, les auteurs préparent la *p*-hydroxybenzylcyclopentanone. On passe par les stades suivants : *p*-méthoxybenzylcyclopentanone-carbonate d'éthyle, acide *p*-méthoxybenzyladipique, *p*-méthoxybenzylcyclopentanone et *p*-hydroxybenzylcyclopentanone.

Jusqu'ici, parmi les nombreux œstrogènes essayés, on s'est surtout appliqué à conserver dans des molécules plus simples la seule fonction phénol des œstrogènes naturels, négligeant l'autre partie active de la molécule modèle, à savoir le noyau cyclopentanonique.

Parmi les corps de synthèse possédant une action œstrogène, dont Dodds et ses collaborateurs ont fait une étude très complète, les dérivés du 44'-dihydroxydiphénylméthane (1) sont parmi les plus simples de tous. On pouvait donc penser qu'il serait intéressant de substituer à l'un des noyaux phénoliques de ces corps un cycle cyclopentanonique, et de voir quels seraient les effets de cette modification sur le pouvoir œstrogène. Nous avons donc, à cet effet, envisagé la préparation de molécules possédant à la fois un groupement phénol et un noyau cyclopentanonique séparés par un nombre variable de carbones. La préparation du premier terme de cette série : la *p*-hydroxybenzylcyclopentanone, constitue l'objet du présent travail. Les essais physiologiques de cette substance et de ses homologues seront décrits ailleurs. On peut déjà cependant noter que ce premier terme est actif; ce n'est toutefois que très faiblement.

Cette phénolcétone a été préparée par action du chlorure d'anisyle (I) sur la cyclo-

N° 144. — Le rôle de l'acide sulfurique dans les réactions effectuées en sa présence. — II. La sulfonation et la désulfonation des dérivés organiques non saturés; par M. Robert LANTZ (11.6.45).

Dans ce travail on décrit un mécanisme qui permet d'expliquer le comportement des réactions de sulfonation et de désulfonation effectuées en présence d'acide sulfurique, sur des composés organiques non saturés et particulièrement sur des dérivés aromatiques. Il explique la manière dont varient les vitesses de ces réactions lorsque la concentration en acide du milieu change. Ce mécanisme consiste essentiellement en la fixation primaire d'un atome cationoïde, celui de soufre du SO_3 pour la première de ces réactions et le proton pour la seconde, sur une paire électronique non partagée de l'atome de carbone sur lequel se produit la réaction. Cette paire électronique appartient à une forme réactive ou à une forme limite mésomère du corps à sulfoner ou de l'anion de l'acide sulfonique que l'on désulfone. Le SO_3 qui réagit dans la sulfonation peut être considéré comme se trouvant en équilibre dans les acides sulfuriques de toutes teneurs; le proton actif dans la désulfonation est fourni par un acide énergique, généralement SO_4H_2 et quelquefois $S_2O_7H_2$. La fixation précédente est naturellement suivie de l'élimination soit du proton, soit du groupe sulfonique qui préexistait sur l'atome de carbone réagissant.

Dans un travail antérieur (1) nous avons indiqué comment on peut concevoir le rôle de l'acide sulfurique dans les réactions où il sert de solvant. L'étude de son action sur l'acide nitrique permet, en particulier, de se faire une opinion sur la nature des substances actives qui interviennent au cours d'une nitration. Au contraire nous n'avons pas donné de précisions concernant les corps qui agissent dans la sulfonation ou la désulfonation; nous nous sommes contenté de signaler que pour la première de ces réactions les anions SO_4H^- ou SO_4^{--} sont certainement peu actifs ou inactifs (2) et que la seconde se produit après fixation, sur le produit à désulfoner, d'un proton qui, naturellement, est fourni par l'acide sulfurique. Dans le présent mémoire nous exposons quelques idées conduisant à une explication du mécanisme élémentaire de ces phénomènes qui cadre bien avec l'expérience.

Il y a tout d'abord lieu d'examiner la nature des substances contenues dans l'acide sulfurique et la manière dont la concentration de celui-ci agit sur leur proportion.

Le fait que l'acide monohydraté est fumant indique qu'il est partiellement dissocié en anhydride sulfurique et en eau; ces dernières substances sont d'ailleurs combinées de façon plus ou moins complète avec l'acide sulfurique en excès sous forme d'acide pyrosulfurique $S_2O_7H_2$ et d'acides hydratés H_2O, nSO_4H_2. Tous ces corps, y compris l'acide sulfurique, peuvent en outre s'ioniser : les acides les plus forts en donnant les anions correspondants et des protons qui se fixent sur les produits relativement les plus basiques en fournissant des cations. Il se produit ainsi, d'une part SO_4H^- et $S_2O_7H^-$ et, d'autre part, l'ion hydroxonium H_3O^+ solvaté et l'ion sulfacidium $SO_4H_3^+$ de Hantzsch (3) (4). On comprend ainsi que l'acide sulfurique monohydraté soit conducteur de l'électricité, il l'est d'ailleurs faiblement, car les cations précédents n'existent qu'en petite quantité : H_3O^+ étant donné la faible quantité d'eau formée par la dissociation et $SO_4H_3^+$ par suite de la faible tendance de SO_4H_2 à fixer un proton.

Si l'on fait abstraction des réactions de solvatation de H_3O^+ et H_2O et des réactions de polymérisation, l'état d'équilibre entre les corps précédents peut être représenté par les formules suivantes (*) :

$$SO_4H_2 \rightleftarrows SO_3 + H_2O \quad (1) \qquad SO_3 + SO_4H_2 \rightleftarrows S_2O_7H_2 \quad (2)$$

$$H_2O + SO_4H_2 \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4H^- \quad (3) \qquad H_2O + S_2O_7H_2 \rightleftarrows H_3O^+ + S_2O_7H^- \quad (4)$$

$$SO_4H_2 + SO_4H_2 \rightleftarrows SO_4H_3^+ + SO_4H^- \quad (5) \qquad SO_4H_2 + S_2O_7H_2 \rightleftarrows SO_4H_3^+ + S_2O_7H^- \quad (6)$$

Lorsqu'on ajoute de l'anhydride sulfurique dans l'acide monohydraté, l'eau tend à disparaître par suite de la rétrogradation de l'équilibre 1 tandis que la quantité d'acide pyrosulfurique augmente d'après 2. Ce dernier acide étant vraisemblablement beaucoup plus fort que l'acide sulfurique (5), il en résulte une augmentation importante des ions sulfacidium formés selon 6 et, par conséquent, une

(*) Hammett et Deyrup (6) ne font pas participer l'acide pyrosulfurique aux équilibres fixant l'état du système; ceux-ci sont alors uniquement représentés par la formule 5 et par la somme des formules 1 et 3. Ces auteurs font remarquer que leurs hypothèses ne sont pas suffisantes pour expliquer la forme de la courbe de fusion des oléums faibles. Cet inconvénient est supprimé si l'on admet l'intervention de $S_2O_7H_2$. Cette supposition est justifiée par les observations de Baumgarten (6 *bis*) qui a montré que cet acide ou plutôt ses anions se forment très probablement lorsqu'on fait agir SO_3 sur SO_4H_2, même en présence d'eau.

rétrogradation de la petite ionisation correspondant à 5 qui devient rapidement négligeable. Pour les oléums, même très faibles, il n'entre plus en jeu pratiquement que les équilibres 2 et 6.

On comprend ainsi que la conductibilité commence par augmenter par suite de l'accroissement de l'ionisation. Elle diminue ensuite du fait de la disparition progressive, d'abord de l'acide sulfurique servant de base et ensuite du donneur de protons $S_2O_7H_2$ (7).

Si, au contraire, on dilue l'acide monohydraté avec de l'eau, la quantité de SO_3 libre diminue rapidement par suite des changements dans l'équilibre 1; pour une concentration encore très voisine de 100 0/0 cette quantité devient extrêmement faible mais on peut considérer qu'elle ne s'annule pas, même lorsque la proportion d'eau devient grande. Ce fait se comprend de la même façon que la persistance des ions hydrogène dans la solution aqueuse d'une base forte, malgré la très grande concentration en ions OH^-. Il n'est pas possible de déterminer par le calcul la concentration du SO_3 libre parce que les réactions d'équilibre sont insuffisamment connues et surtout parce que la loi d'action de masse n'est pas applicable à la plupart des mélanges acides, par suite de leur trop grande force ionique. On peut cependant se faire ainsi une idée de son ordre de grandeur et montrer qu'elle décroît certainement très rapidement avec la concentration de l'acide sulfurique, la variation étant particulièrement forte lorsque cette concentration est voisine de 100 0/0.

Si, comme nous le verrons, la considération de la quantité extrêmement faible de SO_3 existant dans les acides sulfuriques aqueux a de l'importance dans l'explication du mécanisme de la sulfonation, elle n'en a aucune pratiquement sur les équilibres qui déterminent l'état du système. Il en résulte que les équilibres 1, 2, 4, 6 n'entrent plus alors en jeu. Il en est de même de l'équilibre 5 par suite de sa rétrogradation quasi-totale produite par les grandes quantités d'ions SO_4H^- formés par réaction 3. Des six équilibres décrits plus haut, il ne subsiste plus alors que celui qui correspond à cette dernière. L'examen des courbes de fusion (6) et l'étude de l'acidité au moyen d'indicateurs colorés (8) montrent qu'il en est déjà ainsi lorsque la quantité d'eau introduite dans le monohydrate n'est que de 0,2 0/0. Hammett et Deyrup (8) ont montré que l'on peut alors appliquer la loi d'action de masse aux réactions acide-base qui ont lieu dans ce milieu. On peut cependant déduire des résultats de ces auteurs que lorsque la teneur en eau atteint 5 à 6 0/0 les calculs ne donnent plus de résultats exacts, probablement par suite également de la force ionique trop considérable. Ils peuvent cependant donner des indications grossières, qui paraissent suffisantes pour une étude qualitative. On trouve ainsi que la quantité d'acide non ionisé varie beaucoup plus rapidement que celle de l'acide sulfurique total (*), mais cependant relativement beaucoup moins vite que la concentration en SO_3 libre. Elle s'annule naturellement de façon presque complète dans les acides très dilués.

L'augmentation de l'ionisation produite par l'addition d'eau dans l'acide monohydraté conduit à une augmentation de la conductibilité. Comme celle-ci augmente aussi par addition de SO_3 on comprend qu'elle présente un minimum pour la composition correspondant à l'acide précédent (7).

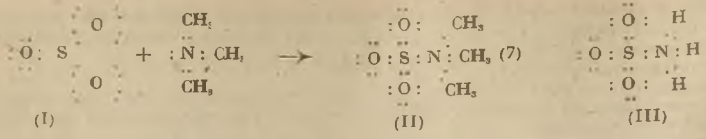
Différents « acides » (selon Bronsted) sont susceptibles d'apparaître au cours de la dilution; ils sont constitués par H_2O ou H_3O^+ combinés à l'acide sulfurique. Étant plus faibles que ce dernier nous verrons qu'ils sont généralement de peu d'importance dans l'explication des réactions étudiées. Nous ne nous en occuperons pas; leur prise en considération ne changerait d'ailleurs pas nos conclusions purement qualitatives.

Sulfonation.

La fixation de l'anhydride sulfurique sur une amine tertiaire, par exemple la pyridine ou la triméthylamine, constitue un exemple particulièrement simple de sulfonation. La réaction s'explique alors par la structure des deux réactifs. L'anhydride sulfurique doit être considéré comme ayant la formule symétrique I dans laquelle l'atome de soufre est entouré d'un sextet (**) et possède ainsi des propriétés cationoïdes ou électrophiles (9); la lacune de deux électrons est susceptible d'être comblée par la paire électronique non partagée de l'atome d'azote (atome anionoïde ou nucléophile). Avec la triméthylamine, la réaction est symbolisée par la formule 7 (12):

(*) Cette conclusion est en accord avec les résultats de Hammett et Deyrup (8). Leur fonction d'acidité H_0 qui, à une constante près, représente le logarithme du rapport des affinités de SO_4H^- et SO_4H_2 diminue en effet rapidement lorsque la concentration augmente.

(**) Cette formule est en accord avec la valeur nulle du moment électrique (10) et avec les résultats de Palmer (11) qui a montré au moyen de la diffraction électronique, effectuée en milieu gazeux, que la structure de la molécule de SO_3 est plane et symétrique.



(I) (II) (III)

On obtient ainsi un corps que l'on peut considérer avec Pfeiffer (13) comme le sel interne $^-O_3S{-}N(CH_3)_3^+$, ayant la constitution bétaïnique d'un ion amphotère. Il présente donc beaucoup d'analogies avec certains sels d'ammonium à salification externe tels que $Cl^-[C_6H_5{-}SO_3{-}N(CH_3)_3]^+$ (14).

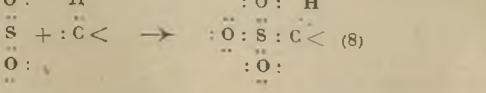
Lorsque l'amine, au lieu d'être tertiaire, comporte un atome d'hydrogène lié à l'azote, il y a tout lieu de penser qu'il se forme un produit analogue : avec l'ammoniaque on obtiendrait le corps III qui est l'ion amphotère de l'acide aminosulfonique $HO_3S{-}NH_3$ (15); ce corps est susceptible de perdre un proton en laissant l'anion aminosulfonique $(O_3S{-}NH_2)^-$.

On sait que les paires électroniques non partagées d'autres éléments peuvent agir comme celle de l'azote trivalent. Celles de l'oxygène divalent ont cependant moins de tendance à se lier que la précédente. Le fait que l'eau est une base plus faible que l'ammoniaque montre, en particulier, qu'il en est ainsi pour la liaison avec le proton. C'est également le cas pour la liaison avec SO_3 comme le prouve l'expérience de Baumgarten (16) dans laquelle cet anhydride, entraîné par un courant d'air se combine dans une proportion de 70 0/0 avec l'ammoniaque d'une solution aqueuse en donnant le sel triammoniacal de l'acide iminodisulfonique et l'aminosulfonate d'ammonium. La fixation se fait donc moins facilement sur l'eau que sur l'ammoniaque. Les combinaisons que Suter, Evans et Triefer (17) ont obtenues récemment avec le dioxane et une ou deux molécules de SO_3 montrent que l'oxygène organique peut quand même agir de façon semblable à l'azote en se liant à cet anhydride. On peut aussi admettre avec Baumgarten (15) que l'anion persulfurique résulte d'une combinaison analogue avec SO_3 d'un atome d'oxygène de l'anion $SO_4^=$.

Le fluor, élément qui suit les deux précédents dans la deuxième période de la classification, peut également se combiner avec des atomes cationoïdes lorsqu'il se trouve déjà en combinaison avec un autre atome. Il est susceptible de se lier avec la proton quoique encore plus difficilement que l'oxygène divalent. Sous l'influence des acides très forts, l'acide fluorhydrique donne le cation hydrofluoracidium $(H:\ddot{F}:H)^+$ de Hantzsch, susceptible de former des sels isolables en combinaison avec les anions ClO_4^- ou BF_4^- (18). Par action de l'anhydride sulfurique les fluorures donnent les fluorsulfonates (19). Il est probable que dans une première phase il y a simple fixation de SO_3 sur l'atome F.

Contrairement aux précédents, l'atome de carbone à valence normale ne porte aucune paire électronique non partagée. Les dérivés organiques non saturés et, en particulier, les composés aromatiques peuvent cependant réagir comme si certains de leurs atomes de carbone comportaient une telle paire. Il leur correspond alors une ou plusieurs formules que l'on peut considérer comme représentant des molécules réelles (20) ou comme des formules limites de la théorie de la mésomérie. Parmi celles du benzène, on peut écrire la suivante (*) :

Les atomes cationoïdes peuvent, en principe, se lier à ces composés : il en est ainsi du proton provenant d'un acide énergique; la matière organique se comporte alors comme ayant des propriétés basiques (voir 21). L'anhydride sulfurique se fixe de la même façon en donnant la réaction 8 analogue à 7 :

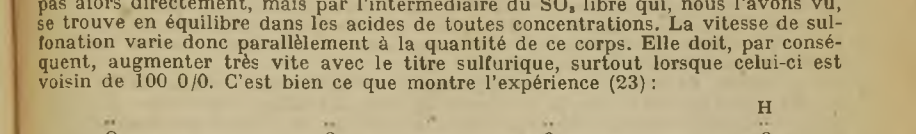


Le carbone possède alors une forte tendance à reprendre sa structure tricoordinée primitive en éliminant le SO_3 ou le proton. Dans ce dernier cas il fournit l'anion

(*) D'autres sont possibles comportant seulement une double liaison ou n'en comportant aucune et respectivement deux ou trois atomes à paires électroniques non partagées.

$>\underset{\cdot\cdot}{C}:SO_3$ dont la formule habituelle est $\geqslant C-SO_3$; ces deux formules représentent aussi, selon les conceptions, soit deux formes réelles, soit des structures limites mésomées. Le proton peut éventuellement se fixer à nouveau sur le SO_3 en donnant l'acide sulfonique $\geqslant C\ SO_3H$.

La sulfonation par l'acide sulfurique ne peut se produire par un mécanisme analogue au précédent, car l'atome de soufre de ce réactif possède un octet électronique complet (22) (formule IV). Il y a lieu d'admettre que la réaction ne se fait pas alors directement, mais par l'intermédiaire du SO_3 libre qui, nous l'avons vu, se trouve en équilibre dans les acides de toutes concentrations. La vitesse de sulfonation varie donc parallèlement à la quantité de ce corps. Elle doit, par conséquent, augmenter très vite avec le titre sulfurique, surtout lorsque celui-ci est voisin de 100 0/0. C'est bien ce que montre l'expérience (23) :



(IV) (V) (VI) (VII)

L'analogie du mécanisme de la fixation du proton sur une base avec celui du premier stade de la sulfonation permet d'expliquer que la vitesse de cette dernière réaction augmente avec la « basicité » du produit traité (24).

Contrairement à l'acide sulfurique, l'acide nitrique peut être écrit sous une forme V (qu'il y a lieu de considérer soit comme réelle soit comme une structure limite mésomée) possédant une lacune électronique sur l'atome d'azote. Il en est de même des formes VI et VII des cations nitracidium ou hydronitracidium que, selon Hantzsch (25), il forme en milieu sulfurique. Ces trois substances sont donc capables de produire directement une nitration en se fixant tout d'abord sur une paire électronique non partagée du corps à nitrer.

Les mécanismes proposés antérieurement pour la sulfonation n'expliquent pas les caractères essentiels de cette réaction. Il en est ainsi de la théorie de Wieland (25 *bis*), souvent admise, où le premier stade consiste en la fixation, sur la double liaison, des ions SO_3H^+ et OH^- qui se produit comme celle des ions d'un hydracide. C'est aussi le cas de la théorie de Michaël (25 *ter*) qui suppose, tout d'abord, une « aldolisation » de l'acide sulfurique ou de l'acide pyrosulfurique par fixation d'un atome d'hydrogène du corps organique sur l'un des atomes d'oxygène simplement liés au soufre et par celle du radical restant sur ce dernier atome.

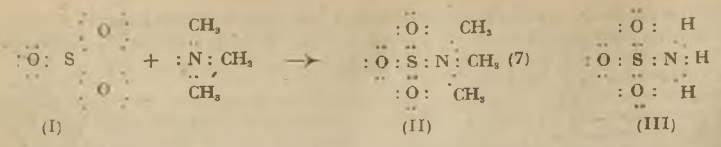
Désulfonation.

La désulfonation d'un acide sulfonique aromatique, en présence d'un acide, présente beaucoup d'analogies avec la substitution d'un atome d'hydrogène du noyau benzène lors d'une nitration, une halogénation ou une sulfonation. On constate, en particulier, que les groupes qui orientent la substitution en ortho-para favorisent également la désulfonation dans ces positions : les acides sulfoniques substitués en ortho ou para par un groupe OH, HN_2 ou CH_3 sont, on le sait, plus facilement désulfonables que leurs isomères méta. On peut citer comme exemples les acides toluènes sulfoniques (27) et les acides sulfaniliques. Une autre ressemblance étroite entre ces phénomènes résulte de la similitude de l'action des substituants sur leur vitesse : tous deux, en effet, sont accélérés par la présence des groupes « basifiants » CH_3, OCH_3, $N(CH_3)_2$ liés au noyau et, au contraire, ralentis par celles des groupes « acidifiants » NO_2, Cl, Br.

On peut supposer, d'après cela, que leur mécanisme est semblable. Nous avons vu que, dans la sulfonation, il y a d'abord fixation d'un atome « cationoïde » sur une paire électronique non partagée située sur un atome de carbone d'une forme réagissante du noyau aromatique (*). On admet aujourd'hui qu'un processus analogue agit dans le premier stade de la nitration (28) ou de l'halogénation (27 *bis*). On peut donc admettre que dans la première phase de la désulfonation, l'atome cationoïde est le proton, puisque la vitesse de la réaction augmente beaucoup avec la force de l'acide et sa concentration (26).

La possibilité de fixer un proton sur le noyau aromatique sous l'action de l'acide sulfurique, résulte des travaux que nous avons rappelés plus haut (voir en outre (6) (24). Ingold, Raisin et Wilson (29) en ont apporté une démonstration supplé-

(*) On sait que certaines substitutions peuvent aussi se produire à la suite de la fixation d'un atome « anionoïde » sur la lacune électronique susceptible de se trouver sur un atome de carbone appartenant à la forme réactive d'un noyau benzène. Il en est ainsi par exemple de la substitution du chlore des *o*- et *p*-chloronitrobenzène par différents réactifs et aussi dans quelques cas particuliers de la substitution d'un atome d'hydrogène du cycle aromatique.



(I) (II) (III)

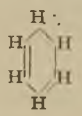
On obtient ainsi un corps que l'on peut considérer avec Pfeiffer (13) comme le sel interne $^{-}O_3S{-}N(CH_3)_3^{+}$, ayant la constitution bétaïnique d'un ion amphotère. Il présente donc beaucoup d'analogies avec certains sels d'ammonium à salification externe tels que $Cl^{-}[C_4H_9{-}SO_3{-}N(CH_3)_3]^{+}$ (14).

Lorsque l'amine, au lieu d'être tertiaire, comporte un atome d'hydrogène lié à l'azote, il y a tout lieu de penser qu'il se forme un produit analogue : avec l'ammoniaque on obtiendrait le corps III qui est l'ion amphotère de l'acide aminosulfonique $HO_3S{-}NH_2$ (15); ce corps est susceptible de perdre un proton en laissant l'anion aminosulfonique $(O_3S{-}NH_2)^{-}$.

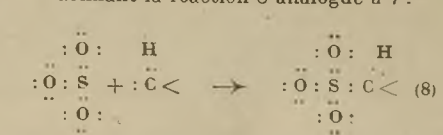
On sait que les paires électroniques non partagées d'autres éléments peuvent agir comme celle de l'azote trivalent. Celles de l'oxygène divalent ont cependant moins de tendance à se lier que la précédente. Le fait que l'eau est une base plus faible que l'ammoniaque montre, en particulier, qu'il en est ainsi pour la liaison avec le proton. C'est également le cas pour la liaison avec SO_3 comme le prouve l'expérience de Baumgarten (16) dans laquelle cet anhydride, entraîné par un courant d'air se combine dans une proportion de 70 0/0 avec l'ammoniaque d'une solution aqueuse en donnant le sel triammoniacal de l'acide iminodisulfonique et l'aminosulfonate d'ammonium. La fixation se fait donc moins facilement sur l'eau que sur l'ammoniaque. Les combinaisons que Suter, Evans et Triefer (17) ont obtenues récemment avec le dioxane et une ou deux molécules de SO_3 montrent que l'oxygène organique peut quand même agir de façon semblable à l'azote en se liant à cet anhydride. On peut aussi admettre avec Baumgarten (15) que l'anion persulfurique résulte d'une combinaison analogue avec SO_3 d'un atome d'oxygène de l'anion $SO_4^{=}$.

Le fluor, élément qui suit les deux précédents dans la deuxième période de la classification, peut également se combiner avec des atomes cationoïdes lorsqu'il se trouve déjà en combinaison avec un autre atome. Il est susceptible de se lier avec la proton quoique encore plus difficilement que l'oxygène divalent. Sous l'influence des acides très forts, l'acide fluorhydrique donne le cation hydrofluoracidium $(H{:}\ddot{F}{:}H)^{+}$ de Hantzsch, susceptible de former des sels isolables en combinaison avec les anions ClO_4^{-} ou BF_4^{-} (18). Par action de l'anhydride sulfurique les fluorures donnent les fluorsulfonates (19). Il est probable que dans une première phase il y a simple fixation de SO_3 sur l'atome F.

Contrairement aux précédents, l'atome de carbone à valence normale ne porte aucune paire électronique non partagée. Les dérivés organiques non saturés et, en particulier, les composés aromatiques peuvent cependant réagir comme si certains de leurs atomes de carbone comportaient une telle paire. Il leur correspond alors une ou plusieurs formules que l'on peut considérer comme représentant des molécules réelles (20) ou comme des formules limites de la théorie de la mésomérie. Parmi celles du benzène, on peut écrire la suivante (*) :



Les atomes cationoïdes peuvent, en principe, se lier à ces composés : il en est ainsi du proton provenant d'un acide énergique; la matière organique se comporte alors comme ayant des propriétés basiques (voir 21). L'anhydride sulfurique se fixe de la même façon en donnant la réaction 8 analogue à 7 :

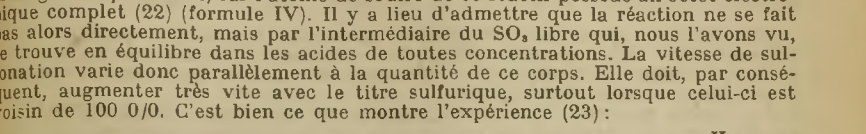


Le carbone possède alors une forte tendance à reprendre sa structure tricoordinée primitive en éliminant le SO_3 ou le proton. Dans ce dernier cas il fournit l'anion

(*) D'autres sont possibles comportant seulement une double liaison ou n'en comportant aucune et respectivement deux ou trois atomes à paires électroniques non partagées.

$>C : SO_3$ dont la formule habituelle est $\geqslant C-SO_3$; ces deux formules représentent aussi, selon les conceptions, soit deux formes réelles, soit des structures limites mésomées. Le proton peut éventuellement se fixer à nouveau sur le SO_3 en donnant l'acide sulfonique $\geqslant C\ SO_3H$.

La sulfonation par l'acide sulfurique ne peut se produire par un mécanisme analogue au précédent, car l'atome de soufre de ce réactif possède un octet électronique complet (22) (formule IV). Il y a lieu d'admettre que la réaction ne se fait pas alors directement, mais par l'intermédiaire du SO_3 libre qui, nous l'avons vu, se trouve en équilibre dans les acides de toutes concentrations. La vitesse de sulfonation varie donc parallèlement à la quantité de ce corps. Elle doit, par conséquent, augmenter très vite avec le titre sulfurique, surtout lorsque celui-ci est voisin de 100 0/0. C'est bien ce que montre l'expérience (23) :



(IV) (V) (VI) (VII)

L'analogie du mécanisme de la fixation du proton sur une base avec celui du premier stade de la sulfonation permet d'expliquer que la vitesse de cette dernière réaction augmente avec la « basicité » du produit traité (24).

Contrairement à l'acide sulfurique, l'acide nitrique peut être écrit sous une forme V (qu'il y a lieu de considérer soit comme réelle soit comme une structure limite mésomée) possédant une lacune électronique sur l'atome d'azote. Il en est de même des formes VI et VII des cations nitracidium ou hydronitracidium que, selon Hantzsch (25), il forme en milieu sulfurique. Ces trois substances sont donc capables de produire directement une nitration en se fixant tout d'abord sur une paire électronique non partagée du corps à nitrer.

Les mécanismes proposés antérieurement pour la sulfonation n'expliquent pas les caractères essentiels de cette réaction. Il en est ainsi de la théorie de Wieland (25 *bis*), souvent admise, où le premier stade consiste en la fixation, sur la double liaison, des ions SO_3H^+ et OH^- qui se produit comme celle des ions d'un hydracide. C'est aussi le cas de la théorie de Michaël (25 *ter*) qui suppose, tout d'abord, une « aldolisation » de l'acide sulfurique ou de l'acide pyrosulfurique par fixation d'un atome d'hydrogène du corps organique sur l'un des atomes d'oxygène simplement liés au soufre et par celle du radical restant sur ce dernier atome.

Désulfonation.

La désulfonation d'un acide sulfonique aromatique, en présence d'un acide, présente beaucoup d'analogies avec la substitution d'un atome d'hydrogène du noyau benzène lors d'une nitration, une halogénation ou une sulfonation. On constate, en particulier, que les groupes qui orientent la substitution en ortho-para favorisent également la désulfonation dans ces positions : les acides sulfoniques substitués en ortho ou para par un groupe OH, HN_2 ou CH_3 sont, on le sait, plus facilement désulfonables que leurs isomères méta. On peut citer comme exemples les acides toluènes sulfoniques (27) et les acides sulfaniliques. Une autre ressemblance étroite entre ces phénomènes résulte de la similitude de l'action des substituants sur leur vitesse : tous deux, en effet, sont accélérés par la présence des groupes « basifiants » CH_3, OCH_3, $N(CH_3)_2$ liés au noyau et, au contraire, ralentis par celles des groupes « acidifiants » NO_2, Cl, Br.

On peut supposer, d'après cela, que leur mécanisme est semblable. Nous avons vu que, dans la sulfonation, il y a d'abord fixation d'un atome « cationoïde » sur une paire électronique non partagée située sur un atome de carbone d'une forme réagissante du noyau aromatique (*). On admet aujourd'hui qu'un processus analogue agit dans le premier stade de la nitration (28) ou de l'halogénation (27 *bis*). On peut donc admettre que dans la première phase de la désulfonation, l'atome cationoïde est le proton, puisque la vitesse de la réaction augmente beaucoup avec la force de l'acide et sa concentration (26).

La possibilité de fixer un proton sur le noyau aromatique sous l'action de l'acide sulfurique, résulte des travaux que nous avons rappelés plus haut (voir en outre (6) (24). Ingold, Raisin et Wilson (29) en ont apporté une démonstration supplé-

(*) On sait que certaines substitutions peuvent aussi se produire à la suite de la fixation d'un atome « anionoïde » sur la lacune électronique susceptible de se trouver sur un atome de carbone appartenant à la forme réactive d'un noyau benzène. Il en est ainsi par exemple de la substitution du chlore des *o*- et *p*-chloronitrobenzène par différents réactifs et aussi dans quelques cas particuliers de la substitution d'un atome d'hydrogène du cycle aromatique.

mentaire particulièrement concluante en prouvant que les atomes d'hydrogène liés au noyau benzène peuvent s'échanger avec le deutérium de l'acide sulfurique lourd concentré. Ils ont ainsi détecté l'échange d'hydrogène, qui se produirait dans des conditions expérimentales correspondantes, avec l'acide sulfurique ordinaire. La réaction s'explique bien en admettant l'existence d'un équilibre entre le dérivé aromatique initial RH_a et le cation $\left|R<\begin{matrix}R_a\\H_b\end{matrix}\right|^+$ qui en dérive par la fixation d'un proton H_b^+, ce dernier étant lié à un atome de carbone exactement comme l'atome d'hydrogène H_a qui lui était déjà fixé (**). Par raison de symétrie, le dérivé RH_a dont l'hydrogène est échangé, est, en effet, également en équilibre avec le cation précédent, donc avec le dérivé initial RH_a.

Les auteurs précédents ont montré en outre que les groupes NO_2, Cl, Br ralentissent l'échange tandis que les groupes CH_3, OCH_3, $N(CH_3)_2$ l'accélèrent. Tous ces groupes agissent donc comme dans une substitution cationoïde habituelle; il en résulte une présomption de plus en faveur d'un mécanisme commun pour ces phénomènes. Ces faits s'accordent aussi avec la constatation des mêmes auteurs que l'échange n'a pas lieu sur l'acide benzène sulfonique dans les conditions où il se produit sur le benzène; tout comme les groupes NO_2, Cl, Br, le groupe SO_3H ralentit en effet les substitutions. Il est probable que la réaction se produirait en présence d'un acide sulfurique plus concentré, donneur de protons plus énergique (*).

