5e série, t. 12, n° 7-8-9

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE
DE FRANCE

BIBLIOTECA CENTRALA

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. 528 à 547
Mémoires (sommaire au verso)..... p. 548 à 692

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° 7-8-9

Sur les halohydrines des α-glycols. Conférence faite devant la Société Chimique de France, le 7 décembre 1944, par M. le Professeur Tiffeneau 453

Structure et absorption des dérivés du triphénylméthane colorés en lumière visible. Exposé d'ensemble fait devant la Société Chimique de France, le 25 juin 1943, par Mme P. Ramart-Lucas 477

L'anhydride sélénieux, agent oxydant en chimie organique. Exposé d'actualité scientifique fait devant la Société Chimique de France, le 10 mars 1944, par M. Jean Vène 506

Le problème des rapports constitution-activité vitaminique et les notions d'isomorphisme et d'isostérie. Exposé d'actualité fait devant la Société Chimique de France, le 24 novembre 1944, par M. P. Meunier 517

Extraits des procès-verbaux des séances 528

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

Boutaric (Augustin) et Berthier (Mlle Paulette). Action des électrolytes sur la tension superficielle des solutions de lécithine 663

Buu-Hoi. Dérivés N.N'-diacylés de diamines aromatiques; une contribution au problème de la caractérisation des acides gras 587

Buu-Hoi et Janicaud (Joseph). Réactions de Friedel-Crafts avec le chloroformiate d'éthyle 640

Calvet (Édouard). Sur les volumes spécifiques des systèmes nitrocellulose-acétone, les chaleurs de dilution et l'état semi-idéal des solutions acétoniques de nitrocelluloses 553

Champetier (G.) et Petit (J.). La polymérisation thermique des huiles siccatives. Étude des produits de saponification et d'éthanolyse des standolies d'huile de lin 680

Champetier (G.) et Petit (J.). La polymérisation des esters éthyliques des acides de l'huile de lin 689

Décombe (Jean). Action de l'acide bromhydrique, du brome et de l'hydrogène sur quelques cyclohexène-1-one-6 651

Delay (Mlle A.), Duval (Cl.) et Lecomte (J.). La structure et les modes de vibration de l'ion N_4^- dans les azotures métalliques 581

Fleury (P.) et Courtois (J.). Action de l'acide periodique sur le saccharose. II. Hydrolyse à 100° de l'acide obtenu après oxydation par l'acide periodique puis par le brome 548

Gallais (F.). Recherches spectrographiques sur la constitution des cyanures ... 657

Gray (M.-E.). Étude comparée des spectres Raman des différents complexes d'addition de l'antipyrine et de l'hydroquinone 607

Hering (H.). Le système ternaire : Cl_2Cd-ClNa-H_2O entre 19°,3 et 100° 557

Jean (M.). Le complexe iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine (premier mémoire) 666

Jean (M.). Méthode de dosage volumétrique de petites quantités de cuivre (2e mémoire) 672

Jean (M.). Méthode de dosage volumétrique de petites quantités de mercure. 676

Lautié (Raymond). Sur la viscosité des huiles fluides (*suite*) 621

SUR LES HALOHYDRINES DES α-GLYCOLS

Conférence faite devant la Société Chimique de France,

le 7 Décembre 1944,

par M. le Professeur TIFFENEAU

Membre de l'Institut.

L'étude des halohydrines des α-glycols présente le plus grand intérêt théorique en raison des nombreux cas d'isomérie plane ou spatiale que présentent ces composés et qui, non seulement entraînent des répercussions souvent remarquables sur leurs propriétés physiques et chimiques ainsi que sur leurs modes d'obtention, mais qui comportent, en outre, de curieux et troublants phénomènes d'épimérisation (inversion de Walden) venant souvent compliquer leur étude.

Ces isoméries, qui ont toujours préoccupé les chercheurs, résultent de la place respective que peuvent occuper, aussi bien en structure plane que spatiale, l'halogène et l'hydroxyle, notamment dans les composés dissymétriquement ou même inégalement substitués. On peut en effet distinguer les cas d'isomérie plane ou de position et ceux d'isomérie spatiale qui sont représentés, en dehors de l'isomérie optique, par les isomères *cis* et *trans* (diastéréoisomérie).

La formation exclusive ou seulement prépondérante de l'un ou de l'autre de ces isomères a donné lieu à de longues discussions et l'on a été conduit à formuler diverses règles qui généralement font intervenir comme condition principale la nature et le nombre des radicaux qui sont substitués sur les composés initiaux ainsi que la place qu'ils occupent dans ces composés.

Il n'est pas jusqu'aux questions de nomenclature qui, dans ce domaine comme dans d'autres, ont souvent rendu difficile l'exposé des faits, si bien qu'on a été conduit à adopter de nouvelles expressions comme le sont les mots « érythro » et « thréo » qui s'appliquent aux halohydrines symétriquement substituées et qui permettent d'exposer clairement les rapports que présentent ces halohydrines avec les glycols dont elles dérivent, notamment lorsqu'il s'agit de glycols bisecondaires substitués par des radicaux identiques, les thréo correspondant aux glycols racémiques et les érythro aux glycols méso. A côté de l'intérêt théorique considérable qui s'attache à la connaissance des halohydrines d'α-glycols en raison des divers problèmes que soulèvent leurs isoméries planes et stériques, l'étude de ces composés présente au point de vue historique un intérêt d'importance secondaire sans doute, mais qui pour nous, Français, ne saurait être négligeable car son domaine fait incontestablement partie de notre patrimoine national, patrimoine que, en ce moment plus que jamais, il est de notre devoir de défendre et d'accroître. Ai-je besoin de rappeler que la classe des halohydrines a été créée par Wurtz qui, le premier, en a décrit le principal terme ainsi que quelques-uns de ses homologues, et que c'est à lui que nous devons la connaissance des relations fondamentales des halohydrines avec les glycols et avec les époxydes. Certes l'extension qu'a prise par la suite cette étude, en fait une œuvre collective à laquelle ont participé les chimistes de la plupart des nations civilisées, mais il faut toutefois reconnaître et souligner que, parmi ces derniers, les chimistes français occupent une part importante.

Tout récemment encore la question de l'isomérie spatiale des halohydrines, restée si longtemps en sommeil, a été reprise à nouveau et sous l'impulsion de quelques chimistes américains, pour la série acyclique, et de mes collaborateurs pour les séries cyclique et cyclanique, cette question a pris un développement considérable et a conduit à des résultats aussi curieux qu'inattendus.

Au surplus, ce n'est pas parce qu'elle est la plus récemment étudiée que la question de l'isomérie spatiale des halohydrines doit être considérée comme la plus intéressante.

L'isomérie plane ou isomérie de position qui, comme on le sait, dépend de la place qu'occupent en structure plane l'halogène et l'hydroxyle, soulève des problèmes non moins captivants, aussi bien au point de vue des règles qui président à la répartition de ces substituants sur les deux atomes de carbone de la fonction halohydrine, qu'en ce qui concerne les propriétés très différentes que présentent les divers isomères ainsi créés, isomères de position aussi bien que diastéréoisomères.

C'est à l'étude de ces diverses questions que je me propose de consacrer cette conférence qui comprendra ainsi deux parties distinctes l'une concernant les modes

d'obtention des halohydrines et la nature des isoméries planes ou spatiales qui en résultent; l'autre, limitée à l'étude des particularités qui présentent les réactions de déshalogénation des halohydrines suivant leurs diverses isoméries.

Avant d'aborder mon sujet et pour éclairer à l'avance les diverses voies que nous allons suivre, je voudrais dès maintenant préciser quelques-unes des règles que cette étude a conduit à formuler, aussi bien au point de vue de l'isomérie spatiale que de l'isomérie de position.

Tout d'abord au point de vue *spatial*, on peut établir comme règle absolue que tous les modes de formation des halohydrines (*) ainsi que la plupart de leurs réactions de déshalogénation (**), comportent une inversion de Walden; il en résulte que les halohydrines obtenues sont toujours des *trans* si l'on est parti de composés *cis* et que par leur déshalogénation ces *trans* halohydrines sont transformées en dérivés *cis* capables de revenir aux halohydrines initiales avec leur forme spatiale originelle. Vice versa, les composés *trans* sont transformés en halohydrines *cis* et celles ci régénèrent par déshalogénation les composés *trans* initiaux.

Au point de vue de l'*isomérie de position*, c'est-à-dire de la place qu'occupent en structure plane l'halogène et l'hydroxyle, nous verrons que quelques règles générales peuvent être formulées notamment en ce qui concerne la présence de certains radicaux comme les radicaux aryle qui sont à forte capacité affinitaire ou à fort pouvoir résonnateur comme on tend à le dire à présent. Ces radicaux interviennent en effet, non seulement pour orienter dans un sens déterminé la formation des halohydrines par suite de leur tendance à repousser l'halogène sur le carbone éloigné de ce radical, mais aussi pour influencer le mode de déshalogénation des halohydrines grâce aux aptitudes migratrices que possèdent ces radicaux et qui les font se détacher de l'atome de carbone sur lequel ils étaient fixés, pour venir se placer sur le carbone voisin, créant ainsi des modifications structurale, qui constituent les transpositions moléculaires.

Comme on le voit, c'est là un vaste et difficile sujet, non seulement parce que deux problèmes s'y trouvent étroitement imbriqués et souvent confondus, quoique nettement distincts, celui de l'isomérie plane et celui de l'isomérie spatiale, mais aussi parce que ces problèmes présentent parfois des solutions absolument différentes dans chacune des trois séries acyclique, cyclique et cyclanique et qu'il importe en conséquence d'étudier celles-ci séparément, parfois même dans un ordre très différent suivant les exigences de la logique ou les nécessités de l'exposé didactique.

PREMIÈRE PARTIE

Modes d'obtention des halohydrines.

Les modes de formation ou d'obtention des halohydrines des α-glycols que je me propose d'étudier ici sont, d'une part, l'action des hydracides ou de leurs générateurs sur les glycols ainsi que sur les époxydes, et la fixation des acides hypohalogéneux sur les composés éthyléniques, c'est-à-dire des réactions qui, toutes, conduisent à des halohydrines dans lesquelles la position plane et spatiale de l'halogène est très variable et doit être expérimentalement établie dans chaque cas; d'autre part, l'action des organomagnésiens sur les cétones halogénées, qui conduit toujours à des halohydrines dans lesquelles la place de l'halogène en structure plane est déterminée d'avance, alors que sa position spatiale doit, comme dans les modes d'obtention précédents, être de même établie pour chaque cas particulier. Ce dernier mode de formation des halohydrines par des réactions magnésiennes se montre ainsi le plus simple; c'est lui que j'examinerai tout d'abord.

§ 1. — *Formation des halohydrines par les réactions magnésiennes.*

Comme nous venons de le dire, les méthodes magnésiennes sont les seules qui conduisent à des chlorhydrines dans lesquelles la position de l'halogène en structure plane est absolument certaine, alors que la structure spatiale est, comme nous allons le voir, modifiée dans tous les cas comportant des diastéréoisomères. Ces méthodes

(*) Cette règle s'applique aussi bien à la création de la fonction alcool (réaction magnésienne) qu'à l'introduction de l'halogène (autres réactions).

(**) Lucas et Gould ont formulé la même conclusion à la suite de leurs recherches sur les chloro-3 butanol-2 *cis* et *trans*. Pour ces auteurs, l'addition de ClOH sur les *cis* et *trans* butène, la fixation de ClH sur les deux époxybutanes (méso et dl) avec formation respective dans les deux cas de thréo- et d'érythro-chloro-3 butanol-2, enfin l'action de HOK avec retour aux époxydes primitifs sont toutes accompagnées d'une modification de la configuration résultant d'une inversion de Walden.

consistent à faire réagir les composés organomagnésiens le plus généralement sur les cétones α-halogénées mais parfois aussi sur les aldéhydes et sur les époxydes α-halogénés (*) (2). Dans ces réactions, les organomagnésiens peuvent intervenir, soit comme agents réducteurs, mais dans quelques cas seulement, pour transformer les halogénocétones telles que R–CO–CX < en halohydrines R–CHOH–CX < dans lesquelles la fonction alcool est toujours secondaire alors que la fonction halogénée peut être primaire, secondaire ou plus rarement tertiaire (2); soit, dans la grande majorité des cas, comme agents fixateurs de radicaux (action condensatrice) pour transformer les mêmes cétones halogénées ou leurs isomères aldéhydiques ou époxydiques en halohydrines R–C(OH)–CX < dans lesquelles, comme dans les précédentes, l'halogène peut se trouver sur un carbone primaire ou secondaire, mais plus rarement tertiaire, car dans ce cas l'halogène très mobile peut réagir à l'intérieur du complexe magnésien R–C(OMgH)–CCl < avec élimination de X_2Mg et formation de cétones ou parfois d'aldéhydes. Cette élimination de X_2Mg avec formation de cétones (ou d'aldéhydes) peut également avoir lieu dans la plupart des autres cas lorsque la réaction est effectuée à chaud et surtout après qu'on a évaporé le solvant de façon à élever la température. Les réactions accessoires que l'on peut alors observer, soit dans l'action réductrice de quelques dérivés organomagnésiens, soit surtout dans l'action condensatrice de tous les autres dérivés, conduisent à l'obtention de divers produits de transformation des halohydrines : tantôt ce sont, comme en série aliphatique des époxydes ou leurs produits d'isomérisation aldéhydique ou cétonique, généralement sans transposition, tantôt ce sont des cétones qui souvent sont formées au cours d'une réaction transpositrice, avec migration d'un des radicaux substituants qui vient prendre la place de l'atome d'halogène (*).

Nous ne nous occuperons pas ici de ces réactions accessoires qui ont été étudiées spécialement dans d'autres mémoires. Je me bornerai à signaler que, lorsqu'on opère à froid et en évitant tout excès d'organomagnésien, les cétones α-chlorées et même les cétones α bromées, quoique avec des rendements moindres (**), conduisent à des halohydrines dans lesquelles la position de l'halogène est déterminée d'avance et reste invariable.

La seule question qui se pose donc est de savoir quelle est la position spatiale qu'occupent l'halogène et l'hydroxyle dans ces halohydrines. J'examinerai tout d'abord parmi les réactions magnésiennes celles qui sont réductrices, puis celles qui sont fixatrices de radicaux.

1° *Action réductrice des organomagnésiens sur les cétones α halogénées.* — Cette méthode, qui n'a pas été signalée dans l'article chlorhydrines du Traité de Grignard, semble n'avoir été appliquée jusqu'ici qu'en série cyclanique et à quelques cyclanones α chlorées, notamment à la chlorocyclohexanone qui, en présence des magnésiens réducteurs, est transformée en chlorocyclohexanol *cis*, mélangée d'un peu de *trans* (3).