De nombreux auteurs ont déjà considéré la catalyse par les acides dont la desulfonation est un cas particulier, comme résultant de la fixation réversible d'un proton suivie de la transformation irréversible du corps obtenu. Ce processus exige que la vitesse de la deuxième réaction partielle soit assez petite pour ne pas altérer sensiblement les conditions d'équilibre de la première; elle doit donc être beaucoup plus petite que les vitesses des deux réactions inverses dont résulte cet équilibre. Nous verrons que ce mécanisme appliqué à la désulfonation n'explique pas certaines caractéristiques de la réaction. On obtient de meilleurs résultats en admettant, au contraire, que la vitesse de la deuxième phase est grande par rapport à celle de la première. Celle-ci ne peut donc être qu'irréversible et sa vitesse s'identifie à très peu de chose près avec celle de la réaction globale.

Le dérivé sulfonique peut exister, en milieu sulfurique, à différents degrés d'ionisation : acide sulfonique libre $>C-SO_3H$, anion $>C-SO_3^-$ ou même cation $>C-SO_3H_2^+$. Il est utile de connaître celle de ces formes qui réagit effectivement; on peut penser que c'est la plus apte à fixer un proton sur son cycle. Une telle aptitude dépend d'abord de la probabilité d'apparition de la paire électronique non partagée sur le carbone substitué ou, ce qui revient au même dans le langage de la théorie de la mésomérie, de l'importance de la participation de la structure limite comportant une telle paire à la structure réelle. Elle dépend en outre de la tendance de cette paire électronique à fixer un proton. S'il est difficile de déterminer laquelle des formes précédentes est la plus sensible à la première de ces causes, il est sûr que pour la seconde c'est l'anion $>C-SO_3^-$. On peut, en effet, le considérer comme résultant de la double ionisation de l'acide dibasique $\left|>C\begin{matrix}H\\SO_3H\end{matrix}\right|^+$, alors que l'acide sulfonique libre n'en dérive que par une simple ionisation. Il a donc plus d'affinité pour le proton que ce dernier. Nous verrons qu'il existe une autre raison qui donne à penser que la réaction se produit bien à partir de l'anion. Si AH est l'acide catalyseur on peut donc en exprimer la première phase par l'équation 9 :

$$\underset{\text{(VIII)}}{\left|>C\begin{matrix}H\\SO_3\end{matrix}\right|^-} + AH \rightarrow \underset{\text{(IX)}}{>C\begin{matrix}H\\SO_3\end{matrix}} + A^- \qquad 9 \qquad \underset{\text{(X)}}{\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>N\begin{matrix}H\\SO_3\end{matrix}}$$

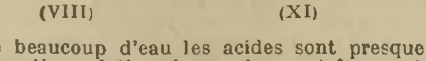
Le corps IX peut être considéré comme un tautomère bétaïnique de l'acide sulfonique analogue à la forme amphotère bétaïnique de l'acide aminosulfonique X (30).

(**) Ingold et ses collaborateurs admettent non pas l'existence d'un cation mais celle d'un corps intermédiaire contenant aussi l'hydrogène et le denteron fixés symétriquement sur un carbone du cycle mais liés également au reste acide SO_3D. Il semble que la démonstration qu'il se forme des cations par l'action de l'acide sulfurique sur les carbures aromatiques et sur de nombreux autres corps qui n'ont généralement pas de propriétés basique (24) (6) est en faveur de notre explication.

(*) Il serait intéressant de savoir si, dans un acide sulfonique, le carbone portant le groupe sulfonique fixe plus aisément le proton que les autres atomes du cycle. Dans ce cas la désulfonation se produirait avec des acides de titres trop faibles pour provoquer l'échange des atomes d'hydrogène. On pourrait obtenir des renseignements à ce sujet en faisant agir l'acide sulfurique à hydrogènes lourds.

L'acide AH qui intervient est le plus énergique des acides existant en quantité suffisante dans le milieu : SO_4H_2 agira dans toute la gamme de concentrations utilisées pratiquement, et $S_2O_7H_2$ seulement pour les titres de très peu inférieurs à celui du monohydrate et pour les titres supérieurs (*). Dans la discussion qui suit nous n'envisagerons que l'action de l'acide sulfurique.

L'anion VIII est en équilibre avec l'acide sulfonique XI conformément à la formule 10 :



(VIII) (XI)

En présence de beaucoup d'eau les acides sont presque totalement à l'état d'ions dont la proportion relative change donc extrêmement peu pour une petite variation de la dissociation, celle de l'acide non ionisé variant au contraire notablement; c'est l'inverse lorsque le milieu acide est très concentré et que la quantité d'eau tend vers zéro. La vitesse de désulfonation qui, d'après 9, est proportionnelle au produit des activités de l'acide AH et de l'anion VIII sera donc, dans le premier cas, surtout influencée par la variation de la quantité d'acide non ionisé et augmentera par conséquent avec la concentration. Dans le deuxième cas elle sera surtout influencée par la variation de la quantité de l'anion VIII qui, d'après 10, se fait en sens inverse de celle de l'acide; elle diminuera donc lorsque la concentration augmentera (**).

L'expérience montre que le phénomène présente bien les caractéristiques déduites de la théorie précédente (27) (31). Cependant la diminution de la vitesse pour les grandes concentrations ne semble pas avoir été constatée directement, probablement parce que la resulfonation masque généralement le phénomène. La démonstration paraît possible à condition d'employer un acide sulfonique convenable. Une preuve indirecte résulte de la diminution de la vitesse de transposition des acides naphtalène-trisulfonique-1.3.6 provenant de la sulfonation de l'acide disulfonique-2.7 lorsque la concentration du milieu sulfurique est plus grande que 100 0/0 et augmente(32). On sait, en effet, que la désulfonation est une des deux phases de cette réaction, dont l'autre, la sulfonation, n'est certainement pas la cause du ralentissement.

La théorie précédente montre que la désulfonation peut se produire quoique de façon relativement lente, lorsque le milieu sulfurique est anhydre ou même contient du SO_3 libre. Cette conclusion est en contradiction avec l'idée courante que la réaction est due à l'action de l'eau. Elle n'a reçu jusqu'à présent qu'une démonstration expérimentale indirecte qui résulte également de la possibilité de transposer les acides sulfoniques dans ces milieux (32).

Nous avons vu que certaines variantes du mécanisme précédent sont possibles *a priori*. L'une, souvent admise, comme nous l'avons dit, pour la catalyse acide, consiste à supposer que la deuxième phase, dans notre cas l'élimination du groupe sulfonique, est plus lente que la première qui est alors réversible. Dans une autre variante on peut admettre que la réaction porte sur l'acide sulfonique et non pas sur son anion. Il est facile de voir que ces hypothèses ne cadrent pas avec la diminution de la vitesse de désulfonation pour les grandes concentrations sulfuriques. Elles sont donc peu probables.

Sulfonation et désulfonation.

Nous avons vu que pour une même augmentation de concentration sulfurique la quantité de SO_3 en équilibre s'accroît relativement plus fortement que celle de l'acide sulfurique non ionisé; il en résulte, conformément à l'expérience (32) (1), pour la sulfonation, un accroissement relatif de la vitesse beaucoup plus grand que pour la désulfonation. La constante d'équilibre entre le dérivé sulfoné et le dérivé désulfoné qui est égale au rapport des vitesses de ces deux réactions croît donc rapidement avec la concentration sulfurique; il en est de même de la quantité du produit sulfoné, en équilibre, bien que généralement sa vitesse de destruction augmente. L'accroissement de sa quantité est si rapide lorsque l'acide a un titre voisin de 100 0/0 qu'une sulfonation nécessitant un tel acide est pratique-

(*) C'est seulement lorsqu'on effectue la réaction en présence d'acide dilué, donc avec un dérivé sulfoné particulièrement désulfonable que des « acides » plus faibles sont susceptibles d'agir également. Ce sont, comme nous l'avons vu plus haut, les acides sulfuriques hydratés et l'ion hydroxonium H_3O^+ plus ou moins solvaté.

(**) On peut démontrer ces résultats plus correctement par le calcul en déterminant la vitesse à partir de l'équation 9 et en appliquant la loi d'action de masse à l'équation 10. Pour les acides relativement dilués, on néglige les activités des acides devant celles des anions et on fait le contraire pour les acides très concentrés.

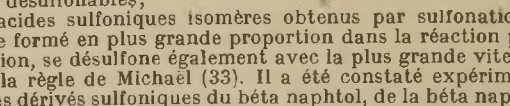
ment, soit totale, soit nulle, pour deux concentrations très voisines (36). Il existe donc alors une concentration minimum bien définie pour produire la réaction; certains auteurs l'ont désignée par la lettre π. Nous avons déjà fait remarquer (37) que dans les sulfonations ne nécessitant pas un acide aussi concentré (par exemple dans celle du naphtalène) les produits sulfonés et non sulfonés sont, au contraire, en équilibre dans une grande échelle de concentration et que, par conséquent, contrairement à une opinion assez répandue, la notion du seuil π est alors imprécise.

Il résulte de l'accélération des deux réactions avec la basicité de l'atome de carbone sur lequel elles s'effectuent que :

1° Les corps les plus facilement sulfonables donnent les acides sulfoniques les plus facilement désulfonables;

2° De deux acides sulfoniques isomères obtenus par sulfonation de la même molécule, l'acide formé en plus grande proportion dans la réaction primaire, avant toute transposition, se désulfone également avec la plus grande vitesse. Ce résultat est conforme à la règle de Michaël (33). Il a été constaté expérimentalement, en particulier sur les dérivés sulfoniques du béta naphtol, de la béta naphtylamine (34), du naphtalène (35). Il est à la base de l'explication de la transposition des acides sulfoniques (35) (1).

On peut résumer les mécanismes de la sulfonation et de la désulfonation par le schéma unique suivant :



dans lequel, pour simplifier, nous avons inscrit le carbone sous sa forme réagissante et le proton H^+ au lieu de son donneur. Il indique bien que l'équilibre entre les dérivés sulfoné et désulfoné dépend des concentrations en SO_3 et en donneur de proton et de la probabilité pour le produit intermédiaire de perdre soit SO_3 soit H^+.

(1) *Bull. Soc. Chim.* (5) 1939, **6**, 302. — (2) *Loc. cit.*, 306. — (3) *Loc. cit.* 312. — (4) HANTZSCH, *Ber.*, **60**, 1933. — (5) En particulier HANTZSCH, *Ber.*, 1930, **63**, 1789. — (6) HAMMETT et DEYRUP, *Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1900. — (6 *bis*) *Ber.*, 1934, **67**, 1100. — (7) Voir en particulier KNIETSCH, *Ber.*, 1901, **34**, 4089. — (8) HAMMETT et DEYRUP, *Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 2721. — (9) Voir en particulier exposé de Robinson dans Constitution et Configuration moléculaire, 4e Conseil Solvay, p. 423. Gauthier-Villars, éditeur, Paris. — (10) SMITS, MOERMAN et PERTHUIS, *Z. phys. Chem.*, 1937, **35** (B), 60. — (11) *Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 236. — (12) *Ber.*, 1931, **64**, 1502. — (13) PFEIFFER, *Ber.*, 1922, **55**, 176. — (14) VORLANDER, *Ber.*, t. **64**, p. 1736. — (15) BAUMGARTEN, *Ber.*, 1931, **64**, 1502. — (16) BAUMGARTEN, *Ber.*, 1934, **67**, 1257. — (17) SUTER, EVANS et TRIEFER, *Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 538. — (18) HANTZSCH, *Ber.*, t. **63**, p. 1789. — (19) TRAUBE, HARENZ et WUNDERLICH, *Ber.*, 1919, **52**, 1272. — (20) Voir par exemple LOWRY, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 815-905. — (21) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, **6**, 310. — (22) Voir en particulier références dans BAUMGARTEN, *Ber.*, 1931, **64**, 150 et ARNDT et EISTERT, *Ber.*, 1941, **44**, 452. — (23) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, **6**, 303 et 1935, **2**, 2098. — (24) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, **6**, 314. — (25) HANTZSCH, *loc. cit.* 307 et *Ber.*, t. **60**, 1933. — (25 *bis*) WIELAND, *Ber.*, 1920, **53**, 201. — (25 *ter*) MICHAEL, *Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 297. — (26) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, **6**, 315. — (27) CRAFTS, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1907, **1**, 926 et *Ber.*, 1901, **34**, 1950. — (27 *bis*) Voir en particulier les exposés généraux dans Eugen MULLER, *Neuere Anschaungen der Organischen Chemie*, Julius Springer, Berlin, 1940 et W. HUCKEL, *Theoritische Grundlagen der organischen Chemie* 3e ed., 1940-1941, 2e vol., 19e chapitre). — (28) BORD et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1938, p. 918. — (29) *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 915 et 1640. — (30) BAUMGARTEN, *Ber.*, t. **62**, p. 820. — (31) *Bull. Soc. Chim.* (5), 1939, **6**, 303. — (32) R. LANTZ, expériences inédites. — (33) Voir en particulier W. HUCKEL, ouvrage cité, 20e chapitre. — (34) ERDMANN, *Annalen*, t. **275**, p. 198. — (35) Résultats classiques et R. LANTZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 263 et 272. — (36) Voir en particulier note (3) *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 305. — (37) *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 2097.

N° 145. — Fluorescence visible et structure chimique. I. Anilines non substituées; par M. Didier BERTRAND (11.6.45).

Après avoir exposé succinctement les conditions expérimentales et rappelé fait essentiel qui semble avoir été oublié, que les courbes de noircissement des spectres photographiés ne correspondent nullement à la distribution vraie de l'énergie, l'auteur montre que l'on peut quand même utiliser ces courbes pour l'étude des relations qui existent entre la fluorescence et la constitution chimique. Dans ce premier Mémoire il est montré que toutes les anilines, mono ou diamines, ont le même type de spectre visible de fluorescence, mais que la très faible intensité de celui-ci l'avait fait ignorer jusqu'ici. Les intensités varient pour les corps étudiés dans un rapport de 1 et 135.000. Ce type de spectre n'est pas caractéristique, puisqu'on le retrouve pour les phénols et l'acide benzoïque, mais ne peut pas être attribué au noyau benzénique.

Depuis les travaux de Meyer, Kauffmann, Ley et Engelhardt (1) sur la relation entre la constitution chimique et la fluorescence on ne trouve pratiquement plus de recherches dans ce sens. Pourtant, surtout depuis quelques années sous l'impulsion de Dhéré (1) beaucoup de chercheurs ont porté leurs efforts sur la fluorescence en biochimie, principalement la fluorescence visible, mais presque tous n'ont visé qu'à l'identification des corps. La disjonction qui existe entre les travaux des organiciens et des biochimistes, tient vraisemblablement à ce que les premiers n'ont envisagé que des fluorescences visibles ou ultraviolettes très fortes, à tel point que Meyer, par exemple, considère la fluoresceine comme peu fluorescente, alors que les seconds, par nécessité, se sont adressés à des fluorescences souvent faibles. En outre, à l'époque des travaux de Meyer, Kauffmann, Ley et Engelhardt il n'y avait pas de moyen commode de déterminer les spectres de fluorescence et l'on devait se contenter soit d'indiquer la couleur, ce qui quand la fluorescence était trop faible conduit à l'indication de « blanc-bleuâtre » ne correspond nullement à la réalité, mais seulement au fait que l'intensité lumineuse était inférieure au seuil de la vision des couleurs, soit exceptionnellement de donner la position d'un maximum ou à défaut la limite du spectre, limite définie d'une façon arbitraire. Ces indications n'avaient la plupart du temps que peu de valeur, en particulier la position du maximum dépend de la courbe de sensibilité de l'œil de l'observateur en fonction de la longueur d'onde et peut se trouver très notablement différent de la réalité, et ont conduits à des rapprochements erronés. Les spectres de fluorescence sont, en effet, le plus souvent du type B (fig. 1) que du type A et ne peuvent être définis avec quelque précision que par le tracé de la courbe. Actuellement où l'on dispose de spectrographes très ouverts, de plaques panchromatiques assez sensibles et de microphotomètres enregistreurs, il semble facile de pouvoir tracer ces courbes. Mais jusqu'ici les auteurs qui ont donné des spectres de fluorescence, se sont contentés de reproduire les courbes d'enregistrement du noircissement des plaques photographiques, considérant que les courbes obtenues représentaient les spectres de fluorescence des corps étudiés, sans tenir compte du fait que, d'une part, les spectrographes pour le visible ne sont plus transparents au delà de 3900 Å et que d'autre part, aucune émulsion panchromatique n'a de sensibilité constante dans la visible, mais présentent au contraire, toutes, deux maximum vers 4600 Å et 6.000-6.200 Å, quelquefois un troisième vers 7.000 Å. Si bien qu'un spectre du type B (fig. 1) donne à l'enregistrement une courbe du type C (fig. 1) sans que les ondulations soient imputables à la distribution réelle de l'énergie dans le spectre de fluorescence. Cette remarque reste, d'ailleurs, aussi vraie pour l'ultraviolet où les courbes de sensibilité, non constantes, des diverses émulsions photographiques présentent un minimum vers 3.100 Å (fig. 2) et dont en plus le γ est très loin de pouvoir être considéré comme constant (fig. 2). Très heureusement les courbes de sensibilité des différentes émulsions panchromatiques sont assez semblables entre elles pour la position des maximum et minimum, rendant comparables entre eux des travaux faits par différents auteurs. Comme dans une étude comparative, seules les variations de spectres sont importantes et que les variations des courbes type C prouvent une variation des courbes réelles B, chaque courbe du type C correspondant à une seule courbe vraie, les courbes qui seront données dans ce travail et dans les suivants seront les courbes de densité des plaques photographiques en fonction de la longueur d'onde, non corrigées de la non constance de sensibilité.

Technique. — La source de lumière est constituée par une lampe à vapeur de mercure sous pression, type Philora HP 300, la lumière filtrée par un bon écran en verre à oxyde de nickel (verre de Wood) n'est principalement formée que par les radiations du groupe des raies 3.650 Å et ne contient pas du tout de lumière rouge, ainsi qu'une pose de 24 heures l'a prouvé. (En général, on doit interposer un écran supplémentaire pour filtrer le rouge.) Cette lumière est condensée par un ballon en pyrex de 250 cm³, rempli d'eau d'après les indications de M. Cotton (2).

Suivant la technique de Dhéré (3), la substance étudiée est mise dans un petit tube de quartz dont le diamètre intérieur était de 3 mm pour des raisons de facilité de nettoyage, mais peut être capillaire, rendant ainsi possible l'opération seulement sur quelques milligrammes de substance ou quelques centièmes de cm³.

La lumière de fluorescence observée à environ 45° de la direction de la lumière excitatrice est projetée sur la fente du spectrographe (*) construit d'après des indications de M. Fabry, possède un objectif de collimateur ouvert à F. 8 et un objectif de chambre à F. 4,5 de 20 cm de focale. La fente ouverte à 0,3 mm correspond à une image de 0,15 mm environ, suffisamment étroite étant donné la dispersion de l'instrument qui est de 40 Å/mm vers 4.500 Å. Comme il s'agit d'un spectre continu, la densité en un point est sensiblement proportionnelle à la largeur de la fente, hypothèse que l'expérience m'a confirmé être vraie pour la fente choisie, justifiant ainsi l'emploi de fentes larges pour la spectrographie de lumière

(*) Je remercie vivement M. Perrin de l'Institut d'Optique grâce auquel je dois d'avoir pu me procurer les prismes de cet instrument et qui les a faits retailler.

continue, peu intense. La luminosité de l'ensemble : source de lumière et spectrographe, se trouve telle qu'avec des substances moyennement fluorescentes, il suffit de quelques secondes pour obtenir un cliché photographique de densité convenable. L'appareillage est disposé dans une chambre noire, et de façon à ce qu'il n'y ait pas de reflets, ce qui a été confirmé par une pose témoin de 48 heures.

Les plaques utilisées sont des émulsions Guilleminot panchro 66 (*) dont la courbe de sensibilité relative (fig. 3) a été obtenue à partir d'un ensemble de spectres solaires faits avec des temps de poses différents et une fente de 3/100 mm. On peut tracer ainsi pour chaque longueur d'onde une courbe de Hurter et Drieffield (4) (fig. 4). La portion sensiblement rectiligne, de cette courbe prolongée coupe l'axe des abscisses en un point $A = \lg t_0$ dont on sait que la valeur reste constante quand les γ changent. La courbe de la figure 3 a été construite en portant en ordonnée les valeurs de « — A » puisque la sensibilité est d'autant plus grande que A est plus petit. Les unités de l'axe des ordonnées restent quand même arbitraires puisqu'elles dépendent de la courbe intensité de la lumière solaire diffusée qui a été utilisée, de l'ouverture du spectrographe, de la largeur de la fente, de la dispersion, de la transparence vraie du système optique, etc., mais cette courbe permet quand même de faire la comparaison des résultats exposés ci-après avec ceux obtenus par d'autres auteurs, à condition de faire la courbe correspondant aux émulsions qu'ils ont utilisées, les unités d'ordonnées ainsi obtenues seront en effet égales à celles données ici, multiplié par un coefficient facilement déterminé et qui, si il peut varier un peu avec la longueur d'onde, ne change pas la position des maximum et minimum de la courbe de sensibilité. Comme heureusement les γ de l'émulsion que j'ai utilisée sort sensiblement les mêmes entre 4.200 Å et 7.000 Å et que quand on développe les plaques à fond, comme il a été fait, les γ restent les mêmes d'une plaque à une autre, on peut en les noircissant au préalable de façon à ce que la densité optique due aux spectres reste dans la zone sensiblement rectiligne de la courbe de Hurter et Dieffield (*) faire facilement des comparaisons d'intensité d'un cliché à l'autre. L'erreur à craindre n'est pas supérieure à 20 0/0. Les enregistrement ont été effectués au moyen d'un microphotomètre enregistreur type Sannié dont les logarithmes des déviations du galvanomètre sont proportionnels aux densités optiques.

Origine et purification des produits utilisés. — La purification des produits étudiés est très importante ici, mais contrairement à une opinion admise par généralisation abusive de quelques cas exceptionnels, elle n'est pas plus importante que pour l'étude d'autres phénomènes physiques : l'absorption de la lumière par exemple. Toutes les fois que cela a été possible les produits étudiés ont été rectifiés par distillation fractionnée sous vide dans un appareil entièrement en Pyrex, fait qui est essentiel, et en ne cherchant pas dans cette opération le rendement mais le corps pur, il est très facile d'obtenir celui-ci avec des caractéristiques constantes, alors que les autres procédés ne conduisent à rien de bon : ainsi l'aniline est obtenue du premier coup incolore et est restée telle pendant les 8 mois où je l'ai conservée. Les produits utilisés dans ce travail et dans les suivants ont trois origines :

1° Produits provenant des auteurs qui les ont étudiés, ce sont presque tous les alcaloïdes et je remercie très vivement M. Raymond-Hamet qui me les a procurés, ainsi que M. Fourneau qui m'a donné les éphédrines, naturellement les produits n'ont pas été repurifiés;

2° Produit existant dans les collections de différents laboratoires et je remercie tout spécialement très vivement M. le Professuer Gabriel Bertrand, Mme Tréfouël Mlle Benoît et Mme le Professeur Ramart-Lucas, qui ont eu l'obligeance de les mettre à ma disposition. Tous ces produits ont été vérifiés et sauf exception repurifiés;

3° Par synthèse, généralement très classique de façon à être sûr des produits obtenus et des impuretés éventuelles qui auraient pu rester. Un certain nombre d'entre eux sont des produits commerciaux, mais ces derniers sont presque impossible à purifier convenablement, c'est le cas de l'aniline et surtout du *m*-phénylènediamine dont l'obtention à l'état de base libre pure est extrêmement difficile et contrairement à ce que l'on trouve dans la littérature la base ne reste pas en surfusion, même bien avant d'avoir un produit spectrographiquement pur. Seule la technique de Fierz (5) conduit à un produit suffisamment stable pour qu'on puisse le purifier mais assez impur pour qu'il faille partir de 25 g de base pour n'avoir plus que quelques centigrammes de produit propre encore altérable.

Les techniques spéciales seront mentionnées à propos de chaque mémoire.

Comme pour l'étude des spectres de fluorescence le choix du solvant importe beaucoup, celui-ci influençant considérablement sur l'aspect du spectre (6) et que d'autre part, les produits sont quelquefois assez altérables dans ces conditions, tous les spectres ont été faits sur les produits purs, solides ou liquides, et à la

(*) Choix imposé surtout par les circonstances, cette émulsion étant assez lente.

(*) On obtient facilement ce résultat par un éclairage très faible effectué dans les mêmes conditions pour chaque cliché et dosé une fois pour toutes au préalable.

température ordinaire. Dans ces conditions, sauf cas exceptionnels je n'ai jamais constaté d'altération même avec des poses de 24 heures.

Résultats. — En dehors d'un travail de Ley et Engelhardt (7) sur la fluorescence ultraviolette de l'aniline, monoéthylaniline et diéthylaniline, toluidines, étudiés en solution on ne savait rien sur la fluorescence des phénylamines. Dans le visible et sur les produits purs, un premier fait frappe : c'est l'analogie du type des spectres de fluorescence des anilines (voir toutes les courbes) (il faut évidemment tenir compte des remarques faites au début sur l'influence de la courbe de sensibilité propre des plaques). Mais l'intensité varie considérablement; de l'ordre de 1 à 34.000 quand on passe de l'aniline à la β-naphtylamine et même à 135.000 par le carbazole que l'on peut considérer comme dérivé de la diphénylamine. Il semble que dans cette série chimique le spectre est d'autant plus déplacé vers les courtes longueurs d'onde que son intensité est plus forte, la N-éthylaniline fait exception mais il est possible qu'elle n'ait pas été assez pure.

Ce type de spectre n'est pas spécifique (*) (fig. 5), mais ne semble pas dû au noyau benzénique, lui-même non fluorescent dans le visible, puisque qu'alors que l'anthracène possède un spectre finement cannelé (fig. 6), l'α et le β-naphtylamine ont le même type de spectre que les autres anilines.

Les anilines N substituées sont plus fluorescentes que l'aniline elle-même (fig. 7) et (fig. 8). C'est ce que Ley et Engelhardt (7) avaient constaté dans l'ultraviolet pour la solution alcoolique de N-diméthylaniline, mais on n'est pas en droit de dire que l'intensité de fluorescence est d'autant plus forte que le radical substitué est d'un poids moléculaire plus grand car ce fait qui est vrai quand on passe des N-diéthylanilines aux N-diphénylaniline est infirmé (si les corps sont bien purs) par la N-diméthyl et d'autre part, par les N-éthyl et N-diéthyl.

	Intensités relatives
Aniline	1
N-diméthylaniline	37
N-éthylaniline	15,8
N diéthylaniline	5,3
N phénylaniline	265
N-diphénylaniline	285
Indole	94
Carbazole	135.000
α-naphtylamine	284
β-naphtylamine	34.000
m-phénylènediamine	1,3
o-phénylènediamine	2,5
p-phénylènediamine	4.860

La cyclisation conduisant à la tétrahydroquinoléine donne une base trop peu fluorescente pour pouvoir en faire le spectre. Par contre, l'indole etle carbazole (fig. 8) sont très fortement fluorescents, toujours en donnant le même type de spectre.

On savait que l'α-naphtylamine était moins fluorescent que la β-naphtylamine [Ley et Grafe (8)] mais les spectres (fig. 6) qui n'étaient pas étudiés révèlent en outre un déplacement vers les courtes longueurs d'onde du maximum donné par ce dernier corps.

Les phénylène-diamines ont, ainsi qu'on pouvait le prévoir, le même type de spectre que l'hydroquinone (fig. 9) qui est le même que celui des monoanilines, mais en correspondance avec leurs réactivités chimiques. la meta est moins fluorescente que l'ortho et celle-ci que la para.

On retrouve ici l'analogue de ce que Raoul (9) avait trouvé pour les intensités relatives des diphénols en solution.

Les autres polyanilines sont trop instables pour qu'il soit possible de les obtenir à l'état pur, mais on peut supposer par analogie avec les triphénols (8) que la 1.2.4-phénylènetriamine possède une fluorescence visible extraordinairement intense.

(1) Voir bibliographie dans *Traité de chimie organique*, publié sous la direction de Grignard, t. 11, *Fluorescence*, par Andant, et Heinrich : *Les théories de la chimie organique*. Traduction, Paris, 1925. — (2) Cotton, *C. R. Ac. Sc.*, 1944, 212, 32. — (3) Dhéré, *C. R. Soc. Biol.*, 1933, 112, 1129. — (4) Voir Fabry et Buisson, *Rev. d'Optique*, 1927, 3. 1. — (5) Opérations fondamentales sur la chimie des colorants. Traduction de Vernet, Paris, 1921. — (6) Cette importante question sera étudiée plus en détails dans le VIIe mémoire de cette série. — (7) Ley et Engelhardt, *Z. Phys. Chem.*, 1910, 74, 1. — (8) Ley et Grafe, *Farbe und Konstitution*, 136-137. — (9) *Bull. Soc. chim. biol.*, 1944, 26, 558.

(*) Les temps de pose ont autant que possible été choisis, dans ce mémoire et dans les suivants, de façon qu'il n'y ait pas de superposition des courbes de noircissement.