Cette réduction a d'ailleurs été réalisée également par d'autres agents réducteurs, notamment par l'isopropylate d'aluminium (***) (4) et même appliquée à un dérivé bromé tel que l'α-bromocyclohexanone avec formation d'un bromocyclohexanol qui semble être le *cis* (****) (5). Ainsi la réduction des cyclanones α halogénées conduit surtout à des halohydrines *cis*; on peut supposer que cette réaction partiellement dissymétrique est due à l'influence inductrice exercée par le carbone asymétrique de la fonction halogène. Nous allons voir qu'il en est de même pour ce qui concerne l'action condensatrice des organomagnésiens sur les chlorocycla-

(*) On n'a pas envisagé ici certains autres modes de formation des halohydrines dans lesquels la place de l'halogène en structure plane est également sûre, notamment l'action à froid de SO_4H_2 à 80 0/0 sur divers carbures éthyléniques halogénés tels que $CH_2 = C(CH_3)–CH_2Cl$ qui se transforme en $(CH_3)_2C(OH)CH_2Cl$ ou encore le chauffage des chlorhydrines avec un bromure ou un iodure alcalin transformant celles-ci en les bromhydrines ou iodhydrines correspondantes. Dans ce dernier cas, il serait intéressant de voir si cette transformation est accompagnée d'inversion de Walden.

(*) Il est bien connu que ce mode de formation des halohydrines s'applique également aux aldéhydes et aux époxydes α-halogénés. Toutefois, avec ces derniers, l'ouverture de l'anneau époxydique peut en principe se faire dans les deux sens possibles et donner ainsi des halohydrines de glycols α ou β; néanmoins avec l'épichlorhydrine on n'obtient que les dérivés. Au contraire, aucune incertitude avec les aldéhydes α halogénés qui donnent des halohydrines à fonction alcool secondaire. Ici également il peut se produire surtout avec les aldéhydes bromés des réactions accessoires transformant les halohydrines en cétones et celles-ci en alcools tertiaires.

(*) Ces produits aldéhydiques ou cétoniques peuvent eux-mêmes être transformés par l'organomagnésien en alcools secondaires ou tertiaires.

(**) Il ne semble pas qu'on ait tenté d'opérer avec les cétones α iodées pour lesquelles les réactions secondaires doivent être prédominantes.

(***) Le même réactif appliqué à la bromopropiophénone fournit la bromhydrine $C_6H_5CHOH–CHBr–CH_3$ mais sans qu'on ait précisé s'il s'agit d'un dérivé *cis* ou *trans*.

(****) L'isomère obtenu par Bedos par Br_2Mg sur l'époxycyclohexane est un *trans* (Eb$_{18}$ 87-88) alors que celui de Winstein est probablement le *cis* (Eb$_{10}$ 85°,5-88°,5).

nones du moins pour celles qui ne sont pas substituées, c'est-à-dire dans lesquelles n'intervient pas l'influence orientatrice d'une ou de diverses substitutions d'après leur position dans l'espace.

2° *Action condensatrice des organomagnésiens sur les cétones α halogénées.* — Cette méthode, beaucoup plus générale que la précédente, a été appliquée dans les conditions expérimentales les plus variées, c'est-à-dire soit en recourant à des organomagnésiens appartenant aux trois séries acyclique, cyclique et cyclanique, soit encore en faisant agir ces magnésiens sur des cétones halogénées provenant de chacune de ces séries. Toutefois, il semble bien, comme nous allons le voir, que c'est principalement en série cyclanique qu'on s'est préoccupé de la nature des isomères spatiales ainsi créées. En *série acyclique* notamment, on a surtout étudié l'action des organomagnésiens sur la chloracétone qui, comme on le sait, ne peut conduire qu'à des chlorhydrines ne présentant pas de diastéréoisomérie, puisque celles-ci ne comportent qu'un seul carbone asymétrique. Dans un seul cas, au cours de l'étude que j'ai effectuée en 1907 avec M. Fourneau, en faisant agir un magnésien convenable, $BrMgC_2H_5$, sur la chloro-3 butanone-2; il a dû se former l'un des deux diastéréo-isomères, mais sans qu'il fut bien caractérisé (*) (6).

a) En *série cyclique*, c'est seulement dans des expériences toutes récentes (7) que nous avons pu, Mlles Tchoubar, Le Tellier et moi, constater la formation très probablement exclusive de chacune des deux chlorhydrines diastéréoisomères, en utilisant une technique, qu'avec Mlle Jeanne Levy, j'avais déjà proposée en 1927 (8) et qui consiste à intervertir l'ordre d'introduction des radicaux. Dans les deux cas, la réactivité du carbonyle cétonique est rendue dissymétrique par l'influence inductrice du groupe asymétrique CHCl.

$$\begin{array}{l} Ph\text{–}CO\text{–}CHCl\text{–}Ph \xrightarrow{IMgCH_3} Ph(CH_3)COH\text{–}CHCl\text{–}Ph \xrightarrow{-ClH} \\ CH_3\text{–}CO\text{–}CHCl\text{–}Ph \xrightarrow{BrMgPh} CH_3(Ph)COH\text{–}CHCl\text{–}Ph \xrightarrow{-ClH} \end{array} \quad CH_3\text{–}CO\text{–}CH\text{–}Ph$$

Les deux chlorhydrines ainsi obtenues se différencient par leurs constantes ainsi que par leur transformation en époxydes dont les constantes sont nettement différentes (7). Toutefois, pas plus dans cette étude que dans celle rapportée ci-dessus (8), il n'a pas été possible de distinguer la chlorhydrine *cis* de la *trans*, soit par la détermination des vitesses de réaction avec HOK, soit par la déshalogénation magnésienne qui élimine ClH et qui transforme l'une et l'autre halohydrine en diphénylacétone par migration préférentielle du phényle. Nous allons voir que l'on a été plus heureux en série cyclanique.

b) En *série cyclanique*, l'action des organomagnésiens sur le carbonyle des chlorocyclanones est toujours une réaction dissymétrique résultant, ici également, de l'influence inductrice exercée sur ce carbonyle par le carbone asymétrique du CHCl; elle conduit, en effet, soit à l'un seulement des deux diastéréoisomères théoriquement possibles, soit à un mélange de ces deux diastéréoisomères, mais dans lequel l'un d'eux est nettement prédominant. Cette prédominance exclusive ou simplement relative de l'un des deux isomères semble dépendre de la présence de radicaux substituants, qui, suivant leur position, influenceraient plus ou moins dissymétriquement la réactivité du carbonyle cétonique. Quoi qu'il en soit de cette hypothèse, nous sommes contraints par les faits à examiner séparément les dérivés halogénés des cyclanones non substituées (cyclopentanone, cyclohexanone) puis ceux de diverses cyclanones substituées.

α) *Halogénocyclanones non substituées.* — Jusqu'ici, trois cyclanones α-halogénées ont été soumises à l'action des organomagnésiens à froid, la chlorocyclopentanone ainsi que la chloro- et la bromocyclohexanone. Dans tous les cas on obtient avec $IMgCH_3$ un mélange d'halohydrines *cis* et *trans* dans lequel la *cis* est fortement prépondérante. On le démontre non seulement par l'action de la potasse à froid qui transforme la *trans* en époxyde alors que la *cis* reste inaltérée; mais encore par la déshalogénation magnésienne qui, avec l'isomère *cis*, fournit une alcoylcyclanone par migration de l'alcoyle et sans modification de cycle, alors qu'avec la *trans*, il se forme un acidylcyclane par migration d'un CH_3 du cycle entraînant le raccourcissement de ce dernier (*).

Ainsi, dans tous les cas où la déshalogénation magnésienne conduit à un mélange de deux cétones, une alcoylcyclanone et un acidylcyclane l'une dont le carbonyle

(*) L'étude de cette réaction mériterait d'être reprise en opérant comme je vais l'exposer maintenant, c'est-à-dire en intervertissant l'introduction des radicaux notamment en faisant agir $BrMgCH_3$ sur $CH_3\text{–}CO\text{–}CHCl\text{–}C_2H_5$.

(*) Bartlett qui le premier avait constaté et prouvé que la réaction magnésienne conduit à l'isomère *cis*, n'avait pas observé la formation simultanée du *trans* en petite quantité. Nous avons réussi plus tard à démontrer cette formation en recourant aux deux réactions ci-dessus décrites.

est resté intracyclique et par conséquent sans modification de cycle, l'autre, dont le carbonyle initial est devenu extracyclique après raccourcissement du cycle, il semble qu'on puisse affirmer que l'halohydrine se formant dans toute réaction magnésienne à partir d'une halogénocyclanone non substituée est constituée par un mélange des deux diastéréoisomères *cis* et *trans*, mais avec prépondérance constante du *cis*, alors que pour les halogénocyclanones substituées, examinées ci-après, il y a formation exclusive de l'un des deux diastéréoisomères tantôt le *cis*, tantôt le *trans*, suivant l'influence orientatrice du radical substituant.

b) *Halogénocyclanones substituées.* — L'étude de l'action des organomagnésiens sur les halogénocyclanones substituées n'a été effectuée jusqu'ici qu'avec $IMgCH_3$ et seulement sur deux méthylcyclohexanones α chlorées l'une méthylée en 4 et l'autre en 5. Toutefois, les auteurs qui ont abordé cette étude n'ont pas cherché à isoler et à caractériser la ou les chlorhydrines initialement formées, mais seulement les cétones provenant de la transformation spontanée de ces halohydrines au cours de la réaction génératrice.

Mlle Tchoubar et moi, nous avons entrepris cette étude, en 1934, en l'appliquant plus spécialement aux deux méthyl-5 chloro-2 cyclohexanones diastéréoisomères; l'une que, suivant Godchot et Bedos, l'on peut assez facilement préparer à l'état de pureté car elle est cristallisée, alors que l'autre est liquide et renferme toujours un peu de son isomère. Pour chacune de ces deux cétones, nous avons pris soin d'isoler la chlorhydrine formée. Nous constatâmes alors que l'on obtient ainsi deux chlorhydrines essentiellement distinctes, car, comme nous le verrons plus loin, elles se comportent tout différemment au cours de leur déshalogénation magnésienne, l'une d'elle se transposant en méthyl-3 acétyl-1 cyclopentane dans laquelle le carbonyle initialement intracyclique est devenu extracyclique, en même temps que le cycle initial a subi un raccourcissement dû à la migration d'un de ses chaînons; l'autre se transposant presque entièrement en diméthylcyclohexanone par une migration du méthyle, c'est-à-dire dans les deux cas par un mécanisme semi-pinacolique.

Toutefois, nous ne savions pas encore à cette époque, quelle était la structure spatiale des deux chlorhydrines ainsi formées et par conséquent laquelle était la *cis* ou la *trans* et encore moins quelle était la cause de ce comportement si curieusement différent. C'est seulement quelques années plus tard que nous fûmes amenés à montrer que la chlorhydrine *trans* est celle qui par déshalogénation magnésienne et par suite de la migration d'un CH_3 se transforme en méthylacétylcyclopentane avec raccourcissement de cycle, alors que la *cis* est celle qui, dans les mêmes conditions, donne la diméthylcyclohexanone par migration d'un CH_3 et sans modification de cycle. Nous verrons plus loin comment il convient d'interpréter le mécanisme de ces réactions essentiellement différentes : migration d'un CH_3 dans l'une et du CH_3 dans l'autre, toutes deux résultant d'une transposition semi-pinacolique (*).

Quoiqu'il en soit, l'ensemble des faits qui viennent d'être exposés permettent de préciser d'une façon certaine quelle est la structure *cis* ou *trans* des halohydrines des cyclanediols et de conclure que dans la formation de ces halohydrines par des réactions magnésiennes, l'*influence inductrice* qu'exerce le carbone asymétrique porteur de l'halogène sur la réactivité dissymétrique du carbonyle cétonique voisin n'atteint son maximum, c'est-à-dire avec formation exclusive de l'un seulement des deux diastéréoisomères, que lorsque viennent s'y ajouter d'autres influences dissymétriques, comme celles qui résultent de la présence d'un méthyle sur les divers carbones du cycle (*); dans tous les autres cas, il y a formation des deux diastéréoisomères mais avec prépondérance de l'un d'eux.

§ 2. — *Mode de formation des halohydrines par action des hydracides ou de leurs générateurs sur les α-glycols ou sur leurs esters acétiques.*

Le mode de formation des halohydrines par estérification partielle des glycols, qu'on réalise en faisant agir sur ceux-ci les hydracides ou leurs générateurs, est l'un des plus simples que l'on puisse concevoir. A la suite de Wurtz qui, le premier, l'appliqua à l'éthanediol, divers auteurs l'utilisèrent avec succès pour préparer certaines halohydrines surtout en série aliphatique. Dans les autres séries, on a eu plus rarement recours à cette méthode qui, même lorsque l'action de l'hydracide est ménagée, conduit d'emblée aux dihalohydrines, comme dans le seul cas bien étudié en série cyclique, celui de l'hydrobenzoïne. Pour cette méthode, comme pour toutes les autres, le problème qui se pose concerne la nature des isomères que cette

(*) Cette distinction entre *cis* et *trans* ressortait également de l'action de la potasse qui, comme l'avait montré Bartlett transforme à froid les halohydrines *trans* en *cis* époxydes alors qu'elle est sans action sur les *cis* halohydrines.

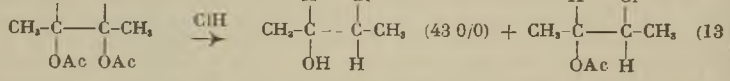
méthode peut créer, isomérie plane et isomérie spatiale. La solution de ce problème est plus ou moins simple suivant la structure des glycols envisagés. C'est ainsi qu'en ce qui concerne la formation des halohydrines des glycols primaires secondaires, il ne peut pas y avoir de diastéréoisomérie mais uniquement isomérie de position R–CHOH–CH_2X ou R–CHX–CH_2OH, celle-ci est donc seule en question pour ces halohydrines. Au contraire, avec les glycols bisecondaires et présentant deux substitutions identiques, il ne saurait se former d'isomères de position mais seulement des diastéréoisomères *cis* et *trans*. Enfin dans le cas des autres glycols, les deux types d'isomérie peuvent se produire simultanément ce qui complique beaucoup leur étude, si bien que notamment dans la série du pentanediol-2.3 certains auteurs (9) semblent y avoir renoncé et ont préféré examiner l'estérification complète conduisant aux dihalohydrines plutôt que l'estérification partielle conduisant aux halohydrines.

Nous examinerons ces divers cas dans chacune des trois séries acyclique d'abord, puis cyclanique et cyclique.