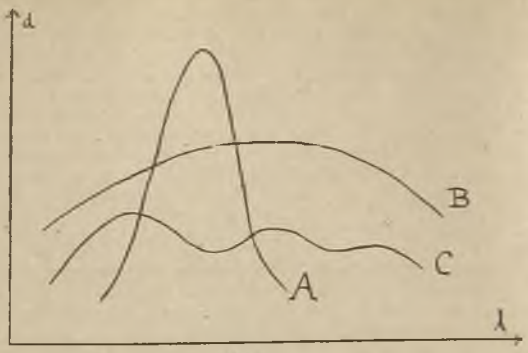


Fig 1

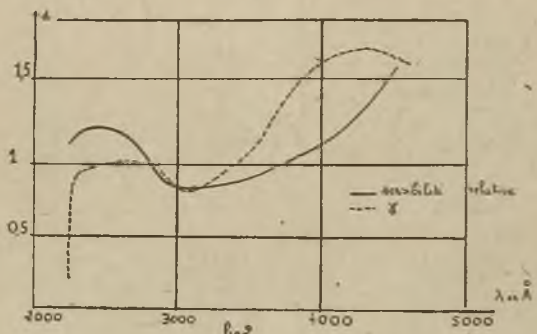


Fig 2

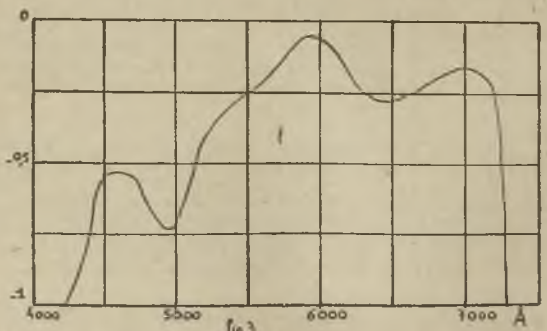


Fig 3

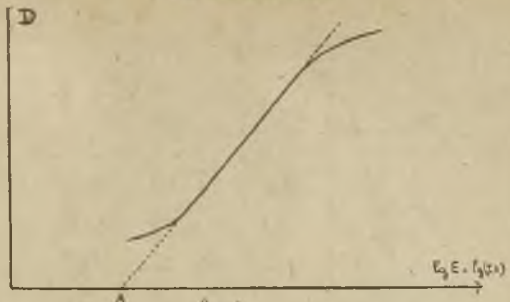


Fig 4

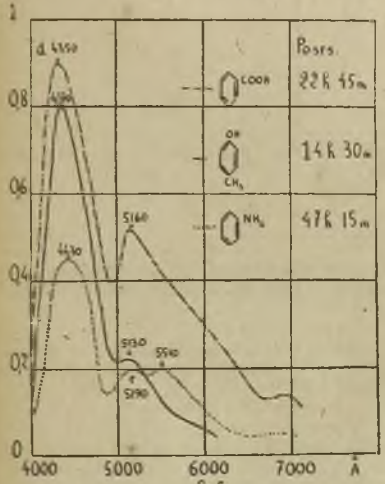


Fig 5

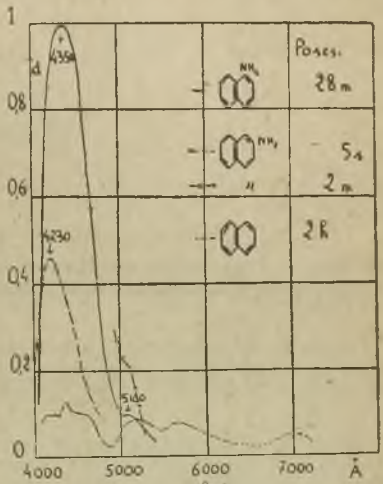


Fig 6

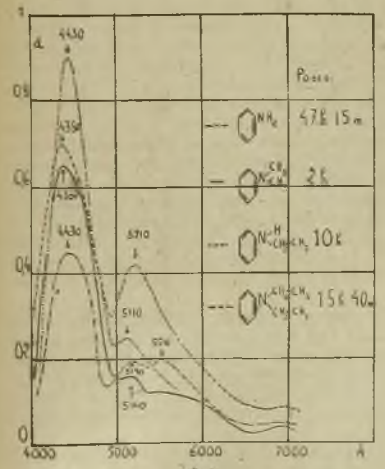


Fig 7

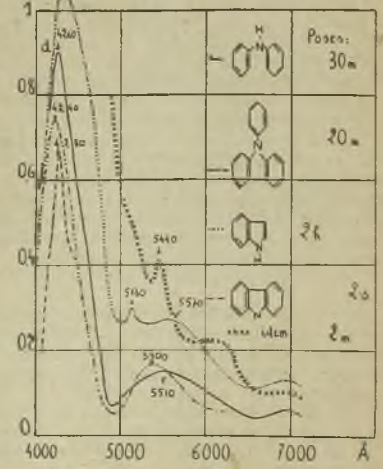
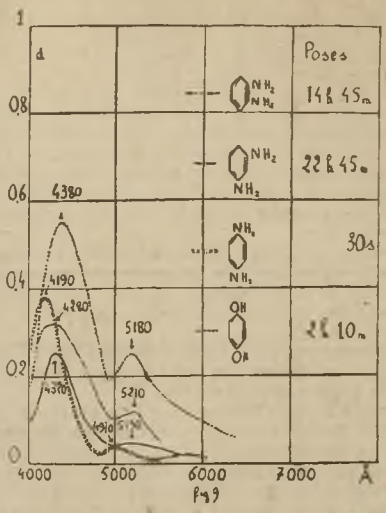


Fig 8



N° 146. — Fluorescence visible et structure chimique. II. — Amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires; par M. Didier BERTRAND (11.6.45).

L'étude de différentes amines, autres que les anilines, montre que le spectre de fluorescence est différent suivant qu'il s'agit d'une amine primaire, secondaire ou tertiaire et qu'aucun de ces trois types n'appartient à celui de l'aniline.

En dehors d'une publication de Ley (1) sur quelques imides, on ne trouve pas dans la littérature scientifique de travail fait en vue de rechercher une relation entre la structure et la fluorescence de composés ne contenant pas de noyaux aromatiques et si l'on excepte quelques cas on ne trouve pas signalé que de tels corps puissent être fluorescents, ce qui tient sans doute à leur très faible intensité qui les a faits complètement négliger.

La préparation des amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires pures présente plus de difficultés que celle des anilines, aussi certaines d'entre elles ont dû être étudiées sous forme de chlorhydrates. On sait (voir le mémoire n° III) que la formation de sels influe sur la fluorescence, mais l'étude comparative nous permettra quand même de tirer un certain nombre de conclusions.

Amines primaires. — Les premiers termes des monoamines aliphatiques sont trop peu fluorescents pour qu'il soit possible avec l'appareillage dont je disposais de pouvoir en faire le spectre. La phénylméthylamine et la phényléthylamine (fig. 1) présentent, au contraire, une intensité suffisante, ces deux spectres, assez semblables entre eux, sont, par contre, très différents comme type de celui des anilines (voir mémoire n° I). La phényléthylamine est environ moitié moins fluorescente que la phénylméthylamine, mais si l'on passe à la dibenzylamine, le spectre change complètement par un déplacement général vers le violet (fig. 1) en même temps que l'intensité de fluorescence croît considérablement. (La trop grande différence des spectres ne permet pas de faire des comparaisons correctes d'intensité.)

Amines secondaires. — Cette différence de spectre entre la dibenzylamine et les phényl-méthyl et -éthylamine fait penser que le type de spectre des amines secondaires est différent et plus intense que celui des amines primaires. Ici encore les premiers termes sont trop peu fluorescents, et il faut arriver à la N-dipropylamine pour avoir une intensité suffisante et l'on voit (fig. 2) que le spectre de celle-ci est du même type que celui de la dibenzylamine, mais cette dernière substance est 61 fois plus fluorescente que la première.

Si la N-diéthylamine n'est presque pas fluorescente il n'en est pas de même de son chlorhydrate (fig. 2), contrairement à celui de la N-diméthylamine, peu fluorescent. Le type de spectre obtenu est intermédiaire entre celui des diamines-bases

et des anilines-bases; nous verrons ultérieurement ce qu'il faut penser d'un tel fait.

Amines tertiaires. — Le spectre du chlorhydrate de triméthylamine (fig. 3) est du type de celui de l'aniline, alors que celui du chlorhydrate de triéthylamine est du type des monoamines non aromatiques juxtanucléaires. Comme le spectre de la base est ici (fig. 3) d'un type peu différent de celui du chlorhydrate, on peut penser qu'il en est de même pour la triméthylamine et il faut alors admettre que ce dernier corps se polymérise pour donner des produits cyclisés.

Quand on passe de la triéthylamine à la tributylamine (fig. 3), il semble qu'il y ait dans la molécule une modification profonde, cette dernière amine se rapproche en effet de la triméthylamine; on peut d'ailleurs admettre qu'elle provoque seulement la disparition de la bande en 5.600 Å, l'énergie lumineuse croissant par contre dans la bande 4500-4600 Å.

Ammonium quaternaire. — Cette façon de penser se justifie si l'on examine le spectre de l'azote quaternaire dans le chlorhydrate de choline (fig. 4), la bétaïne, par contre, se rapproche de la *di*-N-éthylamine et des anilines, mais il faut y voir là l'influence du groupement acide, influence qui serait étudiée plus en détail ultérieurement (mémoire n° 4).

Diamines. — Le chlorhydrate d'éthylènediamine (fig. 5) donne un spectre différent de celui du mono, di et triamines, mais assez analogue à celui du chlorhydrate de pipérazine ou de la pipérazine elle-même.

Amines cycliques. — Ce dernier fait incite à penser que le spectre des monoamines cycliques pourrait être du même type que celui de la monoamine non cyclique correspondante. Ley et Engehardt (2) dans leur étude sur la fluorescence ultraviolette en solution ont par une extension de leurs résultats portant exclusivement sur la quinoléine et l'isoquinoléine, déclaré que les dérivés du premier de ces corps se rattachent à l'aniline et du second à la phénylméthylamine dont il n'apparaît pas qu'ils aient étudié la fluorescence. Nous avons déjà vu que la tétrahydroquinoléine (mémoire n° I) est trop peu fluorescente dans le visible pour que j'ai pu en prendre le spectre, le tétrahydroisoquinoléine présente, au contraire (fig. 5), une belle fluorescence dont le spectre appartient au type de celui des anilines, contrairement à l'hypothèse de Ley et Engelhardt.

En raison des circonstances, ce dernier corps n'a pas pu être préparé par réduction catalytique de l'isoquinoléine comme l'avait été la tétrahydroquinoléine à partir de la quinoléine. Comme la réduction par le sodium ou le zinc laisse toujours une certaine proportion d'isoquinoléine non réduite et que celle-ci qui est très fluorescente est presque impossible à éliminer complètement, la tétrahydroisoquinoléine a été faite suivant la technique de Pictet et Spengler (3) par cyclisation de la phényléthylamine en présence de méthylal. Divers auteurs ont montré que cette réaction n'est pas aussi simple que Pictet et Spengler l'avaient pensé (en particulier Kondo et Ochiai) (4) et l'on peut se demander si le spectre de la base étudiée correspondait bien à la tétrahydroisoquinoléine. L'étude comparative des chlorhydrates fournit, ainsi que nous le verrons, dans un autre mémoire, une réponse affirmative, mais il faut observer que pour obtenir deux dizièmes de cm³ de la base il m'a fallut partir de 5 g du produit brut.

Conclusion. — Contrairement aux amines aromatiques juxtanucléaires qui possèdent toutes le même type de spectre, les amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires, qui se comportent de la même façon, à l'intensité près, ont un type de spectre différent suivant qu'il s'agit d'une amine primaire, secondaire, tertiaire ou d'un azote ammonium quaternaire et l'on peut dire que pour un même radical de même que pour les anilines, l'amine tertiaire est plus fluorescente que l'amine secondaire et celle-ci que la primaire, mais ceci n'est pas exact pour les chlorhydrates. On peut, par extension, étendre ces faits aux premiers termes de chaque série dont la fluorescence est très faible mais pas nulle.

(1) Ley, *Ber.*, 1913, 46, 327. — (2) Ley et Engehardt, *Z. für Phys. Chem.*, 1910, 74, 1. — (3) Pictet et Spengler, *Ber.*, 1911, 44, 2030. — (4) Kondo et Ochiai, *in Chem. Ab.*, 1923, 17, 3032.

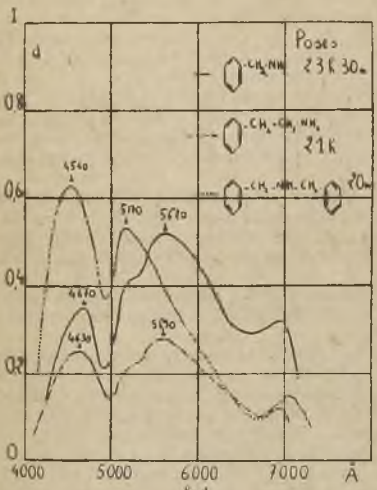


Fig 1

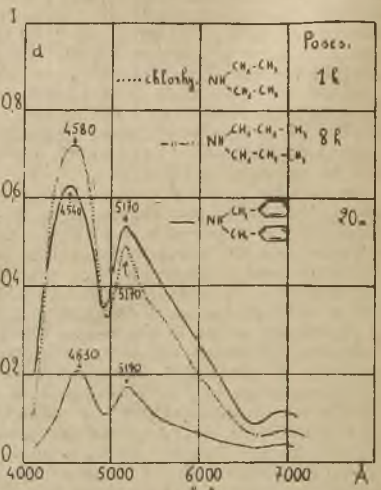


Fig 2

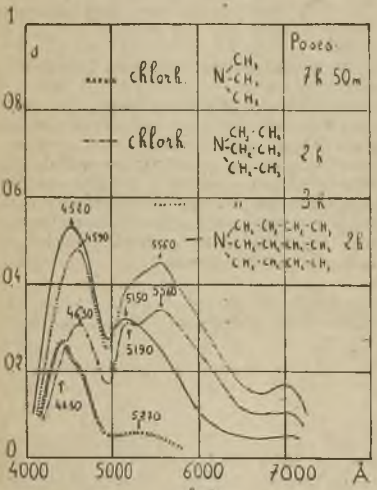


Fig 3

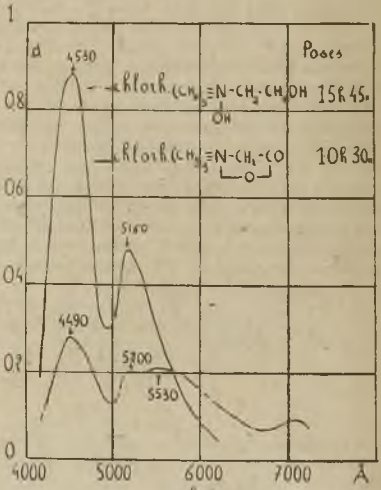


Fig 4

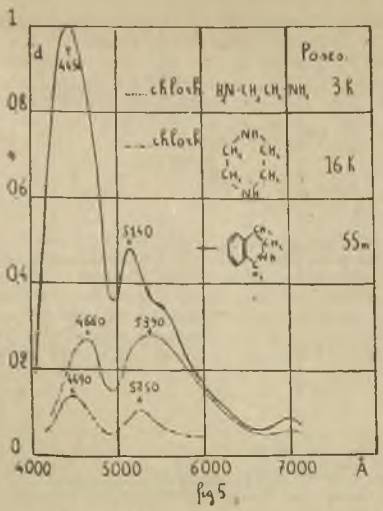


Fig 5

N° 147. — Fluorescence visible et structure chimique. — III. Double liaison à l'azote et chlorhydrates d'amines; par M. Didier BERTRAND (11.6.45).

Les bases azotées dans lesquelles l'azote est engagé dans une double liaison présentent un spectre de fluorescence typiquement différent de celui des amines. La comparaison de divers corps permet de dire que la formule de Korner seule s'accorde avec ces résultats pour le noyau pyridique.

Les chlorhydrates de bases permettent non seulement de distinguer les différentes amines, mais aussi de mettre à part la quinoléine et l'isoquinoléine.

Admettons la formule de Körner: qui est la plus généralement adoptée pour représenter la pyridine et voyons si elle correspond à ce que la fluorescence permet de prévoir. Ley et Engelhardt (1) déclarent que ni la pyridine, ni son chlorhydrate ne présentent de fluorescence ultraviolette ou visible. En réalité la pyridine possède une faible fluorescence visible (fig. 1) d'un type nouveau par rapport à ceux des bases azotés que j'ai étudiés antérieurement (voir mémoire I et II). La quinoléine (fig. 4) et surtout l'acridine ont des spectres de même type mais d'intensité très variables, alors que l'isoquinoléine (fig. 4) s'éloigne un peu, la bande principale de fluorescence se rapprochant des courtes longueurs d'ondes. Ici encore (voir mémoire II) les affirmations de Ley et Engelhardt (1) relatives au rapprochement avec l'aniline pour la quinoléine et avec la phénylméthylamine pour l'isoquinoléine se révèlent inexactes comme nous l'avions déjà vu à propos de la tétrahydroisoquinoléine.

	Intensité relative
Pyridine	1
Quinoléine	1
Acridine.....	50
Isoquinoléine	17

Quand on cherche à voir si les bases de Schiff ont le même type de fluorescence que la pyridine on constate que si l'azote n'est pas directement lié d'un noyau benzénique, la base présente une certaine fluorescence visible (fig. 2). Mais si le spectre de la N-benzylphénylméthanimine est bien analogue à celui de la pyridine, celui de la N-butyl-phényl-méthanimine se rapproche des amines secondaires. Par contre, les bases de Schiff, dont l'azote est directement lié à un noyau benzénique ou naphtalénique, ne sont pas du tout fluorescents, dans le visible, ce sont même les seuls corps parmi tous ceux que j'ai étudiés dans cette série de mémoires, qui ne présentent aucune fluorescence visible.

Si, au lieu de prendre la base libre, on utilise le chlorhydrate il n'en est plus du tout de même : ces sels sont assez fortement fluorescents (fig. 3) avec un type de spectre assez analogue à celui de la pyridine, le rapprochement est bien meilleur en faisant la comparaison avec le chlorhydrate de pyridine, ce qui tendrait à confirmer que la pyridine possède bien la formule de Körner et non celle de Riedel-Hantzsch :

Le chlorhydrate d'acridine et celui de la N-benzyl-phénylméthanimine peuvent aussi être considérés comme donnant un spectre de fluorescence du même type que le chlorhydrate de pyridine (fig. 4 et fig. 3), mais il n'est plus du tout de même pour la quinoléine et l'isoquinoléine dont le spectre de fluorescence des chlorhydrates, surtout pour le premier, appartiennent au type de spectre de l'aniline-base (fig. 4), fait très remarquable tendant à prouver que si les bases peuvent bien être représentées par la formule classique, il ne peut plus du tout en être de même pour les chlorhydrates.

	Intensités relatives
Chlorhydrate de pyridine	1
Chlorhydrate d'acridine	53
Chlorhydrate de la N-phényl-phényl-méthanimine	3
Chlorhydrate de la N-anthracène-phénylméthanimine	288

Devant de tels faits voyons quelle est la différence entre les chlorhydrates et les bases azotées en général. Principalement à la suite des travaux de Ley et Gräfe (2) on considère que la salification d'un amine aromatique conduit à un affaiblissement de la fluorescence dont le spectre tend à se rapprocher de celui du carbure. Cette affirmation résulte de la comparaison des spectres obtenus en solution alcoolique entre la β-naphtylamine et de ce même corps additionné de quantités croissantes d'acide chlorhydrique. Ces deux auteurs ont ainsi constaté que le spectre est déplacé vers les petites longueurs d'ondes en même temps qu'il s'affaiblit. Si au lieu d'opérer en solution, on opère comme je l'ai fait sur les produits purs, on constate (fig. 5) que la base est 52 fois plus fluorescente que le chlorhydrate, ce qui est en accord avec le résultat de Ley et Gräfe, mais le spectre du sel qui est du même type que celui de la base, très éloigné de celui du carbure, est au contraire déplacé vers les grandes longueurs d'ondes.

Le carbazole que l'on peut, nous l'avons vu (mémoire I), considérer comme dérivé de l'aniline a aussi son chlorhydrate (fig. 6) 22 fois moins fluorescent que la base, et la différence d'aspect des spectres très faible est aussi dans son ensemble déplacé vers les grandes longueurs d'onde.

L'observation que Ley et Engelhardt (1) avaient faite pour les amines primaires en solution : à savoir que le chlorhydrate est moins fluorescent dans l'ultraviolet que la base avait fait penser qu'il en était de même pour les autres amines et avait été étendu sans confirmation expérimentale à la fluorescence visible (3) malgré que Ley et Engelhardt l'avaient déjà constaté comme fausse pour l'isoquinoléine et la tétrahydroquinoléine.

Si ce fait est exact pour la pipérazine (fig. 6) nous avons déjà vu que la tri-N-éthylamine (mémoire II) (fig. 3) infirme la généralité du fait pour les substances solides. L'intensité de fluorescence de la base et du chlorhydrate sont en effet sensiblement les mêmes et leurs spectres diffèrent peu entre eux. Il en est de même sur ce dernier point de la pyridine, mais le spectre du sel est ici trois fois plus intense que celui de la base. Voyons ce qui se passe dans d'autres cas : les chlorhydrates de N-éthylaniline, de di-N-éthylaniline et de phényléthylamine donnent le même type que le spectre que celui des amines tertiaires bases. Les sels étant notablement plus fluorescent que les bases (fig. 7 et mémoire I ; fig. 6 et mémoire II ; fig. 1). Dans ces trois cas la variation du spectre correspond à un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes.

Nous avons vu que la tétrahydroquinoléine n'était pratiquement pas fluorescente dans le visible, son chlorhydrate est, au contraire, assez fortement fluorescent (fig. 8) et donne le type de spectre se rapprochant de celui du chlorhydrate de phényléthylamine. Fait très remarquable, le chlorhydrate de tétrahydroisoquinoléine se rapproche, beaucoup plus à ce point de vue, du chlorhydrate de phényléthylamine que ne le fait le chlorhydrate de tétrahydroquinoléine, ce qui donnerait en première apparence à penser que l'hypothèse de Ley et Engelhardt (1) relative au rapprochement entre aniline et quinoléine d'une part, phényléthylamine et isoquinoléine d'autre part, que j'ai eu l'occasion d'infirmer au début de ce mémoire et dans le mémoire II, pourrait être vraie dans certains cas, mais si l'on se rappelle

que le spectre des chlorhydrates de N-méthylaniline et de phényléthylamine sont très voisins on ne peut plus penser de même.

Conclusions. — Toutes bases où l'azote est engagée dans une double liaison donnent un spectre de fluorescence visible d'un type différent de celui des autres bases azoté, que l'azote soit ou non engagé dans un cycle. Les chlorhydrates, par contre, sont différents suivant que l'azote est engagé dans un cycle accolé ou non à un cycle benzénique : dans le second cas le spectre du sel, légèrement déplacé vers les grandes longueurs d'onde, est plus intense que celui de la base et dans le premier, tout en restant plus intense le spectre est déplacé vers les courtes longueurs d'ondes pour se rapprocher du type de spectre de l'aniline base.

D'une façon plus générale les chlorhydrates des amines sont déplacés vers les grandes longueurs d'ondes. Si les chlorhydrates d'aniline non substitués sont moins fluorescents que les bases, il n'en est plus de même pour les anilines mono et surtout disubstituées qui se comportent comme des amines aliphatiques ou aromatiques juxtanucléaires non cycliques où dans aucun cas les sels ne sont moins fluorescents que les bases pour être, au contraire, en général beaucoup plus fluorescents.

Pour les amines cycliques le chlorhydrate peut être moins fluorescent que la base.

Enfin les faits exposés confirment pour la pyridine, la quinoléine, l'acridine et l'isoquinoléine, la formule de Körner pour le noyau pyridique des bases mais montre au contraire une différence de structure pour les chlorhydrates qui se rangent en deux groupes différents.

(1) Ley et Engelhardt, *Z. für phys. Chem.*, 1910, 74, 1. — (2) Ley et Grafe, *Z. wiss. Phot.*, 1910, 8, 294. — (3) Heinrich, *Les théories de la chimie organique.* Traduction. Paris, 1925.

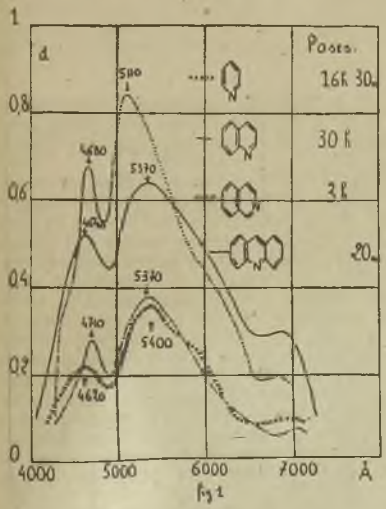


Fig 1

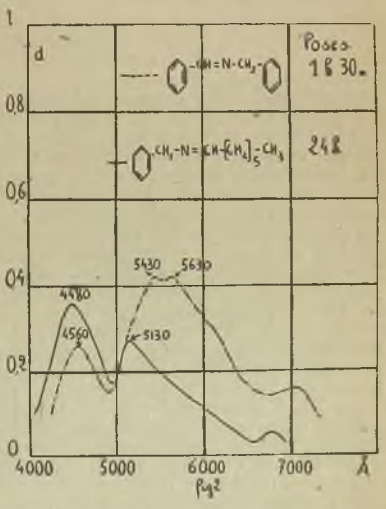


Fig 2

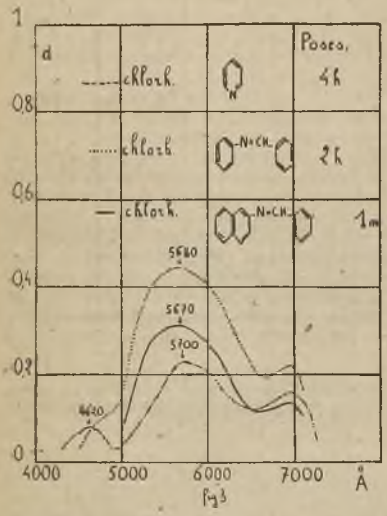


Fig 3

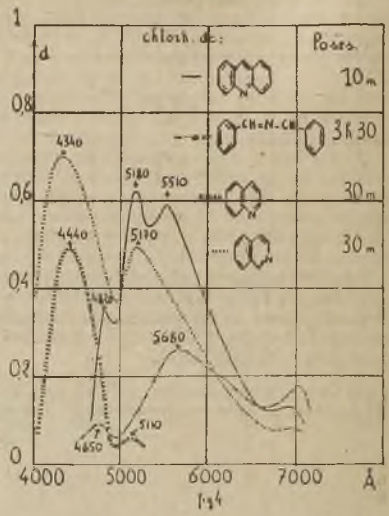


Fig 4

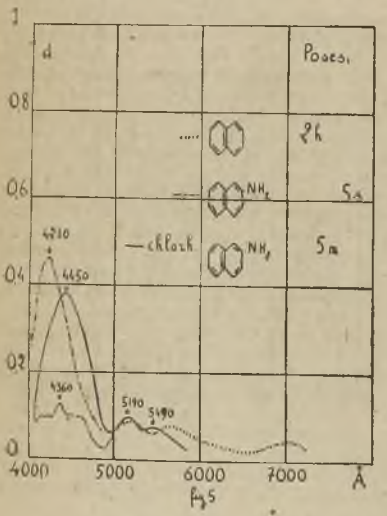


Fig 5

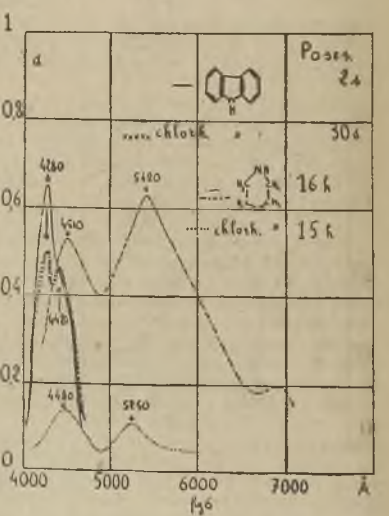
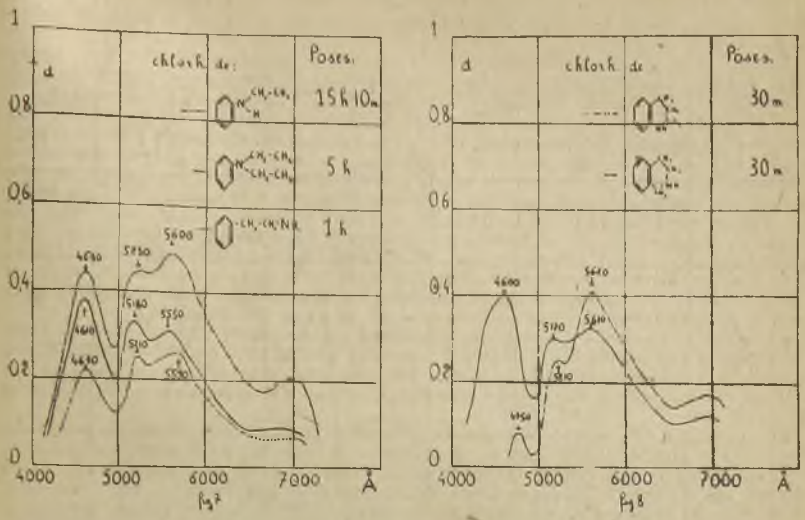


Fig 6



N° 148. — Fluorescence visible et constitution chimique. — IV. Influence d'un groupement carboxyle sur le spectre de fluorescence visible des amines; par Didier BERTRAND (11.6.45).

Contrairement à la conception classique, le groupe carboxyle ne peut pas être considéré comme diminuant, en général, fortement l'intensité de la fluorescence, il augmente au contraire fortement pour tous les acides aminés non cycliques, par contre en général le spectre est bien déplacé vers les grandes longueurs d'onde, mais pas dans le sens classique où l'on considérait que le spectre passait de l'ultraviolet au visible.

Le groupe carboxyle est considéré classiquement comme diminuant fortement l'intensité de la fluorescence (1) et déplaçant le spectre vers les grandes longueurs d'onde. En réalité, cette conception n'est basée que sur fort peu de cas et nous allons voir qu'elle n'est pas applicable aux acides aminés. On se basait surtout sur les acides *o*-aminobenzoïque et *o*-phénolbenzoïque dont la fluorescence, assez intense, est presque exclusivement visible alors que l'aniline et le phénol ont une très forte fluorescence ultraviolette. Très arbitrairement cette variation avait été attribuée exclusivement aux fonctions amine et phénol, or nous avons vu (mémoire I) que l'aniline, le phénol et l'acide benzoïque sont en fait fluorescents dans le visible et avec le même type de spectre, leurs intensités relatives étant dans la proportion de 1, 7, 6 montrent que dans le cas de l'acide *o*-aminobenzoïque il est bien difficile de dire *à priori* si la fluorescence provient de la fonction amine ou de la fonction acide; il est plus logique de penser que la fluorescence vient des deux fonctions et qu'il se passe quelque chose d'analogue du cas des dianiline (ou vraisemblablement des diacides benzoïques). Il faut faire remarquer à ce sujet que Kauffmann (2), dans son étude sur la répartition efficace du groupe fluorophore, écrit que si l'acide *o*-aminobenzoïque est fluorescent, l'acide en para ne le sera pas, ce qui est complètement infirmé par l'expérience. En fait les choses ne sont pas aussi simples car si l'acide *p*-aminobenzoïque (fig. 1) se comporte bien suivant l'hypothèse faite, l'acide en ortho (fig. 1) s'en éloigne, non seulement par son intensité 9 fois plus forte que celle du para, contrairement aux dianilines, et 167 fois celle de l'aniline, mais aussi par le fait que son spectre s'il appartient bien au même type que celui de l'aniline et de l'acide benzoïque est déplacé vers le rouge (fig. 1). L'acide en méta presque aussi peu fluorescent que l'acide benzoïque lui-même, possède un spectre de fluorescence encore plus différent, intermédiaire entre celui des mono et des diamines non aniline.

Ces résultats sont différents de ceux que Kowals et Dzierzbich (3) avaient observé en solution alcoolique 0,05 N et à la température de l'air liquide, car si dans ces conditions l'acide en para est plus fluorescent que l'acide en méta, l'acide en ortho donne un spectre qui s'étale moins vers le rouge que celui des deux autres.

L'acide nicotinique (fig. 1) donne, au contraire, de l'acide *m*-aminobenzoïque

un spectre de même type que celui donné par la pyridine, mais déplacé vers le rouge et plus intense.

Voyons, avec d'autres acides aminés, si ces faits se généralisent et s'il est possible d'en déduire une règle. Alors que le phényl-méthylamine était peu fluorescent (mémoire II, fig. 1), l'acide phényl α-aminoacétique l'est assez fortement (fig. 2) mais le spectre n'appartient pas au même type et est déplacé vers les courtes longueurs d'ondes pour se rapprocher du type des diamines. Or l'acide phényl-propionique, déjà assez fluorescent dans le visible, possède le même type de spectre que les monoamines, ce qui prouve que le carboxyle se comporte exactement comme la fonction amine primaire, puisque ce groupement soit directement lié à un noyau benzénique ou à un radical aliphatique, il donne le même spectre que celui que donne le groupement amine primaire directement lié à un noyau benzénique ou a un radical aliphatique suivant le cas. L'acide phényl α-aminopropionique (fig. 2), très fluorescent, comme l'acide phényl-α aminoacétique, s'éloigne du type de l'amine primaire (ou de l'acide aliphatique ou aromatique juxtanucléaire) pour donner également un spectre se rapprochant du type des diamines.

Par contre, l'acide tétrahydroisoquinoléine-α-carbonique (fig. 2) suit la règle classique : il est notablement moins fluorescent que la base correspondante et son spectre, qui est déplacé vers le rouge, ne peut plus être rapproché de celui des diamines. Cet acide a été obtenu par synthèse suivant la technique de Pictet et Spengler (4).