1°. — *Série acyclique.* — Les deux types de glycols les mieux étudiés sont ceux à fonction primaire secondaire, dont quatre représentants ont été examinés, et ceux à fonction bisecondaire parmi lesquels deux seulement ont fixé l'attention des chercheurs, le butanediol-2.3 et le pentanediol-2.3. D'ailleurs, pour ce dernier et pour les raisons que nous venons de dire, on n'a étudié que l'estérification complète dont nous n'avons pas à nous occuper ici, mais dont nous devons signaler qu'au point de vue spatial, celle-ci ne comporte qu'une seule inversion de Walden se produisant probablement au cours de l'estérification de la première des deux fonctions alcool.

a) *Glycols primaires secondaires R–CHOH–CH_2OH.* — L'estérification directe de ces glycols par chauffage avec ClH ou BrH concentrés (*) a été réalisée dans quatre cas pour R = CH_3, C_2H_5, C_3H_7 et C_5H_{11} (10) (11); elle conduit dans tous les cas aux halohydrines R–CHOH–CH_2X. C'est donc la fonction alcool primaire qui est estérifiée la première. Dans chacun de ces quatre cas, on a pu effectuer l'estérification partielle par BrH sur des glycols actifs sans observer de racémisation ou d'inversion, sauf lorsque R est un éthyle le glycol dextrogyre étant alors transformé en bromhydrine lévogyre (12), particularité non encore expliquée.

b) *Glycols bisecondaires.* — Un seul glycol bisecondaire, le butanediol-2.3, a été bien étudié au point de vue de la seule isomérie qu'engendre son estérification chlorhydrique ou bromhydrique, l'isomérie spatiale. Cette estérification a été réalisée, non sur le glycol lui-même, mais sur son ester diacétique (**). C'est ainsi que le *méso*diacétate (*cis*) estérifié par chauffage avec un soluté de ClH concentré (38 0/0) additionné de quelques gouttes de SO_4H_2, conduit, après inversion de Walden, à la thréochlorhydrine (43 0/0), accompagnée d'un peu (13 0/0) de son ester acétique.



Ainsi l'estérification halohydrique directe de l'une des deux fonctions alcool des glycols est accompagnée d'une inversion de Walden. Il n'en est pas de même de l'estérification de la seconde fonction alcool qui s'effectue avec conservation de la structure spatiale de l'halohydrine.

2°. — *Série cyclanique.* — L'estérification halohydrique directe n'a été réalisée jusqu'ici qu'avec un seul cyclanediol, le *trans* cyclopentanediol et elle fournit, avec ClH à chaud, un mélange de *cis* et de *trans* chlorhydrines dans lequel la *trans* prédomine; l'inversion de Walden est donc certaine pour la plus grande partie du diol et peut-être même pour la totalité, mais à condition d'admettre une isomérisation secondaire d'une partie du *trans* en *cis*.

L'estérification chlorhydrique indirecte a été étudiée dans mon laboratoire par Mlle Tchoubar en recourant au chlorure de thionyle qui transforme le *trans* cyclohexanediol en sulfite bien cristallisé; celui-ci, chauffé avec ClH, fournit la *trans* chlorhydrine du cyclohexanediol. Il n'y a donc pas apparemment d'inversion de Walden; mais, on peut supposer, avec Mlle Tchoubar, qu'il y a eu deux réactions successives, chacune avec inversion de Walden; l'une, consistant dans la formation

(*) On ne semble pas avoir étudié l'estérification des α-glycols par IH mais seulement celle des β-glycols.

(**) L'estérification du mésodiacétate par BrH concentré à la température ordinaire conduit à la *dl*-dibromhydrine, c'est-à-dire avec une seule inversion, mais en plusieurs étapes dont on a pu isoler les divers termes, notamment le thréo-chloro-3 butanol formé dans l'avant-dernière étape et que BrH transforme finalement sans inversion en *dl*-dibromhydrine. Il en est probablement de même du diacétate de *dl*-butanediol-2.3 que BrH concentré transforme à froid en méso-dibromhydrine.

d'époxycyclohexane, alors que dans l'autre, il y aurait fixation de ClH sur cet époxyde. Cette hypothèse est rendue très probable par le fait que, dans les mêmes conditions le sulfite de *cis* cyclohexanediol bien cristallisé également ne fournit pas de chlorhydrine ce qui tient sans doute à l'inexistence des *cis* époxydes en série cyclanique.

3°. — *Série cyclique.* — Dans cette série, on semble n'avoir étudié qu'un seul glycol, l'hydrobenzoïne, qui est bisecondaire et dont les deux radicaux substituants sont identiques, ce qui implique qu'il ne se pose ici qu'un unique problème d'isomérie spatiale. L'estérification chlorhydrique directe en solution éthérée et à froid conduit d'emblée au *trans* dichlorure de stilbène (14), c'est-à-dire avec une seule inversion de Walden, sans qu'on puisse isoler la chlorhydrine intermédiaire. L'estérification halohydrique indirecte par les halogénures de phosphore ne paraît avoir donné aucun résultat qui nous intéresse ici, car elle conduit surtout aux dihalogénures de stilbène. L'emploi du chlorure de thionyle, tenté sans succès appréciable par Kitasato (15), a été à nouveau repris dans mon laboratoire par M. Reulos (16), qui, en recourant à la technique élaborée par Mlle Tchoubar, a obtenu le résultat cherché. L'hydrobenzoïne méso (*cis*) donne en effet un sulfite cristallisé que ClH transforme à chaud en une chlorhydrine érythro (*cis*), c'est-à-dire de même structure spatiale et par conséquent sans inversion de Walden apparente, mais probablement par deux inversions successives, l'une dans la transformation du sulfite en époxyde par perte de SO_2, l'autre par addition de ClH à l'époxyde ainsi formé intermédiairement. De même, l'isohydrobenzoïne racémique (*trans*) donne avec $SOCl_2$ un sulfite cristallisé que ClH transforme en chlorhydrine thréo (*trans*), c'est-à-dire également sans inversion apparente, mais probablement par une double inversion.

§ 3. — *Formation des halohydrines par fixation des hydracides sur les époxydes.*

Comme on le sait depuis Wurtz, du moins pour ce qui concerne l'époxyéthane et ClH (*) (17), la fixation des hydracides sur les époxydes peut être réalisée par action directe à froid des hydracides, soit en les faisant passer à l'état gazeux dans l'époxyde employé pur ou dissous dans un solvant, soit en agitant ces époxydes ou leurs solutions, avec une solution aqueuse concentrée contenant soit l'hydracide soit un de ses sels métalliques notamment ceux de magnésium. Depuis quelques années on a montré que l'on peut opérer en solution éthérée et par conséquent en phase homogène en recourant aux éthérates d'halogénure de magnésium (**) (18).

Quel que soit son mode de réalisation, la fixation des hydracides par les époxydes peut, suivant les cas, donner lieu soit à des isoméries planes (sauf pour les époxydes présentant des substitutions symétriques et identiques), soit à des isoméries spatiales (sauf pour les époxydes monosubstitués ou dissymétriquement disubstitués). Tandis que la nature des isoméries planes ainsi réalisées est assez irrégulière et parfois difficile à codifier, il n'en est plus de même en ce qui concerne les isoméries spatiales qui toutes sont définitivement établies et dont l'interprétation est relativement facile car elles résultent toutes d'une inversion de Walden se produisant lors de l'ouverture de l'anneau époxydique si bien que les isomères obtenus sont l'inverse des époxydes, savoir des *trans* halohydrines à partir des époxydes *cis* et des *cis* à partir des époxydes *trans*.

Quant à la nature des isomères de position, elle dépend essentiellement du mode de rupture de l'oxygène époxydique, celle-ci se produisant différemment en série aromatique (rupture du côté du carbone le plus substitué) et en série aliphatique (rupture du côté du carbone le moins substitué). Nous examinerons séparément les cas d'isomérie plane et ceux d'isomérie spatiale, chacun d'eux étant envisagé dans les trois séries, acyclique, cyclanique et cyclique.

1° *Isomérie plane dans la fixation des hydracides sur des époxydes.* — La fixation des hydracides sur les époxydes implique une rupture préalable de l'oxygène époxydique, rupture qui peut se produire sur l'un des deux carbones auxquels cet oxygène est attaché. On pourrait *a priori* supposer que cette rupture doive se produire d'une manière exclusive ou prépondérante du côté du carbone qui est le plus substitué ou qui l'est par les radicaux dont la capacité affinitaire est la plus forte, notamment par les radicaux arylés.

C'est en effet ce que l'on constate en *série cyclique* dans les trois cas formulés ci-après ou c'est du côté de l'aryle, phényle ou anisyle qu'a lieu la rupture de l'anneau époxydique.

(*) La fixation de BrH et de IH sur l'époxy-éthane ne fut réalisée que vingt ans plus tard, par L. Henry.

(**) Bedos a effectué le premier cette réaction mais sans en isoler l'halohydrine.

$$\text{(I)}\quad C_6H_5\text{-}\underset{\llcorner\!\vdots\text{-O-}\lrcorner}{CH\text{——}CH_2} \xrightarrow[X=Br\text{ ou }I]{XH} C_6H_5\text{-}CHX\text{-}CH_2OH \quad (19)$$

$$\text{(II)}\quad \begin{matrix} C_6H_5\text{-}CH\text{——}CH\text{-}C_6H_5 \\ CH_3 \quad \llcorner\!\vdots\text{-O-}\lrcorner \end{matrix} \xrightarrow{+\ IH} C_6H_5\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}I\text{-}CHOH\text{-}C_6H_5 \quad (20)$$

$$\text{(III)}\quad An\text{-}\underset{\llcorner\!\vdots\text{-O-}\lrcorner}{CH\text{——}C(CH_3)_2} \xrightarrow[\text{éthérate de } Br_2Mg]{+\ BrH} AnCHBr\text{-}COH(CH_3)_2 \quad (21)$$

Toutefois, cette rupture peut ne plus avoir lieu du côté du radical aryle quand celui-ci est un phényle qu'on oppose à deux méthyles dont les capacités affinitaires l'emportent sur celles du phényle :

$$\text{(IV)}\quad Ph\text{-}\underset{\llcorner\text{O-}\vdots\lrcorner}{CH\text{——}C(CH_3)_2} \xrightarrow[\text{éthérate de } Br_2Mg]{BrH} Ph\text{-}CHOH\text{-}CBr(CH_3)_2 \quad (21)$$

Ces deux cas (III) et (IV) dont nous retrouverons plus loin un exemple dans l'addition de IOH aux dérivés éthyléniques $Ar\text{-}CH = C(CH_3)_2$ sont une preuve évidente de l'influence exercée par les radicaux substituants d'après leurs capacités affinitaires.

En *série acyclique* et pour les dérivés monosubstitués, c'est sur le carbone non substitué que, contrairement aux monosubstitués cycliques, a lieu la rupture suivie de la fixation de XH :

$$R\text{-}\underset{\llcorner\text{O-}\vdots\text{-}\lrcorner}{CH\text{——}CH_2} \xrightarrow[X=Cl\text{ ou }Br]{XH} R\text{-}CHOH\text{-}CH_2X$$

Cette constatation a été faite surtout pour ClH et pour BrH et pour les radicaux CH_3 (*) (22), C_2H_5 (23), C_3H_7 (24), C_4H_9 (25) et C_5H_{11} (26). On a pu observer en outre que lorsqu'il s'agit d'époxydes actifs (23), le pouvoir rotatoire de la bromhydrine obtenue avec BrH est de même sens que celui de l'époxyde primitif, sauf pour $R = C_2H_5$ (26) ce qui indique dans ce cas une modification spatiale sur laquelle j'ai déjà attiré l'attention (voir deux pages plus haut).

Ainsi, en série acyclique et pour les dérivés monosubstitués, la rupture de l'oxygène pontal se produit du côté du carbone non substitué et l'halogène se fixe sur ce carbone. Tout se passe comme si la liaison de l'oxygène avec ce carbone était plus labile.

Dans le cas des dérivés symétriquement disubstitués par des radicaux différents, l'addition de XH (ClH ou BrH) se fait dans les deux sens du moins dans les deux cas répondant à la formule ci-dessous et pour $R = C_2H_5$ (27) et C_3H_7 (28).

$$CH_3\text{-}CHX\text{-}CHOH\text{-}R \xleftarrow{(a)} \overline{CH_3\text{-}CH\text{-}\underset{(a)}{\vdots}\text{-}O\text{-}\underset{(b)}{\vdots}\text{-}CH}\text{-}R \xrightarrow{(b)} CH_3\text{-}CHOH\text{-}CHX\text{-}R$$

Dans le cas des époxydes dissymétriquement disubstitués, on ne connait qu'un seul exemple, celui de l'oxyde d'isobutylène pour lequel l'addition de ClH s'effectue comme on pouvait s'y attendre, avec rupture du côté du carbone le plus substitué (29) (30).

$$(CH_3)_2\overline{C\text{-}\vdots\text{-}O\text{—}CH_2} \longrightarrow (CH_3)_2CCl\text{-}CH_2OH$$

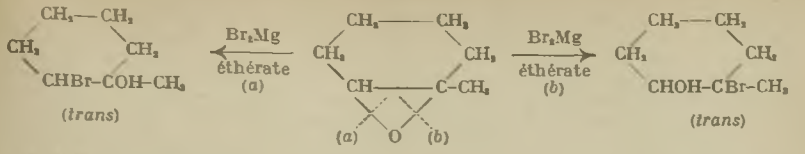
Quant aux époxydes trisubstitués (*) (30), dans le seul cas connu, celui de l'éthyl-3 époxy-4-pentane $CH_3\text{-}\overline{CH\text{-}O\text{-}C}(C_2H_5)_2$, la rupture par addition de ClH se fait du côté du CH_3 avec formation de $CH_3\text{-}CHCl\text{-}C(OH)(C_2H_5)_2$.

En *série cyclanique*, la fixation de BrH, réalisée en faisant agir l'éthérate de Br_2Mg sur le méthyl-1 époxy-1.2 cyclohexane (**) (19) comporte une rupture de l'oxygène époxydique s'effectuant dans les deux sens (*a*) et (*b*), malgré que la fonction époxydique soit comme ci-dessus secondaire-tertiaire.

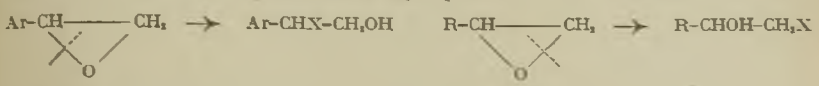
(*) Avec ClH, il y a formation d'un peu de $CH_3\text{-}CHCl\text{-}CH_2OH$.

(*) Parmi les époxydes tétrasubstitués, on ne connaît qu'un cas celui concernant la fixation de ClH sur l'oxyde de tétraméthyléthylène avec formation de chlorhydrine (30).