Les premiers termes de ces amines primaires aliphatiques n'étaient pas assez fluorescents pour que je puisse en d terminer le spectre, mais par extrapolation avec les faits exposés dans le IIe mémoire de cette série, on peut admettre que leur spectre est du même type que celui de la phénylméthylamine et, par extension, on peut aussi penser que le spectre de fluorescence des premiers termes des acides α-aminés doit être du même type que celui donné par l'acide phényl-α aminoacétique, ce que l'expérience prouve être exact (il faut naturellement, par la pensée, établir la courbe vraie en tenant compte du minimum de sensibilité des plaques photographiques utilisées en 4920 Å) (voir mémoire I).

Le glycocolle ou acide α-aminoacétique est d'une fluorescence presque aussi intense que l'acide phényl-aminoacétique et possède le même type de spectre (fig. 3).

La forte fluorescence du glycocolle a été niée par divers auteurs (5), mais différents échantillons repurifiés m'ont donné les mêmes résultats et je remercie vivement M. Viscontini qui a mis à ma disposition des cristaux de glycocolle de plusieurs dizaines de millimètres cubes et spécialement repurifiés.

L'alourdissement du radical R de l'acide α aminé : $R-CH(NH_2)-COOH$ modifie le spectre en le déplaçant vers les grandes longueurs d'ondes et dans l'ensemble l'intensité de la fluorescence décroît (fig. 3) avec toutefois une conversion entre la valine et la leucine.

De façon analogue quand on éloigne les fonctions amine et acide (*) (fig. 4), le spectre change peu pour la position des maximums quand ces fonctions s'éloignent et, fait surprenant, la cyclisation dans la proline, ne donne pas un spectre du type d'aminoacide, mais bien d'un type très différent plutôt voisin de l'acide aspartique, prouvant ainsi que ce déplacement vers les grandes longueurs d'ondes ne doit pas être attribué à un enroulement de la molécule.

Enfin le doublement ou le triplement de la molécule de l'acide aminoacétique, soit en chaîne droite, soit en cycle pipérazinique (fig. 5) nous montre que le type primitif du spectre est conservé, en gros.

En conclusion la règle classique suivant laquelle le groupement carboxyle diminuerait fortement l'intensité de la fluorescence est complètement inexact pour les acides aminés puisque, de tous ceux qui ont été étudiés, seul l'acide tétrahydroisoquinoléiné α-carbonique fait exeeption au fait que les acides aminés sont plus fluorescents que les amines correspondantes. Par contre, le spectre est bien, en général, déplacé vers les grandes longueurs d'ondes, l'acide *o*-aminobenzoïque faisant exception. Et malgré que le groupement carboxyle se comporte, au point de vue de la fluorescence, comme le groupement aminé, les amino-acides ne se comportent pas, en général, comme les diamines ou les diacides correspondants.

(1) Andant, *in Traité de chimie organique* publié sous la direction de Grignard, 1936, 11, 333; Ley et Engelhardt, *Z. fur phys. Chem.*, 1910, 74, 1. — (2) Kauffmann, *Monographie*, Stuttgart, 1906, in Andant, *loc. cit.* — (3) Kowals et Dziebzbich, *C. R. Ac. Sc.*, 1911, 152, 813. — (4) Pictet et Spengler, *Ber.*, 1911, 44, 2030. — (5) in Dhéré. *La fluorescence en biochimie*, p. 96, Paris, 1937.

(*) Je remercie M. Viscontini de l'acide ε-amino-caproïque.

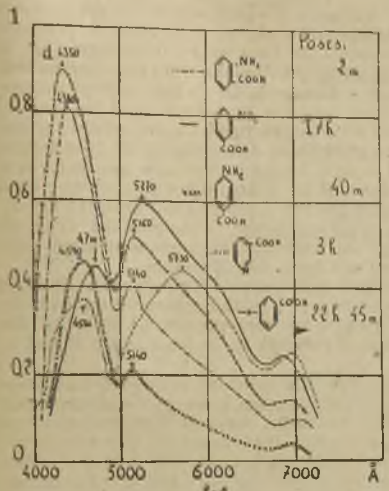


Fig 1

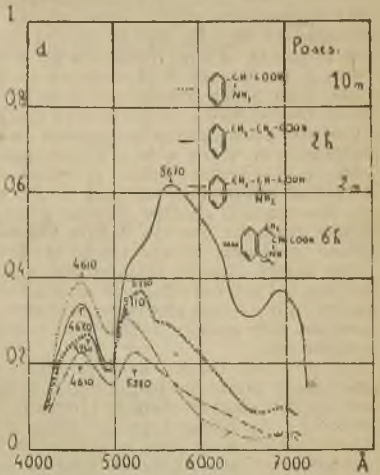


Fig 2

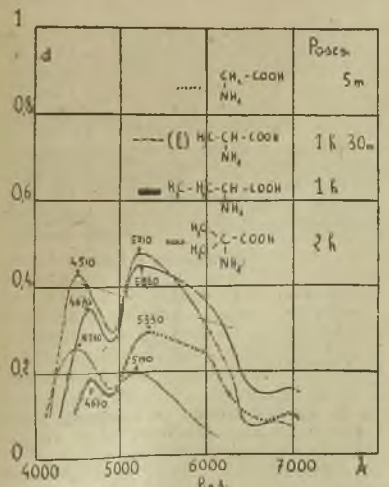


Fig 3

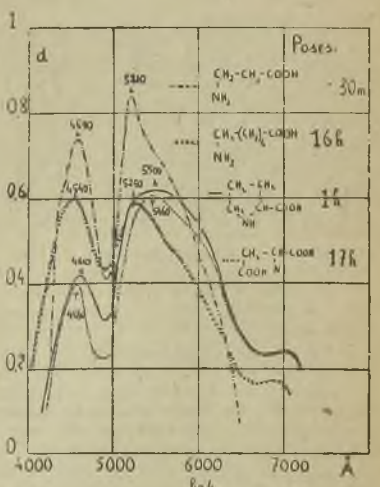
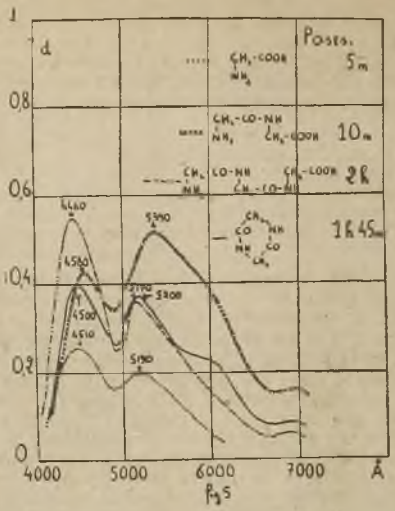


Fig 4



N° 149. — Fluorescence visible et constitution chimique. — V. Influence du groupement hydroxyle sur la fluorescence des amines et amino-acides; par M. Didier BERTRAND (11.6.45).

Les phénols amines et alcools amines donnent en général un spectre de fluorescence visible du même type et l'opinion classique suivant laquelle la fonction phénolique provoquerait une forte augmentation de la fluorescence et un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes n'est pas générale et représente l'exception pour les substances étudiées ici.

Envisageons d'abord le voisinage de la fonction alcoolique qui se trouve réalisée dans les éphédrines : l'hydroxyle alcoolique de l'isoéphédrine racémique (fig. 1) modifie le spectre de la phénylméthylamine en le déplaçant vers les courtes longueurs d'ondes et en diminuant l'intensité, mais l'on pourrait se demander si cette modification n'est pas due aux méthyls introduits dans la molécule. Or, les spectres des chlorhydrates de la nor-éphédrine racémique, de l'éphédrine gauche et de la N-méthyléphédrine (fig. 1) prouvent que non, puisque l'on retrouve sensiblement les mêmes bandes apparentes avec peu de variation dans leurs intensités relatives. D'après ce que nous avions vu (Mémoires I et III) la N-méthyléphédrine devrait être plus fluorescente que l'éphédrine et celle-ci que le nor-éphédrine, ce qui n'est pas, mais les modifications apportées par la fonction alcoolique sont assez faibles.

Chlorhydrates de :	Intensités relatives
Phényléthylamine	1
Isoéphédrine	0,45
nor-éphédrine	1
Ephédrine	0,17
N-méthyléphédrine	0,62

Il y a lieu de signaler que la purification de ces substances est extrêmement difficile et M. Fourneau qui a eu l'obligeance de me les donner m'a signalé que la nor-éphédrine pouvait contenir un peu de nor-pseudo-éphédrine, mais étant donné les types de spectres la conclusion ne s'en trouve pas modifiée.

L'hydroxyle-phénolique se comporte peu différemment. Nous savons déjà (Mémoire I) qu'il donne le même type de spectre de fluorescence que l'aniline et que les sels des anilines non substituées sont du même type que ceux de la base; ceux des anilines substituées sont au contraire du même type que ceux des di- et triamines en général (Mémoire III), or, le sulfate de N-méthyl-para-amidophénol (fig. 2) est très différent et ne correspond pas à ce que donnerait le sulfate de *p*-monométhyl-diaminobenzène, mais bien au contraire du même type que ceux du chlorhydrate d'éphédrines.

Il en est de même pour la tyramine (*p*-aminoéthylphénol) (fig. 3) dont le type de spectre obtenu, toujours analogue aux précédents est très éloigné d'un type de spectre de fluorescence phénolique. Il s'agit tout de même bien de l'influence de la fonction phénol, car le sulfate d'hordénine donne le même spectre (fig. 3) or, la base diffère de la précédente par une diméthylation à l'azote et nous savons que les spectres des sels d'amines correspondants ne sont pas aussi voisins.

	Intensités relatives
Chlorhydrate de :	
Phényléthylamine	1
Tyramine	1,2
Sulfate d'hordénine	0,2

Dans le chlorhydrate de mezcaline (3.4.5-triméthoxy β-phényléthylamine) on retrouve au contraire les bandes du chlorhydrate de la phényléthylamine, mais avec une autre répartition de l'énergie (fig. 3). Toutefois, le spectre reste encore attribuable à l'amine malgré la présence de trois fonctions méthoxyles et contrairement à l'observation d'Andant sur d'autres alcaloïdes s'il y a bien accroissement de la fluorescence le spectre n'est pas déplacé vers les grandes longueurs d'ondes. mais vers les courtes. Le chlorhydrate de l'homologue cyclisé de la mezcaline : la pellotine (8-hydroxy-6.7 diméthoxy-1.2 diméthyl-1.2.3.4 tétrahydroisoquinoléine) donne par contre un spectre de fluorescence très différent de celui de la tétrahydroisoquinoléine avec un déplacement important vers les grandes longueurs d'ondes et ne correspondant à aucun type de spectre étudié jusqu'ici mais non attribuable aux fonctions phénoliques (fig. 4). Si ce chlorhydrate se comporte à ce point de vue comme les alcaloïdes étudiées par Andant, par contre l'intensité est ici beaucoup plus faible que celle du chlorhydrate de tétrahydroisoquinoléine.

Par contre, la tyrosine (acide α-amino β-para hydroxyphényl propionique (fig. 5) s'éloigne complètement des faits antérieurement observés et l'on peut dire que sa fluorescence très faible est due à la fonction phénol et on peut justifier cette façon de voir en la bloquant spatialement par de l'iode. La diiodotyrosine (fig. 5) donne en effet un type de spectre de fluorescence dont la variation par rapport à la tyrosine est analogue à ce qui se passe pour la mezcaline. D'autre part, la dopa (acide 3.4-dihydroxy-phényl-1 α-amino butyrique) où les deux fonctions phénoliques sont voisines possède un type de spectre de fluorescence intermédiaire entre celui de la tyrosine et de la phénylalanine mais plus voisin de ce dernier et somme toute assez proche de celui des phénols amines que j'ai étudiés. Ce type de spectre exclus la possibilité qu'il soit dû aux fonctions phénoliques.

Ce comportement de la tyrosine ne peut être attribué au fait que la substance étudiée n'était pas pure car différents échantillons synthétiques ou naturels extraits de *Russula nigricans* se sont comportés de la même façon.

L'exemple de l'acide 7-hydroxy-1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine-3 carbonique (fig. 6) est très remarquable car ici l'intensité de fluorescence est très augmentée par rapport à l'acide 1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine 3-carbonique mais montre toujours un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes qui ne correspond nullement à un spectre du type phénolique. Il faut faire remarquer que cet acide phénolique qui a été préparé suivant la technique de Pictet et Spengler (voir Mémoire IV) est très instable et s'oxyde facilement contrairement à l'acide non phénolique correspondant et il se peut que le spectre obtenu ne soit pas celui de la substance cherchée mais celui d'un dérivé d'oxydation.

L'adrénaline, enfin [(dihydroxy 3.4-phényl)-1-méthylamino-2-ethanol-1] donne un spectre de fluorescence (fig. 6) voisin de celui du chlorhydrate de tyramine prouvant encore ainsi que le type obtenu correspond au groupe des phénol-amines et alcoolamines.

Conclusion. — Le radical OH avait jusqu'ici été considéré comme provoquant une forte augmentation de la fluorescence et déplaçant le spectre vers le rouge (voir ANDANT, LEY et ENGELHARDT, *loc. cit.*, Mémoire IV). Cette opinion ne peut plus être considérée comme générale puisque nous avons vu qu'il peut y avoir au contraire une très forte diminution de la fluorescence (par exemple pellotine et surtout tyrosine), en outre, il y a souvent déplacement du spectre vers les courtes longueurs d'ondes et non vers les grandes. Les phénolamines et les alcool amines donnent en général le même type spectral, différent de ceux étudiés jusqu'ici et non attribuable aux hydroxyles malgré que la fonction phénol donne un spectre de fluorescence du même type que l'aniline, mais ici contrairement à ce qui se passe pour la fonction acide (Mémoire IV) la *p*-phénolaniline n'a pas un spectre de fluorescence du type aniline mais du type phénolamine aromatique juxtanucléaire que l'on peut d'ailleurs rapprocher de celui des acides α-amines.

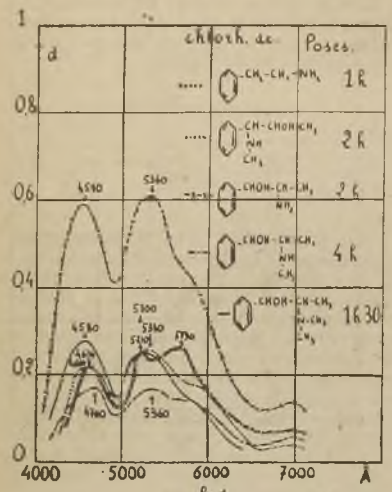


fig 1

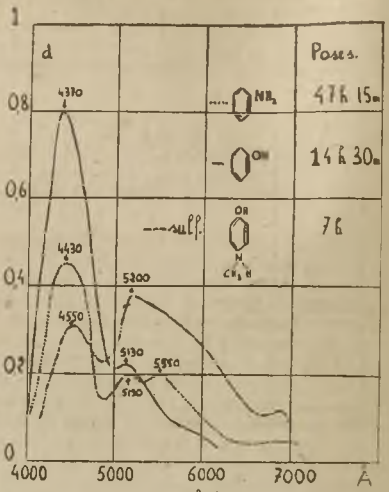


fig 2

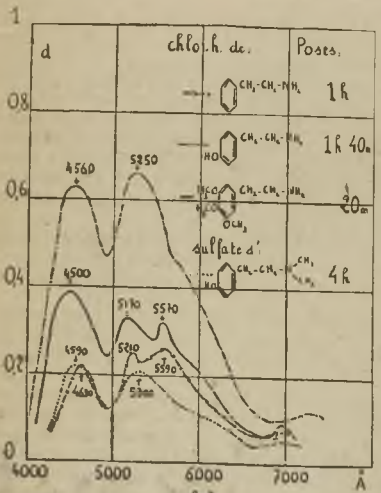


fig 3

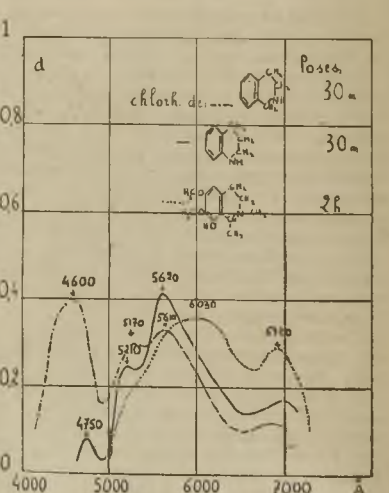


fig 4

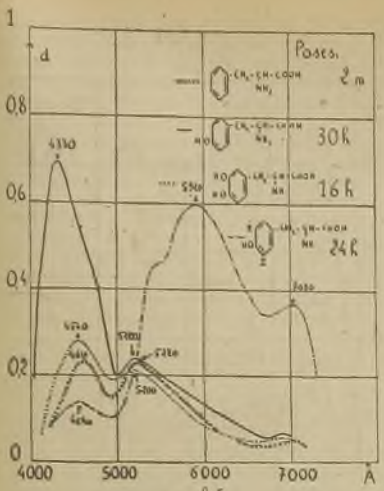


fig 5

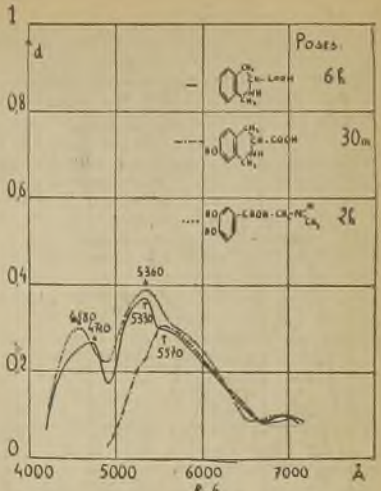


fig 6

N° 150. — Fluorescence visible et constitution chimique. — VI. Étude de quelques dérivés de l'indole et de la carboline: par M. Didier BERTRAND (11.6.45).

Outre la confirmation des points acquis dans les 5 premiers mémoires, il est possible de dire que, contrairement à ce qui se passe pour l'absorption ultraviolette, chaque partie de la molécule ne vibre pas pour son propre compte. Les grosses variations prévisibles que peuvent subir le spectre de fluorescence pour de faibles modifications de la molécule permet de dire que cette technique peut rendre d'utiles services pour l'étude des structures moléculaires.

L'étude de quelques substances plus complexes que celles que nous avons vues dans les cinq premiers mémoires va nous permettre d'étendre et de préciser les points acquis.

Nous avons déjà vu que l'indole pouvait être considéré comme un dérivé de l'aniline (fig. 1) et cette constatation reste vraie pour le carbazol mais le β-méthylindol (fig. 1) voit son spectre de fluorescence visible déjà profondément modifié et tend à se rapprocher du type de spectre des amines aromatiques extranucléaires.

Par rapport à l'indol, l'acide indol β-acétique (fig. 1) est beaucoup moins fluorescent, en même temps qu'il y a un déplacement général du spectre vers les grandes longueurs d'ondes. Il semblerait donc qu'ici la règle classique de l'action du groupement fonctionnel carboxyl, soit respectée, mais la comparaison des spectres de fluorescence de l'indole et du scatole laisse à penser que cette variation d'aspect est dûe à la chaîne en β et non à la fonction acide, en effet le tryptamine (β-aminoéthyl-3 indole) (fig. 2) n'est presque plus fluorescente et donne un spectre encore plus déplacé vers les grandes longueurs d'onde. Toutefois il importe de remarquer que le type de spectre obtenu avec ce dernier corps se rapproche de celui des amines primaires, pourtant il paraît difficile d'admettre qu'il soit dû à la fonction amine primaire car le chlorhydrate de tryptamine (fig. 2) qui est très fluorescent possède un spectre type amine aromatique avec la particularité que le maximum situé dans le violet est dédoublé comme si le chlorhydrate existait sous deux formes : indol et carbazol.

La cyclisation de la tryptamine conduisant à la tétrahydroharmane (fig. 5) donne à un spectre qui est nettement un spectre type amine et non aniline. Le spectre du chlorhydrate de la tétrahydroharmane (fig. 5) ne correspond plus du tout à celui du chlorhydrate de tryptamine mais à celui d'amine cyclique ou fait très remarquable à celui du chlorhydrate des bases azotées non cycliques où l'azote est lié par une double liaison.

La fixation d'un hydroxyle sur le noyau benzénique d'un dérivé diméthyle de la tryptamine (fig. 2) pour donner la bufotenine [hydroxy 5-(amino-diméthyl)-3 indole] conduit à un spectre moins intense que celui de la tryptamine mais appartenant nettement au type diamine secondaire, non aniline, donnant à penser que pectre n'est dû ni à l'azote indolique ni au phénol. Il conduit à admettre, en

accord avec les faits observés dans les IVe et Ve Mémoires, que contrairement à ce qui se passe pour l'absorption ultraviolette, chaque partie de la molécule ne vibre pas pour son propre compte. Ce fait infirme encore une fois la règle classique de l'influence de la fonction phénolique (voir Mémoire V) qui est ici doublement violée. Toutefois, la base qui est l'échantillon original isolé par Wieland était assez coloré et par suite certainement pas pur.

Le tryptophane [acide indol(amino 3_2-propyl 3_1)oïque-3_3] qui est assez fortement fluorescent (fig. 3) se rapproche du type amine aromatique et pas du tout, ni de la phénylalanine ni de l'acide indol β-acétique. Comme si ici, contrairement à la bufotenine, c'est l'azote indolique qui est responsable de la fluorescence. Par contre, la base de Schiff correspondante [acide indole-β-(α-immométhyl) propionique] (fig. 3) beaucoup moins fluorescent donne un spectre type phényléthylamine, ce qui paraît anormal au premier abord, mais comme nous savons (Mémoire IV) que ce spectre est le même que celui de l'acide phénylpropionique, l'intensité étant par ailleurs parfaitement comparable pour ces deux corps, on se trouve en droit de penser que le spectre de fluorescence de l'acide indol-β-(α'-iminométhyl) propionique est uniquement dû à la fonction acide.

On peut objecter que dans la tryptamine et dans le tryptophane il peut y avoir cyclisation de la chaîne latérale, or, l'acide 2.3.4.5-tétrahydro β-carboline-4-carbonique (fig. 3) beaucoup moins fluorescent que l'acide indol-β-(-α-iminométhyl)-propionique possède exactement le même type de fluorescence que ce dernier et infirme cette hypothèse. Mais ici la fluorescence est due à l'azote du cyle β et non à l'azote pyrrolique car le chlorhydrate de l'acide 2.3.4.5-tétrahydro-β-carboline-4 carbonique donne une spectre de fluorescence différent de celui de l'acide et qui correspond à une base d'azote. En outre, la tétrahydroharmane (fig. 5) possédant le même type de spectre confirme cette hypothèse.

Dans ces conditions on peut se demander à quoi attribuer le spectre de fluorescence visible de corps ayant deux cycles hétérogènes contenant chacun un azote.

La norharmane (carboline) et l'harmane (2-méthylcarboline) (fig. 4) ont un spectre d'intensité très différent entre eux, type diamine et le chlorhydrate d'harmane (fig. 4) semble confirmer ce fait mais comme le carbazol et son chlorhydrate possèdent des spectres très différents, il semble difficile d'admettre que l'azote pyrrolique intervienne. D'autre part, si l'on se rapporte au comportement de l'isoquinoléine et de son chlorhydrate (Mémoire III) tout donne à penser que c'est l'azote pyridique qui intervient.

L'introduction d'un groupe hydroxyle ou méthoxyle sur le noyau benzénique (fig. 6) augmente considérablement la fluorescence et déplace le spectre de fluorescence vers les grandes longueurs d'ondes dans le cas de la base, mais pas pour les chlorhydrates où il est au contraire déplacé vers les courtes longueurs d'ondes. Ce fait donne l'explication de l'anomalie observée pour la mezcaline et la pellotine (Mémoire V) dont les chlorhydrates ne suivaient pas la règle donnée par Andant (1) pour les alcaloïdes et suivant laquelle la substitution d'un groupe méthoxyle à un atome d'hydrogène du noyau d'un alcaloïde renforce l'intensité de la fluorescence et la déplace vers les grandes longueurs d'ondes : cette règle n'est valable que pour les bases.

Les spectres de fluorescence de l'harmole (11 hydroxy-2 méthyl carboline) et de l'harmine 11 méthoxy-2 méthyl carboline, ainsi que de leurs chlorhydrates qui se comportent comme l'isoquinoléine vient encore renforcer l'hypothèse suivant laquelle le spectre de fluorescence est dû à l'azote du cycle pyridique, d'ailleurs contrairement au carbazole où le chlorhydrate est moins fluorescent que la base, ici conformément à ce qui se passe pour l'isoquinoléine, le chlorhydrate est beaucoup plus fluorescent que la base.

La bromoharmine se comporte suivant la règle de Ley et Engelhardt (2), c'est-à-dire que le brome diminue la fluorescence et déplace le spectre vers les grandes longueurs d'onde (fig. 6). Il est d'ailleurs fort possible que cette règle ne soit pas générale étant donné le fort petit nombre de cas qui a servi à l'établir.

La suppression d'une ou deux doubles liaisons dans le cycle pyridique du noyau carboline est très remarquable. Alors que l'harmine est très fluorescente, l'harmaline 11-méthoxy-6.5 dihydro-2 méthyl-carboline et la tétrahydroharmine 11-méthoxy-3.4.5.6-tétrahydro-2 méthylcarboline (fig. 7 et fig. 5) le sont très peu. La tétrahydroharmine ne suit pas la règle d'Andant (voir plus haut) car la tétrahydroharmane, qui ne diffère que par l'absence du groupe méthoxyle sur le noyau benzénique, est plus fluorescente qu'elle; en outre, le spectre de la tétrahydroharmine se trouve plutôt déplacée vers les courbes longueurs d'onde.

Les chlorhydrates d'harmalol 11-hydroxy-5.6 dihydro-2 méthylcarboline d'harmaline et de tétrahydroharmine (fig. 5 et 7) se comportent de la même façon : et ils sont plus fluorescents que le bases et les spectres sont déplacés vers les grandes longueurs d'onde ce qui est normal pour la tétrahydroharmine qui se comporte comme la tétrahydroharmane, mais conduit à penser pour l'harmalol et l'harmaline que c'est la double liaison à l'azote qui est hydrogénée et non l'autre double liaison

u cycle pyridique, suivant la formule adoptée jusqu'ici. Mais de toute façon, es spectres confirment que la fluorescence est bien due à l'azote du noyau pyridique.

Origine des produits. — La plus grande partie provient des auteurs les ayant tudiés. Je renouvelle ici mes remerciements à M. Raymond Hamet, qui a eu 'obligeance de me les procurer.

La trétrahydroharmane a été synthétisée suivant la technique de Akabori et Sarto (3) qui s'est révélée bien meilleure que celle de Hahn et Leidewicz (4).

L'acide indol β (α-iminométhyl) propionique s'obtient facilement par la technique le Jacobs et Craig (5) ainsi d'ailleurs que l'acide 2.3.4.5-tétrahydro-β-carboline-4-carbonique.

Conclusion. — Beaucoup plus que dans les cinq premiers mémoires, les faits étudiés dans celui-ci prouvent que les règles classiques concernant les rapports entre la fluorescence et la constitution chimique sont à reviser, nous n'avons en effet rencontré ici presque uniquement des anomalies. Sans préjuger des conclusions ultérieures, il est possible de déduire que contrairement à ce qui se passe pour l'absorption ultraviolette où chaque partie de la molécule vibre pour son propre compte, en fluorescence une partie seulement de la molécule intervient, les autres même si elles sont capables par elles-mêmes de donner une fluorescence visible ne donnent rien.

Si bien que la fluorescence peut, concurremment avec l'absorption ultraviolette et d'autres méthodes physiques, donner d'utiles renseignements sur la structure moléculaire, surtout si l'on joint au spectre des bases, celui des sels.

(1) Andant, *Bull. Soc. Pharm.*, 1930, **37**, 169. — (2) Ley et Engelhardt, *Z. für Phys. Chem.*, 1910, **74**, 1. — (3) Akabori et Sarto, *Ber.*, 1930, **63**, 2245. — (4) Hahn et Leidewicz, *Ber.*, 1934, **67**, 2031. — (5) Jacobs et Craig, *J. of Biol. Chem.*, 1936, **113**, 759.

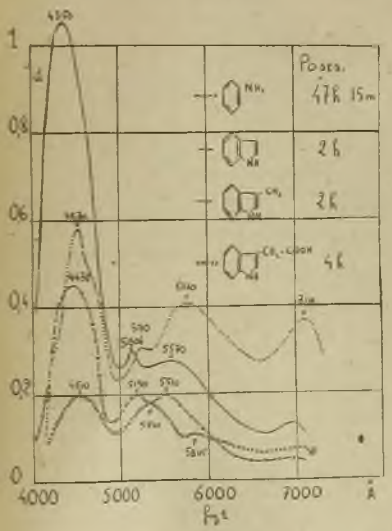


fig 1

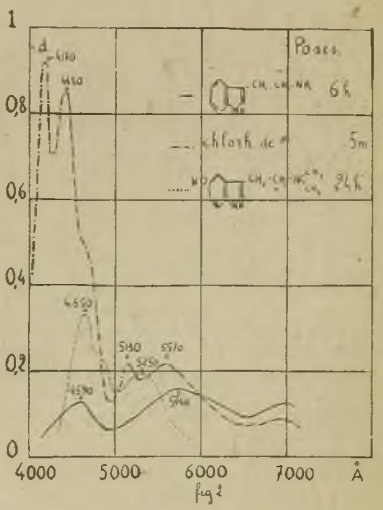


fig 2

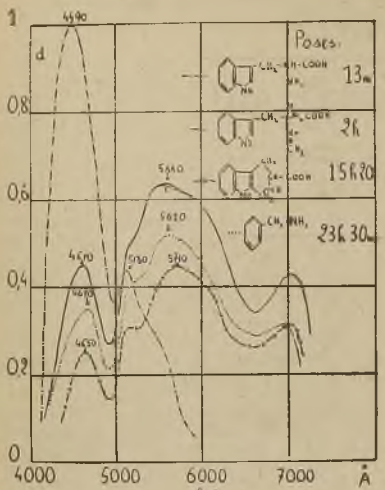


Fig 3

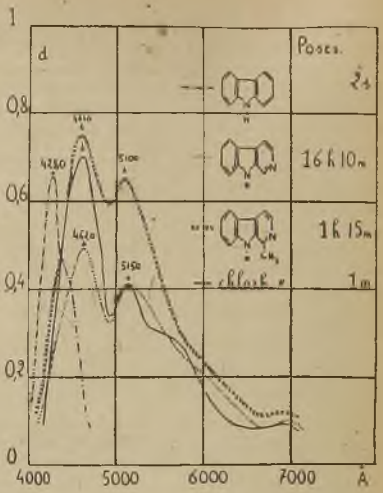


Fig 4

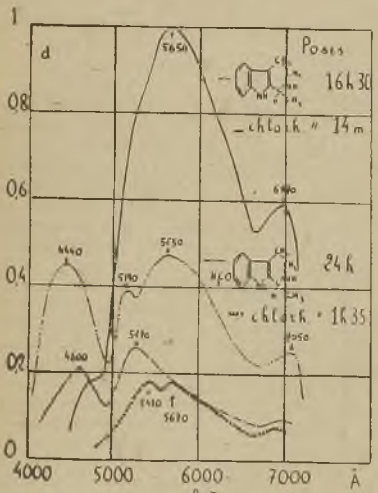


Fig 5

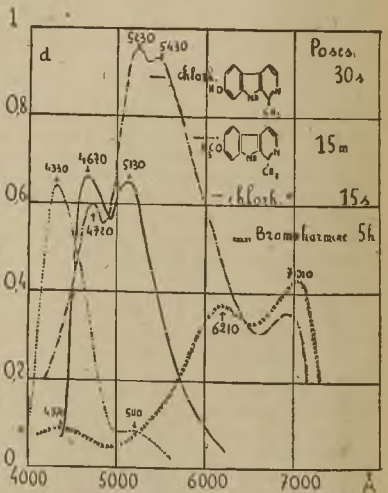


Fig 6

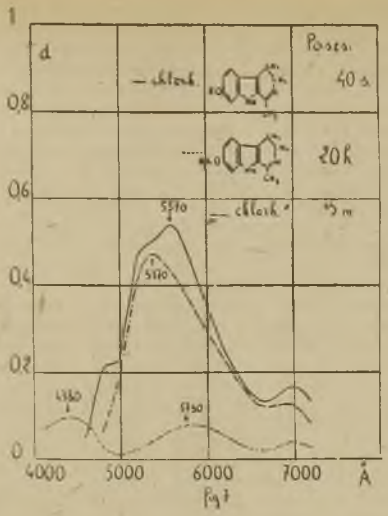


Fig 1

N° 151. — Fluorescence et constitution chimique.
VII. Spectres en solution; par M. Didier BERTRAND (11.6.45).