(**) Les deux bromhydrines isomères ainsi formées sont toutes deux des *trans*.



Ainsi, il semble bien qu'on ne puisse pas établir de règle générale rigoureusement absolue, pour ce qui concerne l'addition de XH aux époxydes trisubstitués ou aux époxydes inégalement bisubstitués; c'est seulement pour les monosubstitués que l'on peut conclure que la rupture de l'oxygène époxydique a lieu du côté du radical substituant lorsque celui-ci est cyclique, alors que cette rupture se produit en sens inverse lorsque ce radical est acyclique.



2° *Isomérie spatiale.* — La nature des isoméries spatiales réalisées au cours des réactions de fixation des hydracides sur les époxydes a pu être précisée dans chacune des trois séries, où l'on constate que toutes ces réactions sont accompagnées d'une inversion de Walden.

En *série cyclanique*, la fixation de XH sur les époxydes conduit dans tous les cas à des halohydrines *trans*, que ce soit pour les époxydes non substitués (*) (19), ou pour les monosubstitués comme dans l'exemple relaté ci-dessus où nous avons vu que les deux isomères formés (*a*) et (*b*) sont exclusivement des dérivés *trans*, puisque par déshalogénation potassique ils régénèrent l'époxyde dont on est parti et que, par déshalogénation magnésienne, ils sont transformés l'un (*a*) en acétylcyclopentane, l'autre (*b*) en méthylcyclopentylformaldéhyde, c'est-à-dire l'un et l'autre avec raccourcissement de cycle. On peut conclure que pour les époxydes cyclaniques la rupture de l'oxygène époxydique, précédant l'addition de XH, est accompagnée d'une inversion de Walden conduisant aux halohydrines *trans*; dès lors on conçoit aisément qu'on ne puisse pas dans cette série obtenir par cette méthode les halohydrines cyclaniques *cis*, puisqu'il n'existe pas de *trans* époxycyclanes.

En *série cyclique*, la fixation des hydracides sur les époxydes symétriques du type hydrobenzoïnique s'effectue de même avec inversion de Walden, notamment dans le cas de l'oxyde de stilbène qui, comme on le sait est un dérivé *cis* et qu'on a pu transformer par ClH, aussi bien que par BrH et IH, en les *trans* halohydrines correspondantes. La même addition de ces trois hydracides à l'époxyde *trans* conduit aux trois *cis* halohydrines (33).

Il en est de même également en *série acyclique* où les auteurs américains ont étudié non seulement l'action de ClH et de BrH sur deux époxydes en C_4, les *cis* et *trans* époxy-2.3 butane, mais aussi l'action de BrH sur un époxyde en C_5, le *trans* époxy-2.3 pentane. Dans le premier cas (série en C_4), on constate (**) (34) d'une part que le *méso* époxy-2.3 butane (*cis*) est transformé par ClH et par BrH en les *thréo* halohydrines correspondantes (*trans*); d'autre part, que le *d.l*-époxy-2.3 butane (*trans*) additionne ClH et BrH avec formation d'*érythro* halohydrines (*cis*). Dans le second cas, on constate, comme on l'a rapporté ci-dessus, que le *trans* époxy-2.3 pentane est transformé par BrH exclusivement en d.l *érythro* bromo-3 pentanol-2 (35).

En définitive, les faits ci-dessus permettent de conclure que dans les trois séries, acyclique, cyclique et cyclanique, la formation des diastéréoisomères par addition de XH aux époxydes comporte une inversion de Walden d'où formation des halohydrines *trans* à partir des époxydes *cis* appartenant à ces trois séries, et formation des halohydrines *cis* à partir des époxydes *trans*, dans les deux séries où les époxydes peuvent exister, c'est-à-dire en série acyclique et cyclique.

§ 4. — *Formation des halohydrines par fixation des acides hypohalogéneux sur les composés éthyléniques.*

L'étude de la fixation des acides hypohalogéneux XOH sur les liaisons éthyléniques pose les deux même problèmes que nous avons déjà envisagés pour les

(*) L'époxycyclohexane soumis à l'action des éthérates de Br_2Mg et de I_2Mg fournit après décomposition par l'eau les deux *trans* halohydrines correspondantes (19).

(**) L'acide acétique transforme également le *trans* époxybutane en érythro monoacétate du butanediol-2.3.

autres modes de formation des halohydrines et qui sont, l'un et l'autre, d'une grande importance théorique. L'un est un problème d'isomérie plane (isomérie de position) et ne s'applique qu'aux carbures à liaison éthylénique dissymétriquement ou inégalement substitués; il concerne les positions planes respectivement prises par l'halogène et par l'hydroxyle en se fixant sur les deux atomes de carbone de la liaison éthylénique, ces positions étant principalement en rapport avec la nature ou le nombre des radicaux substituants. L'autre problème, qui comporte uniquement une question d'isomérie spatiale, ne s'applique qu'aux carbures éthyléniques polysubstitués, à l'exclusion des tétrasubstitués dont les radicaux substituants sont identiques; cette isomérie (diastéréoisomérie) résulte de la disposition spatiale dans laquelle sont placés l'halogène et l'hydroxyle dans chacune des deux positions planes, que, comme nous venons de le voir, ceux-ci sont susceptibles d'occuper; une telle disposition spatiale semble être exclusivement en rapport avec la configuration stérique *cis* ou *trans* du composé éthylénique générateur.

J'examinerai successivement ces deux types d'isomérie en commençant par l'isomérie spatiale qui semble être la plus simple, en même temps qu'elle est la plus facile à exposer.

Toutefois, avant d'aborder la nature des isoméries ainsi réalisées, je crois utile de rappeler les principales méthodes employées pour réaliser la fixation des acides hypohalogéneux sur les composés éthyléniques. Pour l'acide hypochloreux et l'acide hypobromeux, on a généralement recours soit aux hypochlorites ou aux hypobromites alcalins en présence d'acides faibles ou dilués, soit à l'action du chlore et du brome en présence d'eau, soit encore aux composés organiques générateurs de XOH : amides chlorés ou bromés tels que la chlorurée (36), le bromoacétamide (37), ou même les esters hypochloreux (hypochlorite d'éthyle (38), de butyle tertiaire (39). Quant à l'acide hypoiodeux on utilise uniquement la réaction de Lippmann mise au point par Bougault (40) et consistant dans l'action de l'iode et de l'oxyde jaune de mercure en milieu éthéro aqueux.

1° *Isomérie spatiale dans la fixation des acides hypohalogéneux sur les dérivés éthyléniques.* — L'isomérie spatiale que l'on observe dans le cas des halohydrines résultant de la fixation des acides hypohalogéneux XOH sur les dérivés éthyléniques, constitue un exemple typique de diastéréoisomérie. Elle ne concerne que les dérivés éthyléniques pour lesquels l'addition de XOH comporte la création de deux carbones asymétriques. Elle s'applique donc à tous les composés éthyléniques, sauf, d'une part, aux monosubstitués R–CH = CH_2 et, de l'autre, aux di- ou aux tétrasubstitués présentant des substitutions qui, comme dans les exemples suivants, sont identiques deux à deux et qui par conséquent ne comportent pas l'existence des deux carbones asymétriques qu'exige la diastéréoisomérie.

$$(RR)C{=}CH_2,\ (RR)C{=}C(RR) \text{ et } (RR)C{=}C\ (R'R')$$

Pour étudier cette isomérie spatiale sans que celle-ci soit compliquée par des questions d'isomérie plane, il est préférable de recourir aux cas où la fixation de XOH sur les dérivés éthyléniques ne comporte pas de problème d'isomérie plane, c'est-à-dire pour les dérivés di- et tétrasubstitués dans lesquels les radicaux substituants sont identiques :

$$|\ R{-}CH{=}CH{-}R \text{ ou } (RR')C{=}C(RR')\ |$$

mais en exceptant les tétrasubstitués (RR)C = C(RR) pour lesquels il n'y a pas de diastereoisomérie en ce qui concerne les halohydrines qui en dérivent.