Après avoir montré qu'en général le spectre en solution est différent de celui à l'état solide, ce qui ne peut s'interpréter que par une modification de la structure moléculaire, l'auteur montre que le phénomène dit du déplacement de la bande de fluorescence quand la concentration varie, est général est et dû en réalité à l'apparition d'une nouvelle bande de fluorescence sans disparition de l'ancienne, ce qui joint au fait que le carbazole en solution alcoolique ne possède pas d'optimum de concentration l'incite à faire une nouvelle hypothèse sur l'état des corps organiques fluorescents en solution et à modifier légèrement la théorie de la fluorescence de J. et F. Perrin.

Les mémoires antérieurs (voir ce Bulletin) nous ont montré que s'il existait des groupes de spectres de fluorescence de même type, on est en droit de considérer qu'un spectre ne correspond exactement qu'à un seule substance. Or, on sait déjà depuis longtemps, que certains corps très fluorescents en solution ne le sont que peu ou même pas du tout à l'état solide : c'est le cas des sels de fluoresceine. Dans des exemples de ce genre on pouvait faire intervenir l'auto-absorption, mais on peut aussi faire une autre remarque : nous savons (voir Mémoire I) que le carbazole cristallisé possède une fluorescence violette d'une intensité très remarquable et celle-ci n'est nullement visible à la lumière solaire, alors que la fluorescence violette des solutions d'acridine, beaucoup moins intense le sont parfaitement. Mieux encore le chlorhydrate de benzilidène-harmine possède une intense fluorescence de même couleur que celle des solutions de fluoresceine; mais alors que ces dernières même pour une intensité de fluorescence bien inférieure sont très visibles à la lumière du jour il n'en n'est pas de même pour la benzilidène harmine dont la fluorescence ne peut s'observer que par une excitation ultraviolette. Comment interpréter de tels faits? On peut admettre qu'à l'état solide la désactivation par la lumière de longueur d'onde supérieure à celle de la fluorescence est plus forte que pour les solutions.

Seulement cette hypothèse est insuffisante pour interpréter le fait que la fluoresceine solide soit très peu fluorescente, même observée correctement, alors que des solutions le sont au contraire fortement. Un problème se pose donc : la structure de la molécule en solution est-elle la même qu'à l'état solide?

Étant donné les connaissances de la chimie organique actuelle et surtout grâce aux travaux de Mme Ramart-Lucas on sait que beaucoup de substances organiques existent en solution sous une forme autre que celle qui correspond à l'état solide. On peut pour la fluorescence en donner de nombreux exemples. Voyons celui de l'harmaline (méthoxy-11-méthyl-3-dihydro-5.6-carboline) dont les cristaux incolores sont très peu fluorescents alors que la solution dans l'alcool absolu possède une très forte fluorescence verte (fig. I). Les spectres sont dans ces deux cas très différents,

et le solvant, alcool absolu, exclus l'ionisation qui avait été invoqué par Pruckner et Witkop (1) pour interpréter les anomalies des spectres d'absorption ultraviolet de quelques dérivés de l'harmine (méthyl 3-carboline). Le rapprochement des spectres de fluorescence de l'harmaline et de la tétrahydroharmine (méthoxy 11-méthyl 3-tétrahydro-3.4.5.6 carboline) permet de suggérer qu'il y a en solution disparition de la double liaison du cycle pyridique ce que l'on peut expliquer soit par mésomérie, soit par fixation des éléments de l'alcool sur cette double liaison. Une telle explication semble beaucoup plus en accord avec les faits expérimentaux connus que celle de Kauffmann et Beiswenger (2) qui avaient cru établir qu'un accroissement de la constante diélectrique du solvant correspondrait à un déplacement de la fluorescence vers le rouge, car il faudrait s'il en était ainsi que les spectres à l'état solide et dissous appartiennent au même type, ce qui n'est pas le cas ici, ni nous le verrons en général, en outre cette hypothèse n'est, on le sait (3), pas exacte pour l'anthracène ni pour le fluorane pour lequel Stark avait admis une transformation chimique de la molécule.

Cette variation méconnue jusqu'ici du spectre de fluorescence quand on passe de l'état solide à l'état dissous n'est pas le seul phénomène, Stokes (4) déjà depuis longtemps avait découvert qu'en diluant une solution fluorescente, l'intensité lumineuse réémise passait par un maximum; puis Strenger (5) constate que le maximum de la bande de fluorescence de la fluoresceine est légèrement déplacée vers le rouge quand la concentration croît, fait qui est confirmé par Nichols et Marrit (6) alors que Wick (7) ne trouve pas de variation de la position du maximum de la bande de fluorescence de la résorcine lorsque la concentration varie. Enfin Ley et Engelhardt (8) montrent que la bande de fluorescence ultraviolette du phénol en solution alcoolique se déplace quand la concentration change. Alors que le phénomène de Stokes a trouvé une explication à la suite des recherches de J. et F. Perrin (9) celui du déplacement de la bande de fluorescence est resté énigmatique et n'a pas fait l'objet de nouveaux travaux.

L'utilisation de l'appareillage et des techniques que j'ai décrit dans le premier mémoire de cette série (10) permet d'analyser davantage le phénomène. Le sel de sodium de la fluorescéine montre ainsi, en solution aqueuse, une bande de fluorescence dont la courbe de noircissement photographique présente une forme de cloche régulière avec un maximum en 5.490 Å pour une concentration de M/100, supérieure à celle donnant l'intensité maximum de fluorescence, alors que pour M/10.000 il y a un maximum principal en 5.200 Å et un secondaire assez intense en 5.490 Å (fig. 2). Le même phénomène a lieu pour le sulfate de quinine en solution aqueuse où le maximum en 4.560 Å de la solution saturée devient secondaire, tout en restant d'une intensité importante, et qu'il apparaît un maximum principal en 4.380 Å pour une solution très diluée (fig. 3). On peut facilement expliquer ces faits en admettant, non le déplacement du maximum, ce qui n'est pas exact, mais l'apparition dans la solution de deux formes de la molécule fluorescente : $A_1 \rightleftarrows A_2$, l'équilibre se déplaçant en faveur de A_2 quand la dilution croît. En effet, le sulfate de quinine, incolore, exclut une explication par auto-absorption de la lumière et on ne peut d'autre part, faire intervenir l'ionisation car en solution benzénique, le *m*-N-diméthylnitraniline voit son maximum apparent (*) situé en 5.980 Å pour une solution M/5 passer à 5850 Å pour N/1.000 (fig. 4); seulement ici les deux maximum sont trop voisins et interférent. Cette différence entre les longueurs d'onde des maximum des formes A_1 et A_2 peut d'ailleurs être encore plus faible : par exemple pour l'acridine, en solution alcoolique, où il passe seulement de 4.440 Å pour N/10 à 4.430 Å pour M/10.000 (fig. 5). On s'explique ainsi que ce phénomène, qui est très général, puisse dans certains cas passer inaperçu.

Pour tous ces corps le spectre de fluorescence est différent pour l'état pur et pour la solution et est plus intense pour une concentration donnée qu'à l'état pur. Mais ce n'est pas une règle générale : il existe au moins une substance, le carbazole, qui est au contraire beaucoup plus fluorescent à l'état solide qu'à l'état dissous. En outre, ce corps en solution dans l'alcool absolu n'a pas d'optimum de concentration : l'intensité de fluorescence de la solution décroît d'une façon régulière quand la dilution augmente. Le spectre de fluorescence de la solution saturée diffère très peu de celui à l'état solide, mais il est environ cent fois moins intense. Le maximum situé en 4.300 Å (M/20) passe seulement à 4.270 Å pour M/2.000 (fig. 6).

L'hypothèse faite plus haut suffisant à expliquer tous ces faits, devrait-on en conclure que l'explication de J. et F. Perrin, vérifiée indirectement par ailleurs par F. Perrin, se trouve en défaut? Rappelons brièvement leurs hypothèses. La molécule en solution, initialement à l'état a_0 est amenée par absorption d'un quantum de lumière $h\nu$ à l'état activé b_0; les chocs incessants avec les molécules du solvant l'amènent avant la réémission à un état b de la même série, d'où elle

(*) La courbe ainsi qu'il l'a été dit n'est pas corrigée de la variation de sensibilité spectrale des plaques photographiques, mais que le maximum vrai soit situé plus vers le rouge ne change pas le fait qu'il y ait déplacement quand la concentration change.

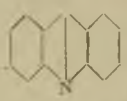
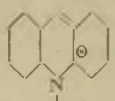
retombe par l'émission de la fluorescence à un état *a* appartenant à la même série que a_0. Les chocs dans la solution sont assez nombreux pour que la répartition des états *b* ne dépende pas de l'état b_0 c'est-à-dire que la répartition spectrale de la lumière de fluorescence soit indépendante de la longueur d'onde excitatrice. Par suite d'un champ électrique intermoléculaire très intense, qui existe en solution, chaque molécule se trouve placée dans des conditions un peu différentes des conditions moyennes. Les raies d'émission données par l'ensemble des molécules sont suffisamment élargies pour se recouvrir partiellement et les bandes seulement résolubles en raies dans le cas d'émission de fluorescence par les vapeurs, sont ici pour les liquides et les solutions de larges régions d'émission continue. Pour pouvoir expliquer la décroissance du pouvoir fluorescent spécifique quand la concentration augmente, il faut admettre qu'une molécule activée de la substance fluorescente, insensible pourtant à la présence de nombreuses molécules du solvant, a une probabilité plus grande de se désactiver sans émission, lorsque dans son voisinage se trouve une molécule ordinaire de même espèce. L'analogie faite par J. Perrin entre les molécules excitées et des oscillateurs électromagnétiques lui permet de concevoir la raison d'être des forces répulsives qu'il est indispensable de faire intervenir pour expliquer la forme sous laquelle doit apparaître l'énergie qu'une telle désactivation remet disponible.

J. Perrin (11) a fait remarquer, ce qu'il a vérifié expérimentalement, que l'identité chimique des deux molécules en présence (activée et non activée) n'est pas nécessaire pour qu'une désactivation induite se produise. Il suffit que les molécules soient en résonance, c'est-à-dire aient des fréquences d'activation peu différentes, ce qui se traduira par des bandes d'absorption voisines dans le spectre. Franck et Cario ont d'ailleurs expérimentalement observé le transfert d'activation entre deux molécules différentes dans les gaz.

Pour expliquer tous les faits qui sont exposés dans ce mémoire et en particulier l'absence de concentration optimum pour les solutions alcooliques de carbazole, il suffit outre l'hypothèse des deux formes de la molécule A_1 et A_2 en équilibre, basée sur la variation des spectres de fluorescence en fonction de la concentration, d'admettre que la désactivation induite ne serait pas produite par la molécule fluorescente elle-même, soit A_1 soit A_2, mais par la molécule de structure voisine, c'est-à-dire A_1 pour A_2 et vice versa.

En général A_1 serait moins fluorescente que A_2 mais pour le carbazol l'inverse se produirait, avec une différence considérable en faveur de A_1 dont la structure serait presque identique à celle de la molécule solide. Cette hypothèse explique également, en conservant la thèse modifiée de J. et F. Perrin pourquoi, ainsi que l'avait observé Lépine (12) la fluorescence des sels de fluoresséine reste constante aux très faibles dilutions : il ne resterait plus alors pratiquement que la forme A_2 et c'est ce qui justifie le spectre.

Nous avons donné au début de ce mémoire un essai d'interprétation de la structure moléculaire en solution dans le cas de l'harmaline. Peut-on généraliser cette tentative et en donner une pour les deux formes A_1 et A_2? Voyons le cas de l'acridine (fig. 5). Le spectre en solution très différent de celui à l'état solide appartient au type des spectres de l'aniline (Mémoire I) et est très voisin de celui de la N-éthylaniline. Ce qui laisse supposer qu'on puisse avoir l'une des formes suivantes :

(1)  (2) 

ou fixation des éléments de l'alcool sur la double liaison de l'azote soit (1'). La présence de la petite bande en 4.270 Å dont l'intensité relative diminue quand la dilution augmente laisse penser que le type de structure de A_1 doit correspondre à (2) et celle de A_2 à (1) ou (1').

Quoi qu'il en soit on s'explique que l'étude des relations entre la structure chimique et la fluorescence, étude qui n'a à peu près été faite jusqu'ici que sur des solutions n'ai pu donner que des résultats assez décevants puisqu'on les interprétaient avec des formules relatives à l'état solide qui ne correspondent que très rarement à la réalité du moins pour les substances fluorescentes. Si un tel fait, comme il est vraisemblable devait se généraliser, il serait de nature à faire comprendre le pourquoi de l'activité de certaines substances aux grandes dilutions : par exemple pour les diastases, les vitamines et les hormones. Leur structure pour des concentrations plus fortes pouvait ne plus correspondre à une activité diastasique, vitaminique ou hormonale si bien qu'indépendamment de toute autre hypothèse l'activité quand la concentration croit finit par atteindre un maximum.

(1) Pruckner et Witkop, *Liebig's Ann.*, 1943, 554, 2. — (2) Kauffmann et Beiswenger, *Z. Phys. Chem.*, 1904, 50, 350. — (3) In Andant, dans *Traité de chimie organique*, publié sous la direction de Grignard, 1936, 2, 315. — (4) Stokes, *Ann. Phys.*, 1868, 96, 522. — (5) Strenger, *Wied. Ann.*, 1886, 38, 201. — (6) Nichols et Marrit, *Phys. Rev.*, 1904, 18, 412. — (7) Wick, *Phys. Rev.*, 1908, 24, 171. — (8) Ley et Engelhardt, *Z. für phys. Chem.*, 1910, 74, 1. — (9) J. Perrin, rapports et discussions du IIe Conseil Solvay, Paris, 1926, p. 322 et F. Perrin, Paris, Thèse, 1929. — (10) Ce bulletin. — (11) J. Perrin, *C. R. Ac. Sc.*, 1927, 184, 1097. — (12) Lepine, Paris, Diplôme d'études n° 171. 1914.

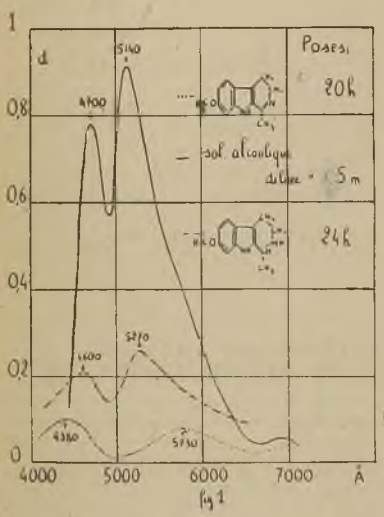


Fig 1

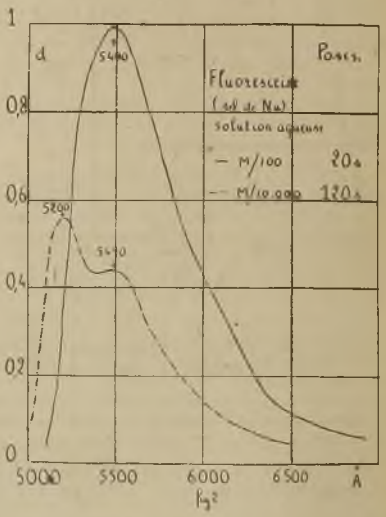


Fig 2

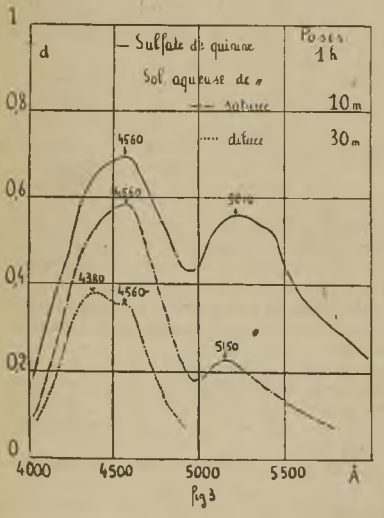


Fig 3

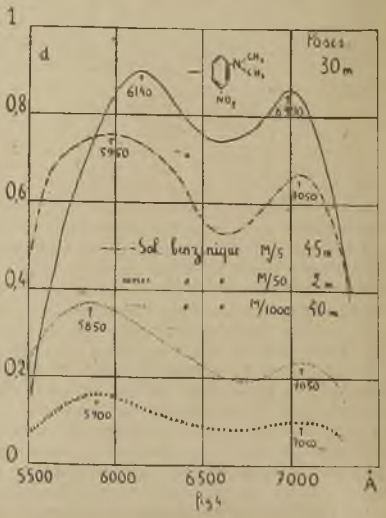


Fig 4

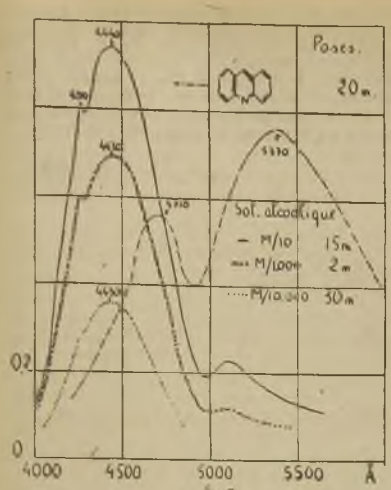


fig 5

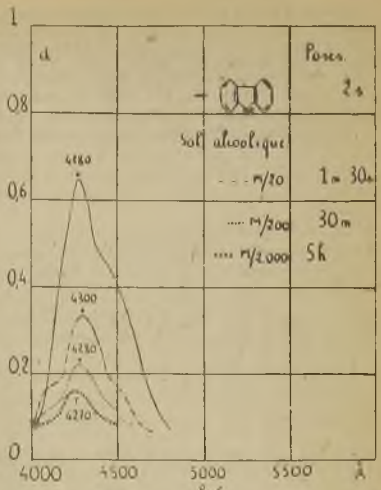


fig 6

N° 152. — Fluorescence visible et constitution chimique. VIII. Premières conclusions; par Didier BERTRAND (11.6.45).

Après avoir brièvement rappelé les théories classiques de la fluorescence et montré que pour les corps étudiés dans les mémoires précédents on trouve davantage d'anomalies que de cas suivant les règles établies jusqu'ici, l'auteur propose une théorie nouvelle en accord avec tous les faits antérieurs et ceux qu'il expose et qu'il justifie par quelques exemples nouveaux.

En possession d'un nombre important de faits expérimentaux, nous pouvons nous demander si les théories en vigueur jusqu'ici peuvent expliquer les très nombreuses anomalies apparentes rencontrées, ou s'il faut les rejeter pour en chercher de nouvelles. A la suite des travaux de Stark, Ley et ses collaborateurs, de Meyer, on avait cru que seule la fluorescence ultraviolette pouvait permettre de faire quelques progrès dans les rapports entre la fluorescence et la constitution chimique, ceci tenait simplement à ce que les moyens expérimentaux limitaient ces études aux substances fortement fluorescentes et qu'il n'avait été possible de trouver de tels corps de structures simples que dans l'ultraviolet.

Ce sont les théories de Meyer et de Kauffmann qui sont actuellement admises (*). Résumons-les brièvement : pour ce dernier auteur, la fluorescence visible est provoquée par la présence de deux groupes dans la molécule d'une combinaison chimique : luminophore et fluorogène. Le premier est le siège de la luminescence et provoque le rayonnement de la lumière fluorescente, il serait en général constitué par le noyau benzénique, mais un corps qui en est pourvu n'est pas nécessairement fluorescent, il faut qu'un groupe fluorogène s'y joigne dans certaines circonstances. L'aniline dit-il n'est pas fluorescente et contient un luminophore, l'acide anthranilique est fluorescent, le groupe fluorogène carboxyle s'étant associé en ortho au luminophore. Les travaux de Stark sur la fluorescence ultraviolette ont fait étendre cette théorie mais l'on a considéré par exemple pour la β-naphtylamine qu'il y avait simplement déplacement vers les grandes longueurs d'onde de la fluorescence ultraviolette du naphtalène, ce que nous savons être inexact (Mémoire I) puisque la β-naphtylamine a le même type de spectre que les autres anilines et que l'anthracène possède une fluorescence visible d'un type très différent.

Pour Stark et Meyer le support de la fluorescence, le luminophore est le noyau benzénique lui-même qui ne produit de fluorescence que dans l'ultra-violet, mais les groupes fluorophores « ralentissent » les vibrations de fluorescence, en sorte qu'elle devient visible on peut même supposer que le déplacement a lieu jusque dans l'infrarouge où elle disparaît de nouveau pour l'œil.

Cette théorie a été complétée par l'influence de la substitution de certains

(*) Voir bibliographie dans Mémoire n° 1 (ce bulletin).

groupements, étude faite surtout comme nous l'avons vu par Ley et Grafe, Ley et Engelhardt, et Kauffman. D'après Ley et ses collaborateurs toute substitution par un groupe quelconque change le caractère de la fluorescence benzénique. Quand il y a déplacement vers le rouge le substituant est dit « bathoflore »; « hypsoflore » dans le cas contraire du déplacement vers les courtes longueurs d'onde; quand il y a augmentation de l'intensité le groupe substituant est appelé « auxoflore » et diminution « diminuflore ». Comme nous l'avons déjà vu NH_2, OH, CH_3, $NH-CH_3$, $NH.C_6H_5$. N = $(CH_3)_2$ et CN sont considérés dans tous les cas comme bathoflore et auxoflores intenses. Les halogènes ne causeraient qu'un faible déplacement du spectre mais avec un affaiblissement de l'intensité croissant avec le poids atomique.

La présence de plusieurs substituants dans le noyau benzénique manifestent souvent des propriétés additives, pourtant un certain nombre d'anomalies ont été observées dont celle de la *m*-nitro-N-diméthyl-aniline (I).

Il ne faut pas oublier que ces règles ont été établies à partir de solutions et nous savons (Mémoire VII) qye dans ces conditions la formule de structure n'est souvent pas du tout du même type que celle qui correspond à l'état solide. Mais ceci ne change pas le fait que, ainsi que nous l'avons vu dans les 6 premiers mémoires les règles formulées à propos des substituants sont très loin d'être générales et ne représentent même la plupart du temps pour les corps que j'ai étudiés, que des exceptions. De plus, on peut dire que la théorie des fluorophores telle qu'elle est énoncée n'est pas non plus générale, car, outre les exceptions déjà connues, parmi lesquelles se trouve la *m*-nitro-N-diméthylaniline dont le fluorescence visible assez forte est une énigme, cette théorie est par exemple complètement incapable d'expliquer la fluorescence déjà forte de l'acide aminoacétique, de faire comprendre pourquoi si le carbazol et même l'indol sont fortement fluorescents, la norharmane (β-carboline) ne l'est pratiquement pas, quoique la pyridine soit d'après cette théorie classique un puissant fluorophore, il en est d'ailleurs de même de la quinoléine; pourquoi le chlorhydrate de phénylméthyliminanthracène est fortement fluorescent alors que la base ne l'est pas, etc.

L'observation des spectres de fluorescence nous a montré que les bases même de cette théorie sont inexactes : l'aniline n'était considérée comme n'ayant qu'un spectre de fluorescence ultraviolet et comme la *p*-phénylène-diamine est fortement fluorescente dans le visible on en concluait que puisque le spectre de fluorescence ultraviolet de l'aniline était déplacé vers le visible par rapport à celui du benzène, le spectre de la *p*-phénylènediamine correspondait à un déplacement encore plus grand par suite de l'introduction d'un nouveau groupement NH_2. Or, nous savons qu'en fait (Mémoire I) les *p*-phénylènediamine et l'aniline ont tous deux un spectre de fluorescence visible du même type, le minimum de l'aniline étant situé davantage vers les grandes longueurs d'onde que celui de la diamine, ce qui est en contradiction formelle avec la théorie classique.

Il est enfin une conclusion qui pouvait logiquement ressortir des théories classiques : la cyclisation d'amines aromatiques extranucléaires devait conduire à provoquer une forte fluorescence visible (2) or, s'il en est sensiblement ainsi pour la tétrahydroisoquinoléine vis-à-vis de la phényléthylamine, il n'en n'est rien pour la tétrahydroquinoléine qui est au contraire moins fluorescente que la phénylène-éthylamine aussi bien dans le visible que dans l'ultraviolet, ni non plus pour l'acide tétrahydroisoquinoléine-α-carbonique vis-à-vis de l'acide phényl-α-aminopropionique, de l'acide 3.4.5.6-tétrahydro-β-carboline-α-carbonique vis-à-vis du tryptophane, etc.

Devant la carence des explications classiques il nous faut en trouver une autre. Les hypothèses suivantes, très simples, permettent d'expliquer tous les faits y compris ceux exposés dans le VIIe Mémoire à condition de conserver pour le cas des solutions l'hypothèse alors émise.

1° Le générateur de fluorescence est atomique : l'azote, oxygène ou carbone pour les corps étudiés. Ces atomes ont un certain nombre de possibilité de vibrations, le restant de la molécule n'agissant que comme oscillateur électromagnétique absorbant plus ou moins tel ou tel groupe de fréquences possibles, ne laissant de fluorescence que dans telle ou telle région spectrale, expliquant aussi l'abaissement du rendement quantique.

2° Les groupes de vibrations privilégiés possibles dépendent de l'état de la molécule. C'est-à-dire par exemple que l'azote oxydé ne possède pas de vibration dans le visible. C'est le cas du groupement NO_2, il en est de même d'ailleurs pour $O = C < {R_1 \atop R_2}$

3° Quand dans une molécule il existe plusieurs atomes ayant la possibilité d'émettre une fluorescence visible, contrairement à ce qui se passe pour l'absorption ultraviolette, un seul d'entre eux, dans le cas le plus général, donne des vibrations

les autres n'interviendraient qu'avec le restant de la molécule. C'est ce que l'on peut appeler la règle d'exclusion.

Est-il possible de justifier de telles hypothèses ou doit-on les considérer comme de simples vues de l'esprit, commodes puisqu'elle peuvent expliquer les faits expérimentaux, mais sans relations aucune avec la vérité?

1° Un rapport de J. Perrin au 2e Congrès Solvay (3) va nous éclairer sur ce point. En étudiant physico-chimiquement le fait signalé par Levaillant que certains cristaux sont beaucoup plus fluorescents que leurs solutions, ce savant était arrivé a conclure « que l'activation est localisée dans une région restreinte (groupement chimique) de la molécule sensible » (souligné dans le texte) ce qui est en faveur avec la première proposition que j'ai émise plus haut.

2° En outre si cette proposition est vraie, le nombre des vibrations privilégiées étant restreintes on doit pouvoir trouver des corps de formules différentes mais dont les spectres de fluorescence sont sinon identiques, du moins très voisins, au minimum qualitativement et c'est en effet ce qui se passe comme nous l'avons vu. Rappelons-en quelques exemples : norharmane et dipropylamine (fig.1); harmane et acide phénylamino-acétique, chlorhydrate d'harmine, tyrosine et N-diéthylaniline (fig. 2), chlorhydrates de tétrahydroharmane et de phénylméthyliminophényl (fig. 2); chlorhydrates de tétrahydroisoquinoléine et de triéthylamine (fig. 3) chlorhydrate de pellotine et diiodotyrosine, l'acide indole-β-(α-iminométhyl)-propionique et la phénylméthylamine, etc., ce qui est tout à fait inexplicable avec la théorie classique.

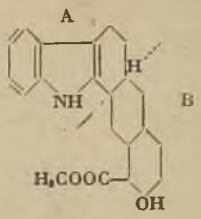
3° La fluorescence étant due à l'atome et non à la molécule, le spectre de fluorescence doit correspondre à l'absorption de l'énergie des quanta, de la lumière excitatrice, par les électrons de la couche périphérique de l'atome excité, les faisant passer d'un niveau d'énergie à un autre. On retrouve la conception de Bohr pour l'émission des raies spectrales et quand la substance dont fait partie l'atome excité se trouve dans un état tel que le champ intermoléculaire est assez peu intense pour être négligeable, c'est-à-dire le cas des vapeurs sous pression réduite, le spectre de fluorescence doit être un spectre de raies et non de bande. Or, il est bien connu qu'il en est ainsi. En outre, nécessairement, quand la molécule devient simple et est constituée par un seul atome le spectre de fluorescence doit, d'après la conception exposée plus haut, se confondre avec le spectre d'émission. Les travaux de Wood et Dunoyer prouvent qu'il en est bien ainsi dans les cas qu'ils ont étudiés, c'est-à-dire celui des métaux alcalins. La règle de Stokes se comprend aussi dans cette conception de la fluorescence qui devient l'homologue de celle servant à expliquer la fluorescence provoquée par les rayons X.

Cette hypothèse permet, comme il a été dit plus haut, de comprendre pourquoi de nombreuses substances azotées ont les mêmes longueurs d'onde des maximum des spectres de fluorescence mais avec des intensités différentes : ceci correspond simplement au fait que les molécules se comportent différemment en tant qu'oscillateur électromagnétiques « amortissent » plus ou moins les différentes fréquences de la lumière émise par l'atome d'azote. Pour d'autres molécules des groupes de fréquences sont complètement « absorbés » alors que d'autres ne le sont plus.

4° Nous avons vu que l'oxygène sous la forme du groupe phénol à le même type de spectre de fluorescence que l'azote sous forme d'amine aromatique. L'absorption ultraviolette (travaux de Mme Ramart-Lucas) vient confirmer ce rapprochement. La fluorescence nous apprend en outre que le groupement carboxyle possède les mêmes possibilités de vibration que l'azote d'amine aromatique ou non. Comme les quinones n'ont aucune fluorescence, on peut admettre par extension et par analogie avec l'azote pour lequel le groupement NO_2 n'est pas non plus fluorescent dans le visible que seuls l'azote et l'oxygène sous forme « réduite » (au point de vue électronique) possèdent des possibilités de vibrations dans le visible, possibilités voisines, ce qui est compréhensible puisqu'alors les couches électroniques extérieures sont les mêmes. Il s'ensuit que dans le groupe carboxyl, seul l'oxygène de l'hydroxyle est responsable de la fluorescence visible. Le groupe carboxyle doit donc donner le même type de vibrations de fluorescence visible que le groupement aminé et c'est en effet ce qui se passe comme nous l'avons vu : le carboxyl lié directement au noyau benzénique donne le même type de spectre que l'aniline ou le phénol et le carboxyle non lié directement au noyau benzénique, le même type de spectre que l'amine correspondante (fig. 1, mémoires 1, et 2 mémoire IV et 1, mémoire II). On peut, par extrapolation, penser que le groupement alcoolique doit aussi se comporter de même.

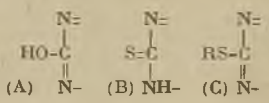
5° Il ne reste plus qu'à justifier la 3e règle que j'ai énoncé : la règle d'exclusion. Celle-ci ressort très nettement des faits expérimentaux exprimés à propos des aminophénols où dans une molécule qui possède deux atomes donnant des spectres de types différents, le spectre de la molécule ne correspond qu'à un seul d'entre eux : généralement l'azote, la seule exception trouvée étant celle de la tyrosine où le phénol est responsable de la fluorescence. L'étude des dérivés de l'indole

et surtout de la β-carboline (Mémoire VI) a permis d'étendre et de mettre beaucoup plus en évidence ce principe, aussi n'en redonnerai-je qu'un seul exemple, d'ailleurs très remarquable celui de la Yohimbine :



La Yohimbine possède dans sa molécule quatre atomes pouvant donner des fluorescences visibles, ceux-ci sont groupés par trois : l'azote indolique pouvant donner un spectre type amine aromatique, les atomes d'oxygène de l'alcool secondaire et celui « fluorescent dans le visible » de l'ester méthylique de la fonction acide qui peuvent donner le même type de spectre et enfin l'azote amine tertiaire qui peut être considéré comme appartenant soit au noyau β carboline (A), soit au noyau isoquinoléine (B). Or, le spectre obtenu (fig. 4) correspond ainsi d'ailleurs que le confirme celui du chlorhydrate qui lui est identique, qualitativement et quantitativement, à ce dernier azote considéré comme dérivé du β carboline.

On peut encore en trouver une confirmation dans un travail récent de MM. Polonovski, Pesson et Vieillefosse (4) : les thioptérines sont entièrement dépourvues de fluorescence alors que les ptérines correspondantes sont en solution alcaline douées d'une très belle fluorescence bleue. Ces auteurs ont admis que la fluorescence était liée dans ces ptérines à la structure lactime (A) des 2-hydroxyptérines, alors que les 2-thioptérines répondraient à une forme lactame (B).



Ils en ont déduit que la forme lactime (C) devait retrouver la fluorescence caractéristique. c'est ce qu'ils ont vérifié sur différents dérivés éthylés dont ils ont effectué la synthèse.

Ceci s'explique très facilement avec les hypothèses que j'ai faites : dans les 2-hydroxyptérines, seul l'atome d'oxygène situé en 2 est responsable de la fluorescence à l'exclusion des autres atomes de la molécule et par suite, la forme lactame ne doit pas être fluorescente, d'autre part, le soufre correspond par sa couche électronique externe à l'oxygène et doit par suite présenter les mêmes possibilités de vibrations de fluorescence que ce dernier, la forme (C) des thioptérines doit donc correspondre à la forme (A) des ptérines.

En conclusion les hypothèses que j'ai faites semblent mieux correspondre aux faits expérimentaux qui les justifient et qu'elles permettent de prévoir, que la théorie classique restant muette dans de nombreux cas et en contradiction pour beaucoup d'autres.

(1) Kauffmann, *Ber.*, 1908, 41, 4410. — (2) Loiseleur et Prudhomme, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1942, 24, 244. — J. Perrin, 2e Congrès Solvay, Paris, 1936, p. 376. — (4) Polonovski, Pesson et Vieillefosse, *C. R. Ac. Sc.*, 1944, 218, 796.

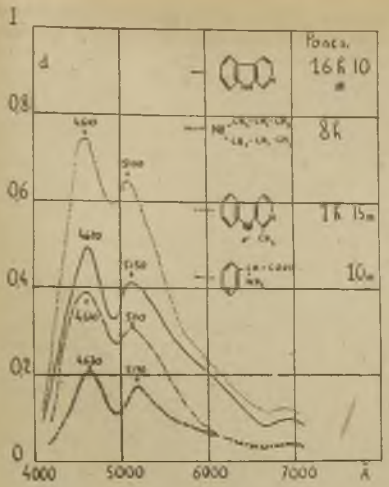


fig 1

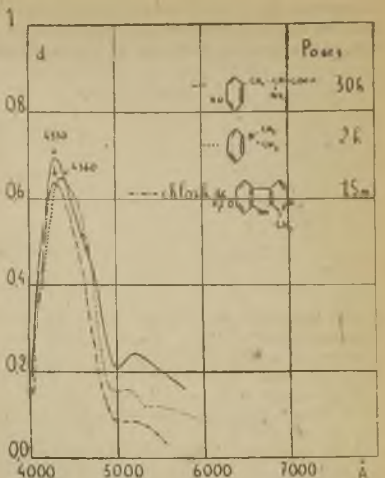


fig 2

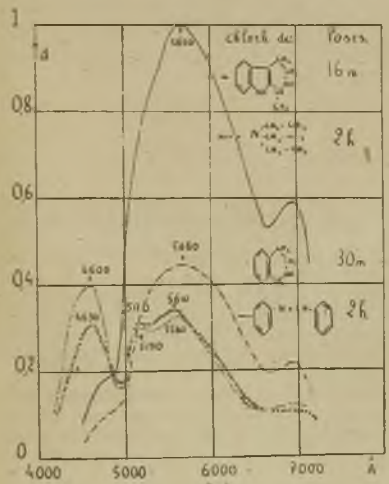


fig 3

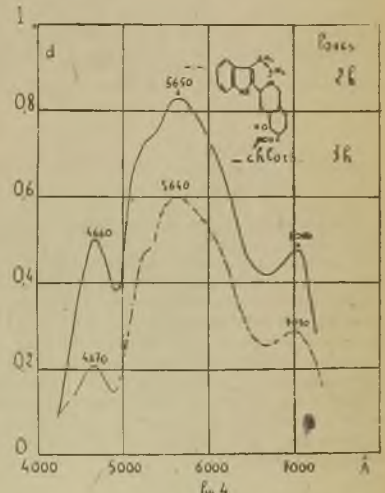


fig 4

N° 153. — Sur la configuration spatiale de la benzidine; par M. Didier BERTRAND (14.6.45).

L'auteur montre, grâce à deux ordres d'arguments : spectre de fluorescence et oxydation par la laccase, que la benzidine doit être rapprochée, non de l'*o*-phénylènediamine, comme l'avait fait Kaufler, mais de la *p*-phénylènediamine.

La formule classique de la benzidine (4.4'-diaminodiphényl), où les deux noyaux benzéniques sont dans le prolongement l'un de l'autre, ne suffit pas à interpréter tous les faits chimiques, mais actuellement il paraît difficile de choisir d'une façon définitive entre la formule de Kaufler (1) où les deux noyaux benzéniques sont dans deux plans parallèles et la formule classique (2). (Cette question ne se posant pas pour les dérivés de substitution de la benzidine pour lesquels la formule de Kaufler est abandonnée.)

Quand on compare les spectres de fluorescence des *o*, *m*, *p*-phénylènediamines à celui de la benzidine (*), on constate que le spectre de cette dernière base, qui comme il était à prévoir appartient au même type spectral que celui des diamines (3), se classe à la fois pour la position de son maximum et pour son intensité entre l'*o*- et la *p*-phénylènediamine (fig. 1).

	Maximum	Intensité relative
m-phénylènediamine	4320 A	1
o-phénylènediamine	4280	1,9
p-phénylènediamine	4190	3.740
benzidine	4230	396

Ce qui donnerait à penser que la benzidine doit être davantage rapprochée de la *p*-phénylènediamine que de l'ortho, comme l'avait fait Kaufler et son école.

Il n'existe malheureusement guère de procédé chimique permettant de faire une distinction sûre entre les ortho et les para. Pourtant, dès 1896, Gabriel Bertrand (4) avait montré qu'une oxydase, la laccase, qui est complètement inactive sur les monophénols ou monophénylamines et les métadiphénols, oxydait plus rapidement les *p*-diphénols et les *p*-dianilines que les *o*-diphénols et les *o*-dianilines. Les tentatives que j'ai eu l'occasion de faire pour purifier cette diastase (5) ont prouvé, ainsi qu'il était à prévoir d'après les travaux de Gabriel Bertrand, que cette propriété se conservait lors de la purification, on peut donc penser l'utiliser ici. La benzidine n'est que très peu soluble dans l'eau, mais comme la laccase peut agir en présence d'alcool éthylique (à condition que le titre alcoolique soit inférieur à 40° (6), et que dans ces conditions la benzidine est suffisamment soluble pour pouvoir l'employer suivant la technique que j'ai utilisée pour mesurer l'activité de la laccase (5), il devient possible de faire des comparaisons de la vitesse d'oxydation de la benzidine, de l'ortho et de la *p*-phénylènediamine (ainsi que l'avait prévu Gabriel Bertrand (4) par extension avec ce qui se passe pour les diphénols, la *m*-phénylènediamine n'est pas oxydée par la laccase). Or, dans ces conditions (solution alcoolique à 20 0/0), le *p*H étant de 6,5, la benzidine est oxydée moins rapidement que la para et même l'ortho diamine, ce qui en première apparence semble en contradiction avec les faits connus :

	Vitesse relative d'oxydation
Benzidine	1
o-phénylènediamine	1,4
p-phénylènediamine	2,9

Mais la laccase est très sensible à l'action du *p*H (7 et 5) et l'on peut se demander si le *p*H optimum d'action sur la benzidine ne se trouve pas très éloigné de celui sur l'ortho et la para diamine, ceci d'autant plus que si cet optimum se trouve à 6,35 pour l'hydroquinone, il est à 6,7 pour le gaïacol (5).

Si l'on établit, pour une même préparation de laccase, les courbes d'activité relative en fonction du *p*H pour : le gaïacol, l'*o*-diphénol, le *p*-diphénol, l'*o*-phénylènediamine, la *p*-phénylènediamine et la benzidine (fig. 2), on constate que lorsque les deux groupes OH ou NH_2 sont en ortho, le *p*H optimum est de 6,7 alors que s'ils sont en para, ce *p*H passe à 6,35 pour l'hydroquinone et à 6,25 pour la *p*-phénylènediamine (**). Or, le *p*H optimum pour la benzidine se place exactement à 6,25 comme pour la *p*-phénylènediamine.

En remarquant qu'au *p*H optimum d'action de la laccase sur la gaïacol, soit 6,7, cette substance est oxydée plus rapidement que l'hydroquinone à *p*H 6,35 (optimum) on voit que pour distinguer en toute certitude si les fonctions OH ou NH_2 sont en ortho ou en para, il faut considérer non pas la vitesse d'oxydation par la laccase mais rechercher le *p*H optimum d'action de cette oxydase sur le corps étudié.

Conclusion. — La laccase nous donne par voie chimique la confirmation du fait trouvé par spectrographie de fluorescence de la benzidine : cette base doit être rapprochée non de l'*o*-phénylènediamine, mais de la *p*-phénylènediamine. Étant donné les connaissances actuelles sur la configuration spatiale de cette dernière substance, on ne peut pas en déduire de structure spatiale pour la benzidine et par conséquent il ne devient plus possible de dire que les groupements OH ou NH_2 en 4.4' sur le biphényl, rapprochent les deux noyaux benzéniques, par contre la laccase permet de confirmer l'hypothèse suivant laquelle, lorsque ces groupements sont en 2.2', les deux noyaux benzéniques ne peuvent pas être dans un même plan, mais se trouvent plutôt disposés suivant deux plans perpendiculaires entre eux :

(*) Spectres des bases solides (cristallisées) suivant la technique décrite dans ce bulletin (D. Bertrand, *Fluorescence et constitution chimique*, 1).

(**) Étant donné les grandes variations d'activité pour une faible variation de *p*H, ceux-ci doivent être contrôlés avec beaucoup de soin, il est en outre nécessaire de faire de nombreuses mesures pour obtenir ces courbes en entier avec précision (ici environ une centaine par courbe).

en effet, la laccase n'oxyde pas la 2.2'-dihydroxydiphényl, prouvant d'après ce que nous avons dit plus haut que les deux hydroxyles phénoliques ne sont pas voisins.

(1) Kaufler, *Ann.*, 1907, **351**, 151. — (2) Cramer, *In Traité de Chimie organ.*, publié sous la direction de V. Grignard, Paris, 1941, p. 361. — (3) D. Bertrand, *Fluorescence et constitution chimique.* I et VIII, ce bulletin. — (4) G. Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, 1896, **15**, 791. — (5) *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1944, **26**, 45. — (6) Gabriel Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, 3e série, 1894, **11**, 717. — (7) Gabriel Bertrand, *Bull. Soc. Chim.*, 4e série, 1907, **1**, 1120.

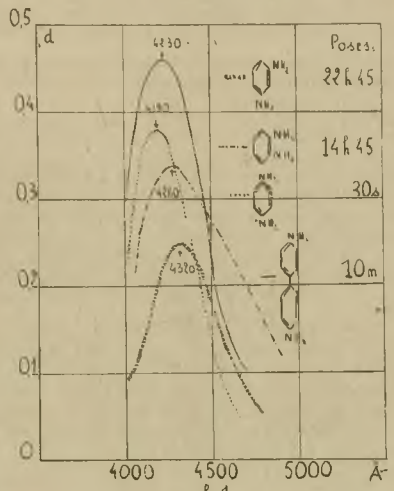


Fig 1

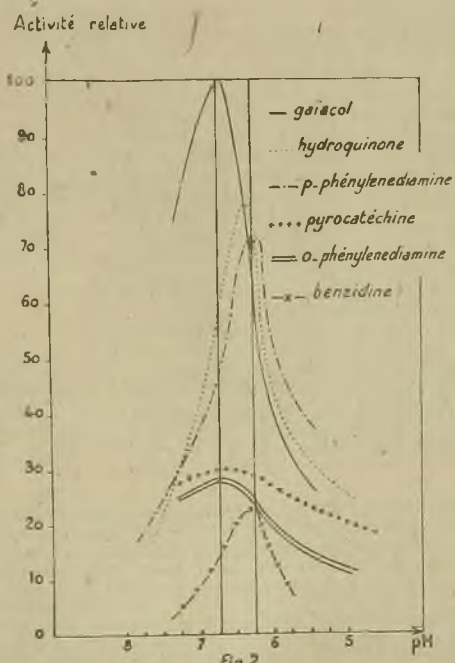


Fig 2

N° 154. — Constitution des pseudorubrènes; par MM. Charles DUFRAISSE et Gaston AMIARD (14.6.45).

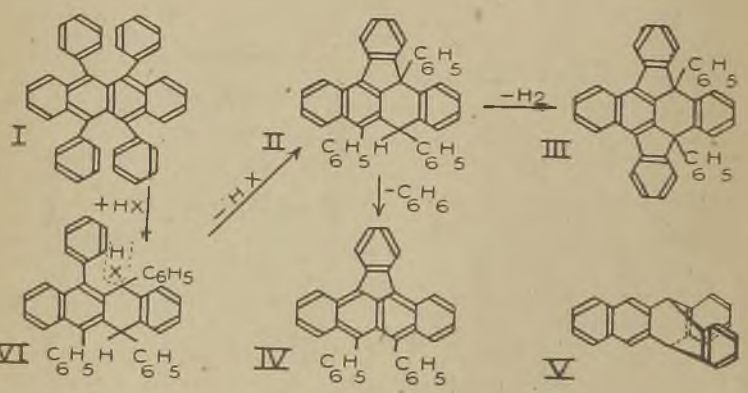
Étude sur la constitution des pseudorubrènes, produits d'isomérisation des rubrènes par les acides forts. Rappel des faits susceptibles de l'éclairer: conditions de formation et propriétés. La pyrolyse du pseudorubrène simple donne une masse violette dont les auteurs ont retiré un hydrocarbure violet, connu, le diphényl-9.12 phénylène-10.11 naphtacène La production de ce composé impose au pseudorubrène la constitution d'un triphényl-9.10.12 phénylène-10.11 dihydro-9.10 naphtacène. Cette structure est confirmée par la formation dans la même pyrolyse d'un hydrocarbure incolore et fluorescent, le dihydrorubrène ou diphényl-9.10 diphénylène-9.12.10.11 dihydro-9.10 naphtacène. La première transformation a lieu avec élimination de benzène, que l'on a effectivement trouvé dans les vapeurs émises, à côté d'un peu de diphényle.

La majeure partie (80 0/0) de la substance violette est retenue en solution dans une résine incolore; l'éventualité de la production de plusieurs corps violets est envisagée.

La constitution du pseudorubrène, l'un des principaux satellites du rubrène, était restée jusqu'ici en suspens.

Voici les données dont on dispose pour la régler. Le pseudorubrène est un isomère du rubrène, I, l'isomérisation étant obtenue à froid par les acides forts (1) (2). Cette transformation singulière est spécifique des mésotétraarylnaphtacènes (3); elle n'a lieu ni avec le naphtacène, ni avec ses dérivés mésodi- ou tri-phénylés (4); elle n'appartient pas non plus aux mésoarylanthracènes (*). Le pseudorubrène est incolore et non fluorescent. Il ne régénère pas le rubrène, mais, quand on le chauffe, il donne à son tour une transformation anormale, se manifestant par des vapeurs violet intense.

La formation d'un pseudorubrène exige donc la présence de deux paires de mésosommets et leur garnissage arylique complet. Cela suggère l'idée que la réaction implique l'activité spéciale de carbones triarylméthyliques et la coopération de deux mésosommets contigués. Considérant, d'après l'exemple du déhydrorubrène (5), III, la stabilité des cyclisations phényléniques sur mésosommets, il avait été supposé que l'un des phényles se couchait sur le mésosommet voisin (cyclisation en péri), avec passage en antio (7) de l'hydrogène ortho du phényle. Il en résultait la configuration II, qui fut envisagée (6) comme formule des pseudorubrènes et qui en faisait des triphényl-9.10 12-phénylèn -10.11-dihy ro-9.10-naphtacènes. Elle expliquait simplement, outre l'absence de couleur et de fluorescence, le passage facile à une molécule colorée, qui devait être le mésodiphénylphénylènenaphtacène, IV, hydrocarbure justement coloré en violet (8), et dérivant de II par élimination d'une molécule de benzène.



Cependant, malgré tous les efforts, on n'avait pas réussi à extraire le corps violet, ni même à amorcer seulement par des germes sa cristallisation dans les résines, bien que l'intense coloration de celles-ci parut témoigner d'une teneur élevée en produit coloré. Il semblait ainsi que le corps violet formé par pyrolyse du pseudorubrène puisse être différent de l'hydrocarbure violet déjà connu, IV. Comme la

(*) Toutefois, une transformation analogue a été signalée pour le tétraphényl-1.4.9.10 anthracène; or, ce corps est le benzologue inférieur du rubrène, dont il présente le groupement caractéristique en péri des quatre phényles [Weizmann, Bergmann et Haskelberg (10)].

formule II ne se prêtait pas à imaginer une transformation en une structure hautement chromophore qui fut autre que IV, il avait été suggéré (6) une deuxième formule, V, obtenue par basculage du phényle, non plus en péri, mais en antio; on pouvait en dériver une structure à caractère chromophorique approfondi, qui n'a pas à être envisagée pour le moment.

Le point principal fixer à était donc de savoir si l'hydrocarbure IV se trouvait ou non dans les résines violettes. Nous avons repris cette étude en utilisant les procédés de la chromatographie.

Nous avons recherché d'abord les conditions optima de la pyrolyse. Soupçonnant que le départ de l'atome d'hydrogène serait facilité par un oxydant doux, nous avons essayé la litharge avec plein succès. La meilleure température est compris entre 360° et 380°.

L'analyse chromatographique sur alumine a séparé une résine brune très adsorbable et une résine violette, dont on a retiré en petites proportions le corps violet attendu IV. L'identification a été faite par l'épreuve du mélange et la comparaison des spectres d'absorption (fig. 1). La transformation a été confirmée par l'étude des produits volatils issus de la réaction. On y a caractérisé le benzène et le diphényle. La présence de ce dernier corps manifeste les difficultés de l'élimination des éléments d'une molécule de benzène. Celle-ci doit partir en deux tronçons isolés : le phényle et l'atome d'hydrogène, deux radicaux dont la stabilisation préalable conditionne l'arrivée normale de la réaction à son terme. Cette stabilisation peut se produire par union de deux radicaux entre eux, d'ou résulte soit le benzène, soit le diphényle; en fixant l'un d'eux, l'hydrogène, sous forme d'eau par un oxydant, on favorise le départ de l'autre, le phényle, par déséquilibre. C'est ainsi que s'explique sans doute l'action favorable très nette de la litharge.

Mais la chromatographie a décelé la présence, insoupçonnée auparavant, d'un produit accessoire très important pour les conclusions de cette étude, le déhydrorubrène, III. On voit, en effet, que la formule de ce corps dérivé de la formule II par le basculage d'un deuxième phényle, mais cette fois avec élimination de H_2. La formation de ce corps est un argument de même poids que celle du corps violet en faveur de la formule II, et l'apparition simultanée des deux corps complète la démonstration de la manière la plus convaincante.

Le mécanisme de la production du pseudorubrène ayant été donné antérieurement (6) (voir formule VI), avec les raisons nécessitant la présence d'une double paire de mésosommets munis chacun d'un aryle, on doit considérer le problème de la constitution comme réglé.

Nous signalerons seulement un point qui appelle de nouvelles recherches.

Si l'on s'en tenait aux dosages spectrophotométriques, les rendements en diphénylphénylènenaphtacène, voisins de 50 0/0, seraient élevés pour une réaction de formation par pyrolyse. Cependant, bien que peu soluble, ce corps n'a pas été isolé à l'état cristallisé avec des rendements supérieurs à 10 0/0. La majeure partie, 40 0/0, est retenue par une résine violette qui en contient la moitié de son poids, concentration à laquelle le produit devrait cristalliser abondamment. On peut alors se demander si le corps violet de la résine est bien le même que celui des cristaux. La réponse serait affirmative si l'on s'en rapportait à la comparaison des coefficients d'absorptions, les spectres étant à peu pr s superposables, compte tenu de la dilution. Par contre, les caractères chromatographiques obligent à faire quelques réserves : la résine violette est un peu plus adsorbable que le corps cristallisé et elle ne se résout, ni par fractionnement chromatographique ultérieur, ni, d'ailleurs, par sublimation. Si le corps violet de la résine était le même que l'autre, le constituant qui le retient en solution aurait les caractères suivants : incolore, doué d'une volatilité analogue à celle du corps cristallisable, mais avec une adsorbabilité plus grande et possédant enfin un pouvoir dissolvant élevé. Au cas opposé, les corps violets non cristallisés, fournis dans la pyrolyse, auraient des structures assez voisines de celle du corps cristallisé pour que leurs spectres n'en soient pas modifiés. Seules des expériences ultérieures permettront de faire un choix entre les deux hypothèses.

Toutefois, le résultat de cette étude ne changera rien aux conclusions qu'imposent la formation du dihydrorubrène et du diphénylphénylènenaphtacène pour attribuer au pseudorubrène la constitution II.

Partie expérimentale.

Transformation du pseudorubrène en corps violet.

Rien n'est plus simple que d'observer cette transformation : il suffit de chauffer brutalement du pseudorubrène en flamme nue dans un tube à essai, pour voir s'élever un nuage de vapeurs violettes, rappelant celles de l'iode.

Il a été trouvé plus avantageux d'effectuer la pyrolyse en présence d'un oxydant doux, la litharge. Une matière pulvérulente, chimiquement inerte, comme l'alumine, est sans action favorable.

La réaction ne commence qu'à 300° et son optimum est dans la région de 360°-380°. Au-dessus, le rendement décroît en faveur de la production d'une résine brune. La durée du chauffage augmente avec la masse de mélange à traiter. Il s'est révélé préférable de conduire l'opération sous vide, qui facilite la sublimation de la majeure partie de la matière transformée et lui évite une altération ultérieure.

Adsorption chromatographique.

Voici un type d'opération : 0,021 g de pseudorubrène mélangé à 0,2 g de litharge sont chauffés 45 minutes à 340° dans un bain métallique. La masse est épuisée au benzène et la solution amenée à sec. Le résidu, pesant 0,019 g est repris par 5 cm³ d'éther de pétrole, qui en dissout 0,015 g. La nouvelle solution est passée sur une colonne d'alumine Prolabo de 0,34 cm de long et 0,5 cm de diamètre. On étale le chromatogramme avec du solvant pur jusqu'à ce que la coloration, primitivement arrêtée à la moitié de la colonne d'adsorbant, atteigne le bas. Plusieurs zones apparaissent; ce sont, à partir du haut : 3 anneaux bruns nettement délimités et séparés, les 2 premiers, par une zone incolore, le deuxième et le troisième par une petite zone jaune; viennent ensuite une région de couleur jaune brun en dégradé, puis une région très pale, suivie d'un long espace violet présentant un maximum d'intensité vers son milieu. On sépare 11 fractions et on les épuise isolément, avec de l'éther comme éluant.

Rien n'a cristallisé dans les produits extraits de la moitié supérieure, hormis une quantité infime d'aiguilles bleues, probablement du diphénylènenaphtacène, qui n'a pu être identifié avec certitude par manque de matière. La formation de cet hydrocarbure s'expliquerait par ses relations de constitution avec le déhydrorubrène (9).

Le corps violet cristallisable se trouve nettement en dessous du maximum de coloration c'est-à-dire presque au bas de la colonne, après la résine violette; le déhydrorubrène l'accompagne.

Préparation du diphénylphénylènenaphtacène, IV et du déhydrorubrène III

L'étude chromatographique a permis de mettre au point une méthode d'extraction par solvant de deux corps cristallisés, en évitant la complication du fractionnement par adsorbant.

La pyrolyse est conduite comme il est dit plus haut, mais à 360-380° et avec sublimation sous vide. On coupe le tube en dessous de l'anneau violet résineux que l'on sépare sans difficulté. On mouille la masse par un peu d'éther qui détermine la cristallisation. Après un jour de repos en tube bouché, on décante par centrifugation et on lave à l'éther; la liqueur mère abandonne encore quelques cristaux que l'on joint aux précédents après lavage.

Pour séparer les deux sortes de cristaux, on dissout dans le minimum de sulfure de carbone à chaud et on précipite la majeure partie du déhydrorubrène en ajoutant un volume double d'éther. Des lavages laissent le corps parfaitement incolore et pur (fus. instantanée au bloc d'or = 429°-430°, déhydrorubrène de référence et mélange des deux, fus. inst. = 428°-429°).

Le corps violet est plus difficile à débarrasser des dernières portions de son associé. On y parvient en l'obtenant en cristaux assez gros par évaporation lente de la liqueur mère; on trie à l'aiguille sous la loupe et on recommence le traitement jusqu'à ce que l'examen au microscope ne révèle plus la présence de cristaux blancs.

Le corps se présente en cristaux très foncés, paraissant noirs en masse, rouge bordeaux vus au microscope et donnant des solutions rouge bordeaux à violet, suivant la dilution. Le spectre (fig. 1 courbe *b*) est identique à celui du corps préparé par cyclisation de l'iodotriphénylnaphtacène (courbe *a*) (fusion instantanée = 266°-267°; diphénylphénylènenaphtacène de référence. fusion instantanée = 267°-268°; mélange des deux, fusion instantanée = 266°-267°. Spectres d'absorption des deux corps, fig. 1).

Résine violette.

On l'obtient par évaporation des liqueurs mères incristallisables ci-dessus; le lavage à l'éther de la litharge résiduelle en fournit une petite quantité supplémentaire qui n'abandonne pas de cristaux. Elle est rouge bordeaux en masse et donne des solutions rouge à violet suivant la dilution, tout comme les cristaux du corps violet. Elle sublime à 350° sous 5 mm, en laissant un résidu brun.

Soumise à l'adsorption chromatographique, elle abandonne en haut d'étroits anneaux bruns et s'étale ensuite sur la colonne en régions rouge violacé et rouge bordeaux, dont les spectres sont très voisins (fig. 1, courbes *d* et *e*). Aucune des deux portions ne donne de cristaux, après élutions séparées.

Le spectre de la résine totale (fig. 1, courbe c) coïncide sensiblement avec celui du diphénylphénylènenaphtacène, à la condition de réduire les ordonnées de celui-ci à 1/2 (courbe *f*), ce qui correspond à une teneur de 50 0/0 en corps violet.

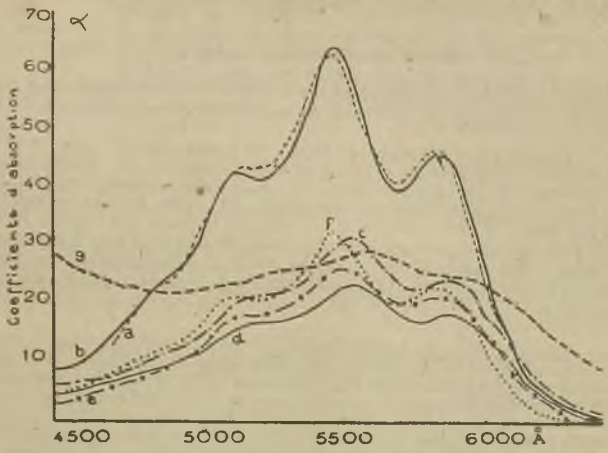


FIG. 1. — Spectres en solutions benzéniques.

a) Diphénylphénylènenaphtacène.
b) Corps violet cristallisé.
c) *d*) *e*) Résine incristallisable sublimée; respectivement: *c*) en totalité; *d*) portion plus adsorbable; *e*) portion moins adsorbable.
f) courbe *a* dont les ordonnées ont été réduites au 1/2.
g) Résine brune.

Étude des corps de grande volatilité.

Pour recueillir les corps plus volatils que les deux corps cristallisés et la résine violette, on a conduit la pyrolyse dans un appareil en verre soudé comprenant, à la suite du tube à réaction, une canalisation recourbée en U et munie de deux étranglements. Ayant éliminé des réactifs et de l'appareil, par chauffage sous vide à 150°, toute trace de solvant et d'humidité, on effectue la réaction en maintenant dans de l'air liquide la partie recourbée de la canalisation. En fin d'opération, mais avant arrêt du vide, ce condenseur est séparé au chalumeau. Il est ensuite ouvert avec les précautions convenables, puis pesé plein d'air avant et après évaporation. Le liquide ainsi éliminé est du benzène, caractérisé par son odeur typique, sa facile cristallisation dans l'eau glacée et sa grande volatilité. Le diphényle, en faible quantité, est rassemblé par volatilisation en un anneau, dont on évalue le poids par comparaison avec celui d'un anneau similaire obtenu à partir d'un échantillon de référence; on le caractérise par l'épreuve du mélange, après l'avoir entraîné dans un capillaire, où l'on prend son point de fusion, puis celui de son mélange avec le produit de référence.

Une opération portant, par exemple, sur 0,193 g de pseudorubrène et 1,996 de litharge a fourni 0,0108 g de benzène et 0,0005 de diphényle.

Bilan général de la pyrolyse.

	Rendement en poids % de pseudorubrène	
Déhydrorubrène	2	
Diphénylphénylènenaphtecène cristallisé	8	
Corps violet non cristallisé supposé identique au précédent	33,5	67
Résine volatile supposée associée	33,5	
Résine brune	5	
Benzène	6	
Diphényle	0,3	
Poids total	88,3	

Ce bilan est satisfaisant pour une réaction de cette nature, la perte non justifiée n'atteignant que 11,7 0/0 et s'expliquant sans doute par la formation de matière insoluble, restée dans la litharge. La quantité d'eau formée est négligeable. Elle correspond à la production de 2 de déhydrorubrène et 0,3 de diphényle, soit respectivement, 0,07 et 0,03 donc au total : 0,1 0/0. Dans l'opération décrite plus haut, la quantité formée atteint l'ordre de deux dixièmes de milligramme seulement; elle ne serait décelable que par une technique spéciale, très difficile à conduire en raison des causes d'erreur et n'ayant ici que peu d'intérêt.

Si l'on veut rapporter les rendements à leurs valeurs théoriques, le déhydrorubrène se met à part, son poids étant sensiblement celui de la matière de départ : 530 pour 532.

Pour le diphénylphénylènenaphtacène, les rendements sont fort différents suivant qu'on les rapporte au produit effectivement isolé à l'état cristallisé, ou bien à la totalité de la matière violette considérée comme identique au corps cristallisé. Dans le premier cas, le rendement est de l'ordre de 10 0/0 et, dans le second, de 50 0/0.

Quant au benzène et au diphényle, rapportés à la formation de diphénylphénylènenaphtacène, leurs rendements ressortent respectivement de 41 0/0 et 2 0/0, soit au total 43 0/0, valeur en accord convenable avec le rendement supposé en corps violet total.

(1) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et G. Berchet, *C. R.*, 1927, **185**, 1085. — (2) Ch. Moureu, Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *C. R.*, 1929, **188**, 673. — (3) L. Enderlin, *C. R.*, 1931, **193**, 1432; 1936, **202**, 495. — (4) Ch. Dufraisse et R. Horclois, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, **3**, 1882. — (5) Ch. Dufraisse et L. Enderlin, *C. R.*, 1932, **194**, 183. (Formule rectifiée : Ch. Dufraisse, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, **3**, 1870). — (6) Ch. Dufraisse, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1936, **3**, 1855. — (7) Pour cette nomenclature voir : Ch. Dufraisse et J. Houpillart, *C. R.*, 1938, **206**, 756. — (8) Ch. Dufraisse et M. Badoche, *C. R.*, 1331, **193**, 529. — (9) M. Badoche, *Ann. Chim.* (10), 1933, **20**, 275. — (10) Ch. Weizmann, E. Bergmann et L. Haskelberg, *Chem. Soc.*, 1939, p. 391.

N° 155. — Sur la composition des acides gras de l'huile de colza française; par Mlle M. ROLLET et M. C. PAQUOT (14.6.45).

Les auteurs ont étudié l'huile de colza française et ont pu en établir la composition par cristallisation fractionnée des acides gras suivie de distillations fractionnées des esters méthyliques.

L'huile de colza a depuis quelques années pris une certaine importance en France par suite de la pénurie des autres matières grasses, aussi bien alimentaires qu'industrielles. Il était donc intéressant de préciser quelle était la nature et le pourcentage des divers acides gras qui la constituent. En effet, si de nombreux auteurs sont à peu près d'accord sur la nature de ceux-ci (érucique, oléique, linoléique, linolénique, plus des acides saturés en faible quantité), il y a des divergences assez notables quant à leurs proportions relatives, divergences tenant principalement à deux causes : origines différentes des graines et variétés botaniques légèrement différentes, imprécision des mesures.

Le tableau suivant montre les principaux résultats connus à ce sujet :

Huiles de crucifères	A. myristique	A. palmitique	A. stéarique	A. arachidique	A. béhénique	A. lignocérique	A. oléique	A. linoléique	A. linolénique	A. érucique.
Huile de Colza (*Brassica campestris*) :										
d'Europe (1)		1				1	30	15	1	50 à 58
Anglaise (2)		1				1	32	15	1	50
Allemande (3)							37,8	10,6	3,5	43,5
des Indes (4)	1,5		1,6		0,5	2,4	20,2	14,5	2,1	57,2
du Japon (5)		3,5			0,8		14	24	2	55
Huile de Ravison (*Brassica campestris var.*) (2)		2			0,5	2	20,5	25,5	2	47,5
Huile de moutarde blanche (*Brassica alba*) (2)		2		1		1	28	14,5	1	52,5
Huile de moutarde noire (*Brassica nigra*) (2)		2				2	24,5	19,5	2	50
Huile de moutarde russe (*Brassica juncea*) (4)	0,5				3,8	1,1	32,3	18,1	2,7	41,5

Vu ces divergences, nous nous sommes attachés, en liaison avec l'Institut Technique d'Etudes et de Recherches des Corps Gras (I. T. E. R. G.), à déterminer la composition des acides gras de l'huile de colza française.

Méthodes de séparation des acides gras.

Trois groupes de méthodes peuvent être envisagés pour séparer les divers acides gras d'une huile, et ont été utilisés à maintes reprises :

1° Séparation des acides par différence de solubilité de leurs sels métalliques, sels de Pb (les savons de Pb des acides éthyléniques sont solubles dans l'éther, ceux des acides saturés y sont insolubles), sels de Li ou de Mg (cristallisation dans l'alcool).

2° Séparation par distillation fractionnée des acides gras eux-mêmes, ou de leurs esters méthyliques ou éthyliques.

3° Cristallisation fractionnée des acides gras dans l'alcool ou l'acétone : préparation (6) de l'acide érucique à partir de l'huile de colza par cristallisation dans l'alcool à — 10° (l'acide érucique précipite), séparation (7) de l'acide oléique à partir de l'huile d'olive par cristallisation dans l'acétone à — 20° (les acides saturés cristallisent et le filtrat n'en contient plus que 1 0/0), élimination (8) de l'acide linoléique de l'acide oléique par cristallisation dans l'acétone à — 60°.

Principe de la méthode employée et résultats.

Dans cette étude de l'huile de colza française, nous nous sommes arrêtés à la méthode suivante :

Les acides gras bruts de l'huile de colza sont cristallisés dans l'alcool à — 10°, ce qui permet de séparer 2 fractions : une fraction qui cristallise, riche en acide érucique et que nous appellerons « acides solides » (41 0/0) et une fraction restant en solution, appauvrie en acide érucique, et que nous appellerons « acides liquides » (59 0/0).

Ces 2 fractions ont séparément été estérifiées par l'alcool méthylique (en présence d'acide chlorhydrique sec), puis les esters méthyliques ont été soumis à plusieurs tours de distillation sous vide (4 mm). La marche du fractionnement a été suivie par l'indice de saponification et par l'indice d'iode (Wijs).

Les fractions provenant des acides solides sont riches en érucate de méthyle, et certaines sont constituées par de l'érucate pratiquement pur. On trouve, en outre, dans ces fractions un peu d'oléate et de linoléate.

Après saponification de la fraction de tête provenant des acides solides, on a pu isoler en très faible quantité par cristallisation à — 10° dans l'acétone un acide saturé (I. I = 9,5) : l'acide palmitique.

De façon analogue les fractions de queue provenant des acides solides laissent cristalliser en très faible proportion dans l'acétone à — 10° un ester solide à la température ambiante, qui, par saponification et recristallisation de l'acide dans l'alcool, s'est révélé être l'ester de l'acide lignocérique.

Dans les fractions provenant des acides liquides on a pu isoler : de l'érucate à peu près pur, et des fractions constituées par des mélanges d'oléate et de linoléate, contenant de très faibles quantités de linolénate.

Les chiffres obtenus, calculés à partir des poids des diverses fractions et de leurs indices d'iode et de saponification, permettent d'attribuer la composition suivante au mélange des acides gras provenant de l'huile de colza française :

	0/0
Acide érucique	51
Acide oléique	29
Acide linoléique	16
Acide linolénique	1
Acide palmitique	1,5
Acide lignocérique	1,5

Les conditions de travail pénibles existant au moment de cette étude (juin-juillet 1944) n'ont pas permis de pousser plus avant les résultats obtenus.

(1) E. André, Corps gras-savons, 1943, **1**, 8. — (2) Hilditch, Riley et Vidyarthi, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1927, **46**, 457. — (3) Taufel et Bauschinger, *Z. Untersuch. Lebensm.*, 1928, **56**, 253. — (4) Sudborough Watson et Ramaswani Ayyar, *J. Indian Inst. Sci.*, 1926, *A*, **9**, 25. — (5) Hichino Yamasaki et Kentaro Ichihara, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1936, **11**, 114. — (6) Noller et Talbot, *Organic Syntheses*, 1930, **10**, 44. — (7) Hartsuch, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 1142. — (8) Smith, *J. Chem. Soc. London*, 1939, p. 974.

(Laboratoire de Chimie de l'E. N. S. et I. T. E. R. G.)

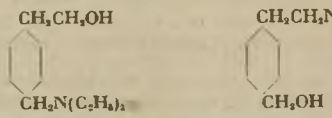
N° 156. — Aminoalcools arylaliphatiques : Préparations et dérivés; par M. A. FUNKE et Mlle O. ROUGEAUX (14.6.45).

Les aminoalcools occupent une place importante dans le domaine de la chimie thérapeutique. Non seulement quelques-uns ont été utilisés tels quels ou sous forme d'esters (éphédrine, adrénaline, stovaïne, novocaïne, choline, etc.), mais encore ils servent de matière première pour introduire un reste oxyaminé ou diaminé dans des noyaux, ce qui a permis de préparer des médicaments du plus haut intérêt, tels que la Plasmoquine ou Praequine. L'oxhydrile de l'aminoalcool peut en effet être remplacé très facilement par un halogène et les amines halogénées ainsi obtenues réagissent soit sur des amines, soit sur des phénols sodés pour donner des diamines ou des éthers phénoliques d'amino-alcools (sympatholytiques).

La préparation et l'étude d'une série peu connue d'amino-alcools permet donc de prévoir un grand nombre d'applications. L'objet du présent travail est, d'une part, la mise au point d'une méthode pratique pour obtenir des aminoalcools du type : $R_2 = N(CH_3)_n\ C_6H_4(CH_2)_nOH$, et, d'autre part, d'introduire leurs dérivés halogénés soit sur des phénols pour obtenir des éthers aminés des phénols, soit sur des amines (genre méthoxyaminoquinoléine) pour obtenir des diamines.

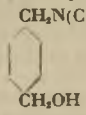
La condensation avec la méthoxy-6 amino-8 quinoléine et la méthoxy-2 dichloro-6.9 acridine nous a conduit à des produits possédant une action antipaludique intéressante et qui font l'objet d'une autre publication (*).

Enfin, nous avons commencé une série d'aminoalcools très voisins en séparant du noyau, soit la fonction amine, soit la fonction alcool, par deux groupements CH_2

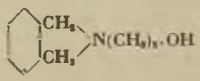


L'ensemble de ce travail a été effectué à l'Institut Pasteur dans le Laboratoire de Chimie Thérapeutique sous la direction de M. E. Fourneau.

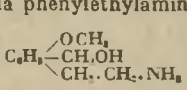
Préparation de l'alcool p-*diéthylamino toluylique.*



Malgré la simplicité de leur molécule, les aminoalcools arylaliphatiques décrits dans la littérature sont très rares. Von Braun (1) a préparé à partir du diméthyldihydro-isoindolinium par distillation sous pression réduite l'alcool *o*-diméthyl-



aminométhylbenzylique; mais cette méthode ne s'applique évidemment qu'aux dérivés ortho et ne peut être généralisée. Reichert (2) a préparé un autre aminoalcool arylaliphatique dérivé de la phényléthylamine.



Plusieurs méthodes de préparation peuvent être envisagées.

1° Saponification partielle du diacétate de *p*-xylilène glycol par un acide halogéné, remplacement de l'halogène par la diéthylamine et désacétylation. Après quelques essais nous avons abandonné cette méthode car il est difficile de séparer la petite partie de monoacétate chloré du dérivé dichloré que l'on obtient en majeure partie;

2° Réduction par la méthode de Bouveault de l'ester éthylique de l'acide *p*-diéthylaminotoluylique déjà préparé par A. Einhorn (3). Nous avons obtenu l'aminoalcool avec un rendement de 30 0/0;

3° Comme cette seconde méthode nous paraît difficilement réalisable industriellement, nous préconisons les procédés suivants qui donnent satisfaction quant au rendement et qui sont d'une facile exécution pratique.

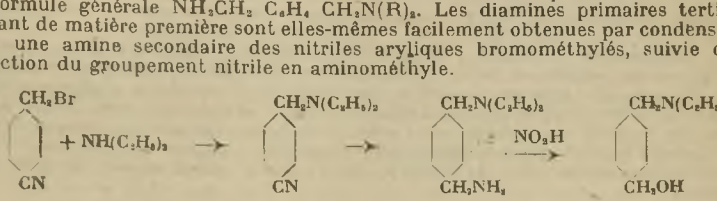
(*) A. Funke, D. Bovet et G. Montézin, *Ann. Institut Pasteur* 1945 (sous presse).

En se basant sur les travaux de Descudet (4), Quelet (5) a pu obtenir par action du chlorure d'acétyle sur l'éther diméthylique du *p*-xylylène-glycol, le dérivé chloro-alcoxylé d'après l'équation suivante :

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2.O.CH_3 \\ CH_2.O.CH_3 \end{matrix} + CH_3.COCl \longrightarrow CH_3.COO.CH_3 + C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Cl \\ CH_2.O.CH_3 \end{matrix}$$

Nous avons remplacé le chlore par la diéthylamine et avons transformé l'éther oxyde en alcool en passant par le bromé, puis par l'acétate de l'alcool;

4° Par transformation en oxhydrile de la fonction amine primaire des diamines de formule générale $NH_2CH_2\ C_6H_4\ CH_2N(R)_2$. Les diamines primaires tertiaires servant de matière première sont elles-mêmes facilement obtenues par condensation avec une amine secondaire des nitriles aryliques bromométhylés, suivie de la réduction du groupement nitrile en aminométhyle.



Partie expérimentale.

1° *Réduction par le sodium et l'alcool de l'ester éthylique de l'acide diéthylamino-toluylique.* — Ester : 14 g, dissous dans alcool : 50 cm³; sodium : 14 g dans alcool : 150 cm³. La réaction se fait de la manière habituelle et se termine par 1 h. 30 de chauffage au bain d'huile à 90°. L'extraction chloroformique permet d'isoler l'aminoalcool qui bout à 165° sous 18 mm. Rendement : 3 g.

Dosage. — Subst. 0,1158. Calculé 6,11 ClH N/10 Trouvé 6,2.

2° *Action de la diéthylamine sur le chloro méthoxy-*p*-xylylène.* — Cette réaction a lieu en milieu alcoolique en prenant 2 mol. d'amine pour 1 mol. de chloré; elle est complétée par un chauffage de 2 h. 30 au bain-marie. Le dérivé aminé est isolé par extraction à l'éther du résidu alcoolique traité par de la lessive de soude diluée Le produit distille entre 120°-125° sous 3 mm. Rendement 95 0/0.

Dosage. — Subst. 0,2504. Calculé 12,1 Trouvé 12,2 ClH N/10.

La déméthoxylation se fait par l'acide bromhydrique à 48 0/0 en tube scellé à 120°. 10 g de l'amine et 37 g d'acide bromhydrique à 48 0/0 sont chauffés pendant 3 heures. Par évaporation à sec le bromhydrate du dérivé bromométhylé cristallise. Recristallisé dans l'alcool ou dans l'eau il fond entre 170 et 175°. Rendement à peu près quantitatif.

Dosage. — Br Calculé 47,4 Trouvé 46,9.

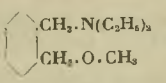
La base libre est peu stable et se transforme assez rapidement en ammonium quaternaire. Elle distille entre 140°-145° sous 5 mm.

Le dérivé bromométhylé est transformé en alcool en le traitant par l'acétate de potassium sec dans l'acide acétique pendant 4 heures à l'ébullition. La majeure partie de l'acide acétique est chassée dans le vide; le résidu, repris par de la lessive de soude, est chauffé pendant quelques minutes au bain-marie.

Par extraction à l'éther et distillation on obtient l'amino-alcool Eb_{18} : 165°, identique à celui obtenu par la méthode précédente. Rendement : 70 0/0.

Dosage. — Subst. 0,1158. Calculé 6,0 ClH N/10. Trouvé 6,2.

L'isomère en ortho a été préparé d'une façon tout à fait identique. Le diéthylaminométhoxy *o*-xylylène passe à 128° sous 20 mm.

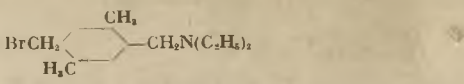


Dosage. — Subst. 0,2991. Calculé 14,4 ClH N/10. Trouvé 14,4.

Le bromhydrate de diéthylaminométhyl-2 bromométhylbenzène cristallise dans l'alcool sous forme de paillettes.

Dosage. — Br Calculé 47,4 Trouvé 47,8.

En suivant le même cycle de réactions nous avons également obtenu le diéthylaminométhyl-4 diméthyl-3.6 bromométhylbenzène :



Nous avons constaté que la base libre est très stable et peut être distillée sans formation d'ammonium quaternaire. Eb_3 : 150°-155°.

Dosage. — Subst. 0,228. Calculé 8,0 ClH N/10. Trouvé 8,2.

3° *Diéthylamino méthyl-4 benzylamine* $NH_2CH_2C_6H_4CH_2N(C_2H_5)_2$. — On chauffe au bain-marie en milieu alcoolique 196 g de bromométhyl-4 benzonitrile avec 166 g de diéthylamine. Quand la condensation est terminée, on laisse refroidir et on filtre le bromhydrate de diéthylamine formé. On chasse l'alcool de la solution filtrée, on reprend le résidu par de l'éther en présence de soude caustique, lave et sèche la solution éthérée, on chasse l'éther et distille le résidu sous pression réduite. La diéthylaminométhyl-4 benzonitrile ainsi obtenu passe entre 155°-160° sous 20 mm.

Dosage. — Subst. 0,1974 Calculé 10,5. Trouvé 10,7 ClH N/10.

Ce nitrile est ensuite réduit catalytiquement en solution dans la tétraline en présence de Ni-Raney sous pression d'hydrogène de 80 atmosphères et à une température de 70°; la durée de la réduction est d'environ 25 minutes. La diéthylaminoéthyl-4 benzylamine est isolée de la façon habituelle. Elle distille entre 145°-150° sous une pression de 20 mm.

Dosage. — Subst. 0,3335. Calculé 3,4 Trouvé 3,4 ClH N/10.

Pour transformer la fonction amine primaire en alcool on dissout 100 g de diéthylaminométhyl-4 benzylamine dans 110 g d'acide acétique cristallisable et on ajoute 20 cm³ d'eau. A la solution froide on ajoute peu à peu une solution de 50 g de nitrite de soude dissous dans le minimum d'eau. Il se produit immédiatement un intense dégagement d'azote et la solution s'échauffe. On refroidit dans un courant d'eau. Quand le dégagement d'azote a cessé on chauffe environ 15 minutes au bain-marie pour achever la réaction; la solution est alcalinisée et extraite à l'éther; on sèche la solution éthérée, chasse le solvant et fractionne le résidu sous pression réduite. On obtient ainsi 90 g d'alcool diéthylamino méthyl-4 benzylique qui passe à 165° sous 18 mm.

Dosage. — Subst. 0,1794. Calculé 9,3 Trouvé 9,2 ClH N/10.

La fonction alcoolique peut à son tour être transformée facilement en dérivé halogéné correspondant, par exemple en faisant passer pendant quelques heures un courant de gaz chlorhydrique dans la solution alcoolique de l'aminoalcool chauffé à l'ébullition sur le bain-marie. Après évaporation de l'alcool, l'huile résiduelle se prend lentement en masse cristalline. Essoré, le chlorhydrate de diéthylaminométhyl-4 chlorométhylbenzène est recristallisé dans l'alcool. F. 190° (déc.).

Dosage. — Cl Calculé 28,05 Trouvé 28,6.

Dérivé benzoylé. — Il suffit de mélanger à froid des quantités équimoléculaires d'aminoalcool et de chlorure de benzoyle en milieu benzénique pour provoquer la réaction. Il se forme d'abord un trouble et en peu de temps le chlorhydrate du dérivé benzoylé se sépare sous forme d'une masse cristalline. Pour purifier cette dernière il suffit de bien triturer avec de l'éther. On essore et lave abondamment avec de l'éther. F. 170°-175°. On peut facilement recristalliser le chlorhydrate dans l'alcool méthylique.

Dosage. — Cl Calculé 4,199 Trouvé 4,20.

L'aminoalcool en méta se prépare de la même façon. Par réduction du nitrile on obtient la diéthylaminométhyl-3 benzylamine Eb_{23} : 150°-155°.

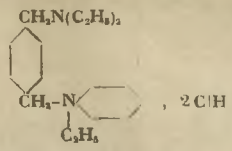
Dosage. — Subst. 0,2410. Calculé 25,1 ClH N/10 Trouvé 25,3.

L'alcool diéthylaminométhyl-3 benzylique distille entre 160°-165° sous 20 mm.

Dosage. — Subst. 0,137. Calculé 7,1 ClH N/10 Trouvé 6,9.

Comme nous l'avons déjà dit au début, les applications des produits que nous venons de décrire sont très variées. Nous nous bornons à en citer trois.

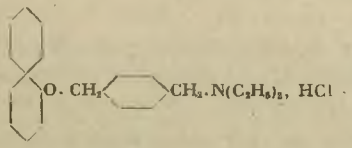
Diéthylaminométhyl-4 benzyléthylaniline.



On chauffe 1 molécule de bromhydrate de diéthylaminométhyl-4 bromométhyl benzène avec 2 molécules d'éthylaniline en milieu alcoolique pendant 4 heures au bain-marie. La diamine passe sous 5 mm à 200°. Dichlorhydrate F. 213°. Rendement 95 0/0.

Dosage. — Subst. 0,250. Calculé 8,4 Trouvé 8,6 ClH N/10 (monochlohydrate).

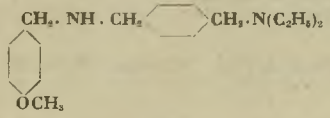
Diéthylaminométhyl-4 benzyloxydiphényle.



o-Oxydiphényle (1 mol.) 8,5 g/bromhydrate de diéthylamino-méthyl-4 bromo-éthylbenzène (1 mol.) 16,8 g/sodium (2 mol.) 2,3 g/alcool 10 cm³. On dissout l'*o*-oxydiphényle dans la solution alcoolique d'éthylate de sodium et on ajoute le bromhydrate. Il se produit une réaction. On chauffe ensuite en tube scellé à 120°. L'alcool est chassé, la base mise en liberté par de la lessive de soude et extraite à l'éther. Elle distille à 260° sous 5 mm. Rendement 80 0/0. Chlorhydrate F. 194°.

Dosage. — Cl Calculé 9,283 Trouvé 9,132.

Diéthylaminométhyl-4 méthoxy-4' dibenzylamine.

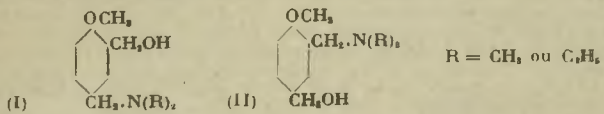


On met en réaction 1.5 molécule d'aldéhyde anisique avec 1 molécule de diéthylaminométhyl-4 benzylamine et on réduit la base de Shiff ainsi formée par le sodium en milieu alcool amylique.

Dosage. — Subst. 2,230. ClH N/10 Calculé 14,9 Trouvé 14,5.

Préparation d'alcools méthoxy dialcoylaminométhylbenzylique.

Nous avons préparé les deux isomères suivants :



Pour obtenir le corps *I* on part du méthoxy-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde dont la préparation a été décrite par Stoermer et Behn (6) et Reichert (7). L'halogène est remplacé par une amine et la fonction aldéhyde réduite en alcool par l'amalgame de sodium. L'isomère *II* se prépare de la même manière en partant du méthoxy-4 chlorométhyl-5 benzaldéhyde préparé par Quelet (8).

Les dérivés benzoylés de ces aminoalcools possèdent des propriétés anesthésiques analogues à celles des dérivés benzoylés de l'aminoalcool précédent.

I. *Alcool méthoxy-2 diéthylaminométhyl-5 benzylique.* — On fait réagir 2 molécules de diéthylamine sur 1 molécule de méthoxy-2 chlorométhyl-5 benzaldéhyde en milieu alcoolique vers 60°. On abandonne 24 heures à la température ordinaire, on chasse l'alcool, ajoute la soude diluée et extrait à l'éther. Eb_2 : 147°. Rendement 90 0/0.

Dosage. — Subst. 0,2310. Calculé 10,4 Trouvé 9,8 ClH N/10.

Réduction de la fonction aldéhyde par l'amalgame de sodium : Aldéhyde 22 g, alcool 255 cm³/ClH conc. q. s. pour former le chlorhydrate, acide acétique 152 g, amalgame de sodium 1.355 g. Après réduction on chasse l'alcool, on reprend le résidu par de la lessive de soude en excès, et extrait à l'éther. $Eb_{1,7}$: 150°-152°. L'aminoalcool est une huile visqueuse. Le chlorhydrate fond vers 130°. Rendement 80 0/0.

Dosage. — Subst. 0,2585. Calculé 11,59 Trouvé 11,3 ClH N/10.

Dérivé benzoylé. — Par action de chlorure de benzoyle en présence de pyridine. Eb_2 : 218°. Chlorhydrate F. = 165°-170°.

Dosage. — Subst. 0,324. Calculé 9,9 Trouvé 9,6 ClH N/10.

II. *Alcool méthoxy-4 diéthylaminométhyl-5 benzylique.* — Par réduction du méthoxy-4 diéthylaminométhyl-5 benzaldéhyde. $Eb_{1,4}$: 150°-153°.

Dosage. — Subst. 0,254. Calculé 11,3 Trouvé 11,1 ClH N/10.

Dérivé benzoylé. — Base Eb_2 : 212°-215°. Chlorhydrate F. = 166°.

Dosage. — Subst. 0,5641. Calculé 17,2 Trouvé 17,5 ClH N/10.

Alcool méthyl-4 diméthylaminométhyl-5 benzylique. — $Eb_{2,5}$: 150°-160°.

Dosage. — 0,2447 Calculé 12,5 Trouvé 12,4 ClH N/10.

Dérivé benzoylé. — Base Eb_2 : 220°. Chlorhydrate F. = 170°.

Dosage. — Subst. 0,297. Calculé 9,9 Trouvé 10,0 ClH N/10.

Action de l'anhydride acétique. — Par action à chaud de 2 molécules d'anhydride acétique sur l'alcool méthoxy-4 diéthylaminométhyl-5 benzylique, la chaîne aminée est coupée et on obtient à côté du diéthylacétamide, le diacétate du glycol correspondant Eb : 170°-180° sous 2,2 mm.

En ne faisant réagir qu'une molécule on peut isoler le dérivé acétylé de l'alcool. Eb_2 : 155°.

Dosage. — Subst. 0,238. Calculé 8,9 Trouvé 9,1 ClH N/10.

* * *

La série d'aminoalcools où les fonctions, soit amine, soit alcool, sont séparées du noyau par deux groupements CH_2, se distingue par une grande simplicité de préparation.

En effet, les deux atomes d'halogène de la matière première qui est le chlorométhyl-1 chloroéthyl-4 benzène, ont une réactivité si différente qu'une fixation sélective devient très facile.

Le chlorométhyl-1 chloroéthyl-4 benzène $ClCH_2C_6H_4CH_2CH_2Cl$ se prépare par chlorométhylation de l'*w*-chloréthylbenzène d'une façon analogue à la préparation du dichloro-*p*-xylène déjà décrit dans la littérature (5); la seule modification consiste à opérer à froid en laissant monter la température d'elle-même jusqu'à 80° au lieu d'opérer dès le début à chaud. On diminue de cette façon la formation de résines et on améliore le rendement. La durée de passage du gaz chlorhydrique est d'environ une heure et demie. En partant de 330 g de chlorure de phényléthyle on obtient 150 g de dérivé dichloré et 150 g de la matière première sont récupérés.

Dosage. — Cl Calculé 37,56 Trouvé 37,10.

Chloréthyl-4 diéthylbenzylamine $(C_2H_5)_2NCH_2C_6H_4CH_2CH_2Cl$. — Pour préparer ce corps il suffit de faire réagir à froid sur le dichloré précédemment décrit 2 molécules de diéthylamine en milieu alcoolique. Après repos d'une nuit on essore le chlorhydrate de diéthylamine, on chasse le solvant et sépare la base chlorée en ajoutant une solution diluée de lessive de soude; on l'extrait à l'éther et on distille

après élimination du solvant. Eb_{15} : 160°. En partant de 40 g de dichloré on obtient 27 g de chloroéthyl-4 diéthylbenzylamine.

Dosage. — Subst. 0,2269. Calculé 10,08 Trouvé 10,1 HCl N/10.

Alcool diéthylaminométhyl-4 phényléthylique $OHCH_2CH_2C_6H_4CH_2N(C_2H_5)_2$. — On chauffe en tube scellé à 160° pendant 48 heures un mélange de 30 g d'amine chlorée, 18 g d'acétate de soude fondu, 50 cm³ d'alcool. Après évaporation de l'alcool on reprend par la soude et l'eau et on épuise à l'éther. Le produit passe entre 170°-172° sous 20 mm. L'acétate qui s'était formé d'abord s'est donc saponifié pendant l'opération de séparation.

Dosage. — Subst. 0,2022. Calculé 9,7 Trouvé 9,5 HCl N 10.

Dérivé benzoylé. — On fait réagir des quantités équimoléculaires d'aminoalcool et de chlorure de benzoyle en milieu benzénique. Il se dépose d'abord une huile qui se transforme spontanément en une masse cristalline. On complète la réaction par un léger chauffage au bain-marie. Recristallisé dans un mélange alcool-éther le chlorhydrate fond à 155°.

Dosage. — Cl Calculé 10,5 Trouvé 10,5.

Alcool diéthylaminoéthyl-4 benzylique $OH-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2N(C_2H_5)_2$. — On fait d'abord l'acétate $CH_3-CO-O-CH_2-C_6H_4-CH_2-CH_2-Cl$, en chauffant pendant 5 heures 40 g de chlorométhyl-1 chloroéthyl-4 benzène avec 20 g d'acétate de potasse sec dans 60 cm³ d'acide acétique cristallisable. Le dépôt de chlorure de potassium est filtré et l'excès d'acide acétique chassé dans le vide. On reprend par de l'eau et de l'éther et on lave plusieurs fois par une solution de bicarbonate. Isolé le produit distille sous 22 mm à 175°. Rendement 31 g.

Dosage. — Cl Calculé 16,7 Trouvé 16,2.

Il suffit de chauffer ensuite cet acétate avec 3 molécules de diéthylamine en milieu benzénique dans un tube scellé à 120° pour obtenir directement l'aminoalcool cherché. Eb_{16} : 180°.

Dosage. — Subst. 0,209. Calculé 10,0 Trouvé 10,3 HCl N/10.

Le *dérivé benzoylé* correspondant s'obtient de la façon habituelle. La base benzoylée passe entre 210°-218° sous 3,5 mm.

Dosage. — Subst. 0,2150. Calculé 6,9 Trouvé 7,0 HCl N/10.

Dosage. — Cl Calculé 10,5 Trouvé 10,4 (chlorhydrate).

(1) VON BRAUN, *B.*, 1918, **51**, 105. — (2) B. REICHERT, *Arch.*, 1939, **277**, 261. — (3) A. EINHORN, (*An.*, 0000, **310**, 205. — (4) DESCUDET ,Thèse Doctorat Sc., Paris, 1903, p. 3. — (5) QUELET, *Bull.*, 1933 (4), **53**, 222. — (6) R. STOERMER et K. BEHN, *Ber.*, 1901, **00**, 2455. — (7) B. REICHERT, *Arch.*, 1942, **00**, 165. — (8) QUELET, *C. R.*, 19.., **205**, 238.

N° 157. — Sur les dosages néphélométriques;

par MM. E. CANALS, A. CHARRA et Mlle G. RIETY (18.6.45).

Nous avons indiqué précédemment (1) que les méthodes néphélométriques par diffusimétrie, couramment utilisées en analyse, comportent de nombreuses causes d'erreur. Ainsi une même masse de substance (SO_4Ba) mais préparée de façon différente, se présente sous des formes cristallines différentes; elle ne diffuse pas la même intensité lumineuse.

Avec la même substance, à l'état amorphe en particules sphériques de dimensions inférieures à 1 micron, la proportionnalité entre l'intensité diffusée et la masse diffusante paraît se maintenir. Toutefois la présence ou l'absence de certains ions étrangers apporte une perturbation.

Ch. Guillaumin (2), à propos du dosage du soufre sanguin par diffusimétrie, remarque que ClNa accroît notablement (20 0/0) le taux de lumière diffusée. Par contre, le chlorure de potassium n'aurait pas d'influence.

Nous avons essayé de contrôler ces faits, tout d'abord avec ClNa, soit en nature, soit en le formant au sein du liquide par action de ClH et de ONaH (le taux de sel perturbateur restant le même), puis avec ClK et ClLi.

Nous avons préparé le réactif précipitant gélatiné de Chatron (3) que nous avons amené à un *p*H voisin de 2,3 par addition d'acide chlorhydrique N. D'autre part, nous avons mis en œuvre des quantités croissantes de sulfate de potassium

TABLEAU I.

PRÉCIPITATION A FROID.

Sels perturbateurs à la dose de 0,6 mol. par litre de suspension.

Concentrations mg/cm³		Témoins	ClK	ClNa	C H⁺ HONa	ClLi
0,023	(I + i)10⁶	15	14,7	16	17	21
0,035		20,5	20,7	23	23	30
0,047		28	27	32	32	39
0,023	$\frac{i}{I}$ 10³	24	24	30	28	34
0,035		25	24	32	30	38
0,047		27	27	34	33	40
0,023	δ	0,08	0,08	0,09	0,09	0,12
0,035		0,12	0,11	0,14	0,13	0,18
0,047		0,16	0,16	0,18	0,18	0,24

TABLEAU II.

PRÉCIPITATION A CHAUD.

Sels perturbateurs à dose de 0,6 mol. par litre de suspension.

Concentrations mg/cm³		Témoins	ClK	ClNa	ClH + HONa	ClLi
0,023	(I + i)10⁶	18,8	15,2	15	15	25
0,035		30	23	26	26	39
0,047		37	30	32	33	49
0,023	$\frac{i}{I}$ 10³	29	31	27	28	40
0,035		35	36	30	33	45
0,047		37	39	36	36	45
0,023	δ	0,09	0,08	0,08	0,08	0,13
0,035		0,13	0,12	0,12	0,12	0,20
0,047		0,17	0,17	0,16	0,16	0,25

en présence d'une même proportion de sel neutre (ClNa, ClLi) et porté le tout à un même volume (42 cm³) et au même *p*H (2,3) par addition d'acide chlorhydrique N/100. Nous versions dans la solution de sulfate de potassium la même quantité de réactif gélatiné barytique. Nous avons ainsi obtenu des masses croissantes de sulfate de baryum (0,023, 0,035, 0,047 mg/cm³).

Dans une première expérience la réaction de précipitation se faisait à froid, dans une deuxième, elle se faisait au bain-marie bouillant. Les observations étaient faites une heure après la précipitation. Nous avons pour chaque échantillon fait l'examen microscopique du précipité, déterminé l'intensité diffusée $I + i\,\delta$, le facteur de dépolarisation $\rho = i/I\,\delta$, la densité optique δ.

Le réactif gélatiné diffuse une certaine proportion de lumière; celle-ci est très faible par rapport à la diffusion par le sulfate de baryum, néanmoins, nous en avons tenu compte dans nos résultats expérimentaux (voir tableaux I et II). La température moyenne des mesures est de 12°.

L'aspect des particules visibles ne semble pas modifié. Celles-ci se présentent sous forme de particules sphériques de dimensions voisines de 1 micron.

La densité optique ne varie pas sensiblement que l'on opère à froid ou à chaud, sauf en présence de chlorure de lithium.

Le facteur de dépolarisation subit une variation avec la nature du sel introduit : 1° à froid, les chlorures de sodium et de lithium ont une action amplificatrice d'autant plus forte que le poids moléculaire du sel est plus faible. Le chlorure de potassium n'a pas d'action; 2° à chaud, le chlorure de lithium entraîne seul une augmentation du facteur de dépolarisation.

L'intensité diffusée varie linéairement avec la masse de sulfate de baryum diffusante, quelle que soit la nature du sel ajouté

En ce qui concerne la valeur de cette intensité, Li^+, le plus léger des ions étudiés, paraît avoir une action amplificatrice importante à froid et à chaud; Na^+ produit une amplification à froid et une diminution à chaud; K^+, le plus lourd, est sans action à froid, mais à chaud il diminue légèrement l'intensité diffusée.

En somme, d'après cette première série d'expériences, on peut voir combien reste précaire la fidélité des méthodes analytiques par diffusimétrie, puisque la présence ou l'absence d'un sel étranger, mais banal, suffit à provoquer une variation de l'intensité diffusée.

D'ailleurs, P. Peyrot avait remarqué (4) dans le même laboratoire et en utilisant le même appareillage, l'influence de l'excès de l'un ou l'autre des réactifs précipi-

tants. Avec un excès de sulfate de potassium, les intensités diffusées passent, pour certaines masses de sulfate de baryum, de 3,5 à 11 ; avec un excès de chlorure de baryum, pour les mêmes masses de 3,7 à 6,3 seulement.

L'incertitude va plus loin encore. Selon la qualité de la gélatine utilisée, selon même que la solution gélatinée est récente ou ancienne les résultats changent.

Nous avons utilisé le mode ci-dessus de préparation du sulfate de baryum en milieu gélatiné, aux mêmes doses, mais en utilisant des gélatines pharmaceutiques d'origines différentes.

Les mesures ont été faites 1 h. 30 après la formation du précipité et à la température de 15 degrés en présence d'un élément perturbateur : ClLi, les solutions de gélatine étant fraîchement préparées.

Gélatine	SO_4Ba	ClLi	$(I + i).10^4$	$\frac{i}{I}.10^4$
A	0,035 mg/cm³	0,6 M/litre	43	22
B	0,035 mg/cm³	0,6 M/litre	38	25
C	0,035 mg/cm³	0,6 M/litre	47	30

Ces résultats changent légèrement si la masse diffusante est maintenue à une température différente pendant sa formation et pendant la mesure.

Des variations d'intensité lumineuse diffusée, s'observent encore d'une façon beaucoup plus nette lorsqu'on utilise la même solution de gélatine, mais conservée pendant un temps plus ou moins long : avec une même gélatine, la dose de sulfate de baryum étant de 0,035 mg/cm³, en présence de ClLi et en opérant à la température de 15°, l'intensité de la lumière diffusée passe du simple au double avec une solution ancienne de gélatine conservée pendant deux mois, par rapport à la solution fraîchement préparée.

Gélatine D	$(I + i).10^4$ Sol. fraîche	Sol. ancienne
I	43	21
II	41	20

Nous avons déjà indiqué qu'une suspension de sulfate de baryum diffusant la lumière n'était stable à ce point de vue, qu'au bout d'un certain temps, surtout lorsqu'on opérait à froid. Nous avons essayé de nous rendre compte de l'influence de l'élément perturbateur en fonction du temps. Les solutions ont été préparées comme précédemment (voir tableau III).

On retrouve tout d'abord la variation importante apportée par ClLi et ClNa sur l'intensité diffusée, mais l'écart entre le taux de lumière diffusée par le témoin et celle diffusée par les milieux contenant un élément perturbateur, diminue en fonction du temps.

Le tableau nous montre surtout qu'une masse de sulfate de baryum diffuse de moins en moins de lumière avec le temps. Alors que pendant les deux premières heures pour un milieu donné, il ne semble pas y avoir de variation importante, au bout de 6 heures environ, le taux de lumière diffusée est plus faible que celui du témoin, lequel est, remarquons-le en passant, à peu près constant.

TABLEAU III.

Heures	$(I + i).10^4$ Témoins	ClK	ClNa	ClLi	$\frac{i}{I}.10^4$ Témoins	ClK	ClNa	ClLi
0	18	17	27	33	17	22	32	35
1	17	16	26	28	16	24	32	34
2				25				32
3			15				32	
4	17	10			17	22		
6	16	10		14	18	21		38
8			14				37	
9				14				36
24	15	10	15	14	17	21	34	38
30				13				36
44			11				39	
48	15	9			18	21	37	
54	16	10				18		

Pourcentage de lumière polarisée.

$$P \frac{1-\rho}{1+\rho} \cdot 10^4$$

Milieu	à Moyen	P
Témoin	0,17	71 0/0
ClK	0,22	63 0/0
ClNa	0,34	49,2 0/0
ClLi	0,36	47 0/0

Notons enfin que le facteur de dépolarisation reste à peu près invariable pour un même milieu en cours d'essai; il est donc probable que la particule ne varie pas de forme au cours du temps. Mais l'augmentation très nette de ce facteur par rapport au témoin en présence de ClNa et ClLi, indique qu'il y a changement au moins de la grosseur du grain diffusant (par fixation d'ions?) dans ces milieux. Il est également probable que pour un milieu donné, le pourcentage de particules colloïdales reste sensiblement le même au cours du temps puisque $\frac{1-\rho}{1+\rho}$ varie très peu.

Par contre, les milieux avec ions perturbateurs paraissent moins riches en particules colloïdales que le témoin.

En définitive, même avec une solution nettement déterminée, la proportion de lumière diffusée peut varier en fonction du temps et donner parfois (présence d'ions Li^+) des résultats allant du simple au double.

Conclusions. — De cette étude il ressort très nettement combien les méthodes néphélométriques par diffusimétrie sont incertaines; l'analyste fera bien de ne leur garder qu'une confiance très limitée. Ce n'est qu'en opérant entre certaines limites de concentration et en cherchant à obtenir des particules diffusantes aussi homogènes et sphériques que possible, de dimensions déterminées (voisines de 1 micron) que l'on pourra essayer d'effectuer des dosages pondéraux.

Les méthodes diffusimétriques en analyse quantitative ne sont à l'heure actuelle que des méthodes de pis aller.

(1) E. Canals et A. Charra, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, 5, 89. — (2) Ch. Guillaumin, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1940, 22, 564-571-574. — (3) Chatron, *Journ. Pharm. Chim.*, 1931, 23, 321. — (4) P. Peyrot, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, 10, 40.

N° 158. — Solubilité de l'acétylène dans l'iodure et le bromure d'éthyle; par E. GAND (10.4.45).

Au cours de recherches sur l'iodure et le bromure d'éthyle j'ai constaté que l'acétylène est assez soluble dans ces esters. J'ai effectué quelques mesures à la température ordinaire avec de l'acétylène obtenu par action du C_2Ca sur l'eau, purifié et séché et des esters purifiés par le procédé que j'ai précédemment proposé.

Voici quelques résultats :

Coefficient de solubilité de C_2H_2 (c'est-à-dire rapport entre le volume d'acétylène dissous et le *volume* d'ester liquide).

1° Dans C_2H_5I :

sous 648 mm à 19°,2 3,52
646 mm à 19°,0 3,42
469 mm à 20°,0 3,13

2° Dans C_2H_5Br :

sous 256 mm à 25°,0 5,46

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des Sciences de Marseille.)

N° 159. — Mode d'obtention du sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium cristallisé ; par H. GAULT et H. BONNEL (2.12.1945).

Le sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium n'a pas, à notre connaissance, été décrit jusqu'à présent sous sa forme cristallisée. Les seules indications que l'on trouve dans la littérature portent sur l'obtention, par estérification du cyclohexyl-cyclohexanol à l'aide d'acide sulfurique, d'une « masse pâteuse », dont la composition n'est pas définie; sans qu'il soit fait mention de la formation directe ou de la séparation consécutive d'un produit défini (1).

Pour obtenir le sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium cristallisé, il suffit d'estérifier directement le cyclohexyl-cyclohexanone par la méthode classique d'estérification sulfurique qui consiste à employer la chlorhydrine sulfurique (2), puis de neutraliser le produit brut d'estérification par une lessive de soude diluée.

On peut, par exemple, opérer dans les conditions suivantes :

1° On mélange 70 g de chlorhydrine sulfurique avec 70 g d'un solvant anhydre, par exemple d'éther ordinaire. On verse la solution obtenue, refroidie à 0°, dans une solution de 120 g de cyclohexyl-cyclohexanol *solide* dans 250 g de solvant, en agitant continuellement. On continue l'agitation pendant une demi-heure, puis on verse sur de la glace et neutralise à la soude 10 % en présence de phénolphtaléine. On décante la couche aqueuse et on la concentre directement au bain-marie. Le sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium se sépare progressivement à l'état solide. On triture le produit brut, après filtration dans le vide, avec une petite quantité d'eau froide pour éliminer les sels minéraux et recueille ainsi 120 g de cristaux incolores et inodores. La solution étherée abandonne, après lavages à l'eau et évaporation, 30 g de cyclohexyl-cyclohexanol, non entré en réaction. Le rendement en sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium s'établit ainsi à 80 %.

2° On traite exactement comme dans l'opération précédente, 120 g du mélange *liquide* des cyclohexyl-cyclohexanols par 70 g de chlorhydrine sulfurique et l'on recueille finalement 80 g de sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium cristallisé. Le rendement s'établit ainsi, compte tenu du cyclohexyl-cyclohexanol non entré en réaction (70 g), à environ 78 %.

Le sulfate double de cyclohexyl-cyclohexanol et de sodium ainsi obtenu est un produit cristallisé incolore, inodore, peu soluble dans l'eau froide et plus soluble dans l'eau chaude. Sous l'action de la chaleur, il brunit au dessus de 100° et se décompose vers 180°.

Il donne avec l'eau, aux concentrations qui correspondent à sa solubilité à la température ordinaire, une crème onctueuse. Il se comporte comme un modificateur actif de la tension superficielle et jouit de propriétés émulsionnantes et mouillantes. Il donne un résultat positif à l'essai à la fleur de soufre et fournit facilement des émulsions d'eau et d'huiles..

(1) Brev. angl. Howard, 425.239 du 11.3.1935.
(2) Ullmann L., *Ann.*, 1903, 327, 105.

N° 160. — Répartition des points de fusion dans le tableau de Mendeleeff. Note de Paul RENAUD (15.2.45).

Si l'on construit une classification des éléments en s'efforçant de mettre en évidence leur distance au gaz rare le plus voisin, on a des chances d'obtenir une disposition qui présente un intérêt particulier. Les gaz rares forment en effet une classe d'éléments possédant des analogies extrêmement marquées et surtout très différents de tous les autres éléments. Ob peut considérer qu'ils forment la série d'éléments la plus homogène qui soit et la plus caractérisée. C'est pourquoi il est normal de l'utiliser comme repère. C'est d'ailleurs ce que fait implicitement la théorie des octets. On obtiendra ainsi un dessin qui sera particulièrement lié à cette théorie. Pour le construire commodément il est particulièrement commode de disposer la colonne des gaz rares en deux exemplaires aux extrémités du tableau. ce qui fournit le tableau suivant :

	H																
He	Li	Gl	B						C					N	O	F	Ne
Ne	Na	Mg	Al						Si					P	S	Cl	A
A	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	(Fe	Co	Ni)	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Kr	Re	Sr	Y	Zr	Ne	Mo	?	(Ru	Rh	Pd)	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Xe	Cs	Ba	Terres rares	Ct	Ta	W	Re	(Os	In	Pt)	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	?	Rn
Rn	?	Ra	Ac	Th	Pa	U											

Au cours de cette construction, on est gêné pour placer le carbone et le silicium. Mais si l'on observe combien ces éléments ont des caractères exceptionnels, cette difficulté se résoud, en leur attribuant à chacun une place privilégiée, que toutes leurs propriétés justifient. En particulier, parmi tous les éléments ils sont les seuls à exiger une science particulière pour l'étude de leurs composés. On sait en effet que la chimie organique qui était primitivement l'étude de la matière vivante a peu à peu abandonné cette fonction, où la chimie biologique la remplace, pour d'adonner à la seule étude des composés du carbone. De la même façon la minéralogie consacre plus des 9/10 de son travail à l'étude des composés du silicium. Dans ce tableau, dont l'aspect est relativement très symétrique, les triades équidistantes des extrêmes (FeCoNi) (RuRhPd) (OsIrPt) viennent se placer sous le carbone et le silicium à la condition de n'affecter qu'une seule case aux terres rares — comme on le fait le plus souvent.

La figure très symétrique ainsi obtenue est en somme le tableau de Mendeleeff déployé. Elle a pour base théorique la stabilité des gaz rares. Cependant ce n'est qu'une représentation imparfaite, une sorte de projection sur un plan de la véritable classification des éléments. Celle-ci, en effet, serait constituée. pour le mieux. par un schéma parfait, à supposer qu'il en existe un, de l'atome d'uranium dont, on aurait numéroté — en admettant que ce soit possible — les divers électrons. La place de chaque électron serait celle de l'atome de numéro atomique correspondant. Encore les remaniements des couches profondes d'électrons risquent-ils de troubler la perfection de cette représentation. Ainsi non seulement un schéma de deux dimensions ne peut pas représenter la succession des éléments d'une manière tout à fait satisfaisante, mais il n'est même pas certain qu'on y parvienne avec un dessin à trois dimensions. Peut-être obtiendrait-on une meilleure solution dans un espace à quatre dimensions où l'on pourrait peut-être interpréter les remaniements des couches et où les voisinages sont extrêmement nombreux. Ceci dit pour souligner l'imperfection de la représentation plane dont nous allons signaler quelques propriétés.

En examinant ce tableau déployé de Mendeleeff on s'aperçoit immédiatement que les gaz sont rejetés vers les bords tandis que vers le centre se groupent les éléments à point de fusion élevé. On construit alors le même tableau en adjoignant aux symboles les points de fusion des éléments, ce qui donne la disposition suivante.

Ce tableau se décompose en deux groupes : le groupe central dont tous les éléments fondent au-dessus de 960° et le groupe connexe des gaz rares (de part et d'autre de cet axe) dont tous les éléments fondent au-dessous de 960°. Si on examine le détail on remarque que tous les gaz forment un paquet contigu aux gaz rares. Leur paquet est relié à celui des éléments à hauts points de fusion par les corps dont les points de fusion sont situés entre — 40° et 960°. Ceux-ci forment la liaison naturelle entre le paquet central à haute température et le paquet des gaz groupés autour des gaz rares.

Si on examine dans le détail la répartition des points de fusion on observe seulement deux paquets compacts de corps fondant au-dessus de 1900°. De plus, un prolongement simple fournit les corps fondant au-dessus de 1700°, même remarque pour ceux fondant au-dessus de 1500° puis 1400° puis 1200° puis 1000° et 960°. Le paquet central compact s'étend continûment et régulièrement. Un groupe particulièrement compact est formé par les 4 éléments Si, Fe, Co, Ni qui fondent dans un intervalle de 75°.

	H — 259																	
He — 272	Li 180	Gl 1280	B 2300	> 1900°					C 3900	> 960°				N — 210	O — 218	F — 228	Ne — 253
Ne — 253	Na 97,5	Mg 650	Al 658						Si 1480					P 441	S 112	Cl — 102	A — 189
A — 189	K 62,5	Ca 800	Sc ?	Ti 1800	V 1700	Cr 1550 1805	Mn 1250	(Fe 1525	Co 1490	Ni 1452	Cu 1084	Zn 419	Ga 29	Ge 958	As 817	Se 219	Br — 7,3	Kr — 169
Kr — 169	Rb 38,5	Sr 800	Y 1490	Zr 1530 — 1850	Nb 1950	Mo 2500	43 ?	(Ru 1950	Rh 1970	Pd 1557	Ag 960	Cd 321	In 155	Sn 232	Sb 630	Te 455	I 113	Xe — 14
Xe — 140	Cs 26	Ba 850	Terres rares	Ct 2200	Ta 2850	W 3000	Re 3167	(Os 2500	Ir 2350	Pt 1764	Au 1063	Hg — 39	Tl 303	Pb 327	Bi 271	Po	?	Rn < — 40°
Rn < -40°	?	Ra 700	Ac	Tb 1700	Pa	U 1400 1850	1900°		> 960°									

Terres rares

La 810	Ce 810	Pr 940	Nd 840	H	Sm 1350	Cu	Gd	Tb	Dy	Ho	Cr 1250	Tu	Yb 1800	Lu

Pour les éléments intermédiaires, on peut faire une coupure arbitraire à 500°. On divise alors leur domaine en deux parties formées de groupes connexes et très simples. D'un côté les alcalins se séparent des alcalino-terreux et connexes. De l'autre se détache le groupe compact Ge, As, Sb.

Les terres rares se situent dans cette classification entre le baryum qui fond à 800° et le celtium à 2200°. Leur point de fusion varie, semble-t-il, assez continûment de 810 à 1800, dans le bon sens.

Le hasard a fait que j'ai eu quelque peine à trouver les points de fusion des terres rares, du celtium, de l'yttrium, du niobium, du radium, qui me furent fournis seulement par les tables de constantes de Marie. La répartition étant déjà établie sans eux ces nombres sont venus confirmer la simplicité de cette répartition dans laquelle ils s'encadrent d'une manière tout à fait satisfaisante.

Cette recherche m'a fait rencontrer pour quelques éléments des nombres plus récents : Zn (1850), Th (1842), U (1850), Cr (1805) qui semblent accroître encore la régularité de la répartition des points de fusion à travers le tableau de Mendeleeff déployé.

Le principal intérêt de ces remarques était primitivement de fournir une base expérimentale à une forme très symétrique du tableau de Mendeleeff, destinée à plaire aux organiciens et aux minéralogistes car elle fait de leurs sciences le centre de la chimie. Plus exactement, son rôle est plus modeste, elle met seulement en évidence le rôle tout à fait exceptionnel du carbone et du silicium dans la suite des éléments, on connaissait déjà l'importance de ces deux éléments avant que ce tableau ne soit utilisé, c'est ce qui lui donne le plus de valeur.

Ce dernier, à son tour, met en évidence que les points de fusion sont des fonctions relativement simples de la constitution des diverses couches électroniques. Évidemment ces fonctions ne peuvent pas être considérées comme très simples et il serait intéressant de les déterminer complètement. Ces considérations fournissent une première approximation dans ce travail qui présente d'autant plus d'intérêt que le point de fusion est un caractère plus courant.

On peut construire une surface en portant, perpendiculairement au plan de la classification, des droites passant par le centre des cases et sur lesquelles on porte des longueurs proportionnelles à la température de fusion. Pour apprécier la simplicité relative de cette surface il suffit de la comparer à celle que l'on obtiendrait en opérant de la même façon en partant du tableau classique de Mendeleeff, où l'on trouve de nombreux voisinages tels que V (1490). In (155); Ti (1800), Ge (950); V (1700), As (800); Zr (1530), Sn (230); Nb (1900), Sb (600); Bi (271), Ta (2800); Ct (2200), Pb (327), etc..., dont l'ensemble fournit une surface beaucoup plus mouvementée.

Si on coupe la surface par les plans projetant les lignes, on obtient des courbes presque régulières, d'allures voisines, présentant un ou deux maxima dont l'un est élevé vers le centre, tandis que l'autre correspond à la colonne des métalloïdes trivalents.

On peut conclure de ces remarques que les points de fusion des éléments sont des fonctions relativement simples de la constitution des diverses couches électroniques et, de plus, qu'il entre dans leur calcul un terme important correspondant à la distance de l'élément à la colonne des gaz rares.

Laboratoire de Chimie Physique
de la Faculté des Sciences de Toulouse.)

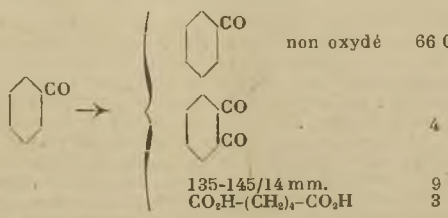
ERRATA

T. 10; n° 9-10; page 454.

Les auteurs du mémoire sont : **A. CHIRIS** *et* **L. BENEZET.**

T 12: Page 451, tableau du bas de la page :

Lire :



T 12: (Mémoire R. Lantz, n° Avril, Mai, Juin).

Pages 247, 6e ligne, *au lieu de* 0,012 x v, *lire* 0,012 v.

— 250, 4e ligne de la recette, — 1 0/0 — s 0/0.

— 256. tableau I — 24_m, 34_g, $38{,}9_q$ *lire respectivement :* 24_u, 34_v, $38{,}9_r$.

— 259, tableau VI — 12_a *lire* 12_g.
retourner l'indice g à la 10e ligne.

— 261, tableau IX *retourner* l'indice a là où il est à l'envers.
fig. 2 *supprimer* entre les ordonnées 30 et 40 les deux points les plus hauts.

— 263, 3e ligne avant la fin du résumé, *au lieu de* « prochainement » *lire* « probablement ».

— 272, dans la note *au lieu de* page 000, *lire* page 269.

— 272, 3e ligne des conclusions, *supprimer* mono.

T 12: (n° Juillet, Août, Septembre 1945, Exposé J. Vène).

Page 515, ligne 11, *lire* —N = C = *au lieu de* —W = C =

POLITECNICA BIBLIOTECA ATENEA

Imp. P. Dupont, 12, r. du Bac d'Asnières, Clichy. Le Gérant, G. Rémond Autorisation S.7.

DOMANGE (L.). Sur quelques particularités relatives à la réduction des sels stanniques par le sulfate chromeux 915
DUCASSE (J.). Sur l'alcoolyse par une méthode polarimétrique et son application à l'étude de l'action de l'anhydride acéto-formique sur les phénols.. 918
DUCRET (Lucien). Séparation et dosage du cuivre et du nickel par la salicylaldoxime 880
DUFRAISSE (Charles) et AMIARD (Gaston). Constitution des pseudorubrènes. 1044
FOURNEAU (E.) et BENOIT (G.). Sur l'acide corynanthique 934
FOURNEAU (E.) et BENOIT (G.). Éphédrines et isoéphédrines 985
FOURNEAU (J. P.) et CHANTALOU (S.). Recherches sur les aminoacétals 845
FOURNEAU (J. P.) et MARÉCHAL (R.). Hydroxy-5-hydrouraciles substitués.. 990
FUNKE (A.) et ROUGEAUX (Mlle O.). Aminoalcools arylaliphatiques : préparation et dérivés 1050
GAND (E.). Méthode de dosage de l'humidité contenue dans les liquides organiques 842
GAND (E.). Solubilité de l'acétylène dans l'iodure et le bromure d'éthyle..... 1058
GAULT (H.), DALTROFF (Mlle L.) et ECK-TRIDON (Mme J.). Préparation de la cyclohexylidène-cyclohexénone à partir de la cyclohexanone..... 952
GAULT (H.) et BONNEL (H.). Mode d'obtention du sulfate double de cyclohexylcyclohexanol et de sodium cristallisé 1059
GAVRILOV (N.), KOPÉRINA (A. W.) et KLUTCHAROVA (M.). Réduction de certaines amides et amides substituées. (Sur la question de l'électroréduction du groupement peptide dans les composés cycliques et à chaîne ouverte) 773
HAÏSSINSKY (M.) et DAUDEL (R.). Sur les formules de structure des acides phosphoreux et hypophosphoreux 973
HOREAU (A.) et JACQUES (J.). Structure moléculaire et activité œstrogène (I) : parahydroxybenzyl-α-cyclopentanone 1001
JACQUEMAIN (R.) et GALLIOT (P.). Sur un dosage de l'hydroxylamine..... 996
JACQUES (Jean). Vitesse de formation du chlorure d'allyle à partir d'alcool allylique et de solution commerciale d'acide chlorhydrique en présence de chlorure cuivreux 843
KAPRON (J.) et WIEMANN (J.). Réduction du mélange d'une cétone et d'un ester par le sodium en présence d'eau; méthode générale de préparation des glycérols penta- substitués et des cétols 945
KIRHMANN (A.) et SAITO (E.). Études sur l'absorption des hexènes par l'acide sulfurique 809
LANTZ (Robert). Le rôle de l'acide sulfurique dans les réactions effectuées en sa présence. — II. La sulfonation et la désulfonation des dérivés organiques non saturés 1004
LAUTIÉ (Raymond). Viscosité des mélanges binaires (*suite*)..... 893
LEMAN (A.). Dosage de l'anhydride acétique en présence de pyridine..... 908
LOMBARD (René). Note sur les abiétates métalliques, et en particulier sur la cristallisation de l'abiétate de sodium en milieu aqueux..... 840
MONTAGNE (Marthe) et GUILMART (Thérèse). Contribution à l'étude de la réaction « anormale » de l'iodure de méthylmagnésium sur la N-diéthylbutyramide 836
PATY (Marcel). Sur l'hydrogénation catalytique du cyanure de benzyle. Note réponse à MM. FLUCHAIRE et CHAMBRET 865
PAUL (R.). Synthèse dans la série de l'hydroxy-3-pipéridine. I. Ethyl-1-hydroxy-3-pipéridine et phényl-1-hydroxy-3-pipéridine 827
POLONOVSKI (M.), GUINAND (Sylvanie), PESSON (Marcel) et VIEILLEFOSSE (Roger). Étude sur les ptérines de synthèse. — II. Étude physico-chimique de thioptérines 924
RAMART-LUCAS (Mme P.), GRUMEZ (Mme M.) et MARTINOFF (M.). Sur la structure des dérivés acylés des colorants azoïques d'après leurs spectres d'absorption. Série benzénique 814
RENAUD (Paul). Répartition des points de fusion dans le tableau de Mendeleeff. 1060
ROLLET (Mlle M.) et PAQUOT (M. C.). Sur la composition des acides gras de l'huile de colza française 1048
SEGUIN (P.). Sur la condensation de l'acétylène avec les aldéhydes.... 948
TRAYNARD (Ph.). Photométrie dans l'effet Raman. — Application à l'analyse quantitative 981
VELLUZ (Léon) et PETIT (André). Dérivés benzylidéniques de quelques cétostéroïdes 949
VELLUZ (Léon) et PETIT (André). Recherche sur la séparation des cétostéroïdes. — I. Précipitation élective de la Δ_4-androstène-3.17 par l'hydrazide nicotique 951
VIGNOLI (L.) et SICÉ (Jean). L'action du furfural sur l'acide sulfanilique et son amide 877

SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1884

Administration et Fonctionnement.

Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (3 francs de timbres ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société, s'adresser au SECRÉTAIRE GÉNÉRAL de la Société Chimique, M. R. DELABY, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au RÉDACTEUR EN CHEF de la Société Chimique, G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e).

Cotisations, comptabilité, s'adresser au TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

Cotisations des Membres de la Société.

Droit d'entrée : 20 francs (un seul versement). Cotisation annuelle : 250 francs pour les Membres résidant en France (joindre 3 francs en plus si l'on désire la carte de Membre sociétaire); 335 francs en tarifs n° 1, 365 francs en tarif n° 2 pour les Membres résidant à l'étranger.

Les cotisations sont payables d'avance :

Soit sous forme de chèque barré *payable à Paris* ou de mandat international ainsi libellé (sans autre indication): **Société Chimique de France**, et adressés à M. le TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e);

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication : **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7e).

Prière de ne pas envoyer de mandats. Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant du timbre du reçu et des frais d'envoi.

Prière d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui sont envoyés le 1er février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin* : MASSON et Cie, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6e). Tarif intérieur : **500** francs. Prix pour l'Etranger : **650** francs (tarif n° 1) et **700** francs (tarif n° 2).

Il n'est plus possible de délivrer des numéros séparés.

Prix de vente des publications de la Société Chimique de France

(Port en sus pour l'étranger).

ANNÉES DU BULLETIN	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1943.....	550 fr.	650 fr.
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décade ou d'une collection.		
TABLES		
Série I. (1858-1874). } chaque série...	65 fr.	75 fr.
Série II. (1875-1888). } chaque série...		
Série III. (1889-1898). } ensemble.	200	240
Série IV. (1899-1906). } ensemble.		
Série IV. (1907-1916)	530	620
Série IV. (1917-1926)	470	500
Série IV. (1927-1933)	640	750
Collection complète	1.550	1.800

VOLUME DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
1893-1900.....	20 fr.	25 fr.
1920-21.....	55	65
1922.....	55	65
1923.....	55	65
1924.....	55	65
1925-26.....	65	75
1927-28.....	105	125
1929-30-31-32.....	105	125
1933-34-35.....	125	150
1936-37-38.....	125	150
Collection complète.....	520	620
VOLUME DU CINQUANTENAIRE (1908) renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux.	210 fr.	250 fr.

Imp. P. DUPONT, 12, r. du Bac-d'Asnières, Clichy. Le Gérant : G. REMOND Autorisation 8 2
Dépôt légal, 1944, 2e trimestre. N° d'ordre 94. MASSON et Cie, éditeurs, Paris.