Série acyclique. — Jusqu'ici le seul cas qui ait été parfaitement approfondi est celui du *cis* et du *trans* butène 2.3 étudié par Lucas et Gould (1941) (*loc. cit.*), qui par addition de ClOH et de BrOH sont respectivement transformés en les halohydrines *trans* et *cis*. Ainsi le *trans* butène donne avec ClOH (Lucas et Gould) exclusivement la chlorhydrine *érythro* et le *cis* butène, aussi bien avec ClOH (Lucas et Gould) qu'avec BrOH (Winstein et Lucas, 1939), fournit les thréohalohydrines correspondantes. On peut donc conclure que la structure spatiale des halohydrines obtenues par fixation de XOH sur les carbures éthyléniques symétriquement disubstitués dépend de la structure initiale de ces carbures, les *cis* conduisant aux halohydrines *thréo* (*trans*) et les *trans* aux halohydrines *érythro* (*cis*).

Série cyclanique. — Dans cette série, les cyclènes connus qui possèdent tous la configuration *cis* (41) fixent les acides hypohalogéneux XOH avec formation des halohydrines *trans*, le plus souvent d'une manière exclusive, mais parfois aussi avec formation d'une petite quantité d'isomère *cis* celui-ci résultant d'une épimérisation avec passage du *trans* au *cis*, au cours de la réaction. Ainsi comme en série

acyclique, la fixation de XOH sur les cyclènes s'effectue avec transformation des dérivés qui ont la structure *cis* en halohydrines *trans*.

La démonstration des structures *trans* est fournie par diverses réactions de déshalogénation qui toutes sont décisives et permettent de les différencier des structures *cis*. Parmi les plus probantes nous signalerons, comme nous l'avons déjà fait, d'une part, l'action de la potasse qui, à froid, transforme les halohydrines *trans* en époxydes alors que les *cis* restent inaltérées, d'autre part, les réactions de déshalogénation magnésienne ou argentique, qui seront examinées dans la deuxième partie de cette conférence et qui transforment les *trans* en acidylcyclopentanes avec raccourcissement de cycle, alors que les *cis* sont transformées en cyclanones substituées sans changement de cycle. Le comportement différent des cyclènes substitués et non substitués vis-à-vis des acides XOH nous oblige à les examiner séparément.

a) *Cyclènes non substitués sur la double liaison.* — Le cyclopentène, le cyclohexène, le méthyl-4 cyclohexène-1.2 et le cycloheptène fixent ClOH en donnant les chlorhydrines *trans*, parfois d'une manière exclusive dans le cas du cycloheptène (42), mais parfois aussi avec formation secondaire d'une certaine quantité de chlorhydrines *cis*, dans le cas du cyclopentène (43) et du cyclohexène (44); ces isomères *cis* résultent sans doute d'une épimérisation des *trans* chlorhydrines au cours de la réaction génératrice. Dans le cas du méthyl-1 cyclohexène-3.4, on a pu, par fixation de ClOH sur un carbure actif (dextrogyre), obtenir les quatre diastéréoisomères prévus pour toute molécule renfermant trois carbones asymétriques (45). Il ne semble pas qu'on ait pu déterminer les proportions respectives de ces quatre chlorhydrines isomères si bien qu'il n'est pas possible de savoir s'il y a prédominance des *trans*. C'est seulement dans l'action de IOH sur le méthyl-1 cyclohexène-3.4 inactif qu'on a pu obtenir une iodhydrine dont la structure *trans* est prouvée, soit par sa transformation en époxyde *cis* dont l'hydratation conduit au diol *trans* (46), soit par sa déshalogénation argentique qui fournit, par transposition du type hydrobenzoïnique et avec raccourcissement du cycle, le méthyl-3 cyclopentylformaldéhyde (47) (48).

b) *Cyclènes monosubstitués sur la double liaison.* — Avec les cyclènes α monosubstitués, dont nous verrons plus loin qu'en structure plane l'addition de XOH sur ces carbures se fait avec fixation de X en β et de OH en α, on constate qu'en ce qui concerne la structure spatiale et aussi bien en série cyclopentanique que cyclohexanique, il se forme exclusivement les halohydrines *trans*. Tandis que dans la série cyclopentanique, on n'a étudié que la fixation de ClOH sur l'α-méthylcyclopentène, en série cyclohexanique, on a examiné de nombreux carbures soit pour la fixation de ClOH ($R = CH_3$, nC_3H_7), soit surtout pour la fixation de IOH($R = CH_3$, nC_3H_7, C_6H_5–CH_2 et C_6H_5). Toutes ces halohydrines sont des *trans*, car leur déshalogénation potassique conduit à des époxydes, c'est-à-dire à des dérivés *cis*, qui, pour la plupart, ont été transformés par hydratation en glycols *trans*.

Quant à leur déshalogénation magnésienne ou argentique, elle n'apporte pas, dans la plupart des cas, de preuves en faveur de l'une ou l'autre des deux positions spatiales possibles. C'est uniquement dans le cas où $R = CH_3$ et seulement pour l'homologue paraméthylé du cyclohexène, que la déshalogénation magnésienne de la chlorhydrine (49) s'accomplit avec raccourcissement de cycle prouvant qu'on a affaire à un isomère *trans* (formation de méthyl-3 acétyl-1 cyclopentane). Dans la plupart des autres cas où l'on a eu recours à la déshalogénation argentique des iodhydrines, le raccourcissement de cycle ne se produit pas ($R = C_6H_5$, C_6H_5–CH_2) ou seulement en quantité très faible ($R = CH_3$) et il se forme les cétones transposées par migration de R, d'où l'on pourrait conclure qu'il s'agit d'un isomère *cis*. Or, cette conclusion n'est pas fondée car cette formation tient sans doute à ce que la déshalogénation conduit principalement à l'époxyde et que celui-ci s'isomérise par l'acide nitrique libéré dans la réaction, en une cétone transposée. Cette obtention principale d'époxyde est la preuve que les iodhydrines envisagées sont des *trans* (50).

Ajoutons enfin que dans certains cas ($R = nC_3H_7$), la déshalogénation magnésienne ou argentique n'a pas été étudiée, mais uniquement la déshalogénation potassique en époxyde (51).

Série cyclique. — En série cyclique, le problème de l'isomérie stérique ne se pose que pour le cas où il y a deux carbones asymétriques, c'est-à-dire pour la fixation de XOH sur les dérivés Ar–CH = CH–R, Ar–CH = CH – Ar et Ar–CH = CH–Ar', ainsi que pour les dérivés trisubstitués. Il ne semble pas que, pour l'un quelconque de ces cas, on se soit précocupé jusqu'à présent de la structure spatiale des halohydrines ainsi obtenues. La seule question que l'on se soit posée et qui sera traitée plus loin, est celle de la position relative qu'occupent l'hydroxyle et l'halogène en structure plane.

(*) Il est probable que dans cette iodhydrine l'iode est placé en 4; mais, qu'il soit placé en 3 ou en 4, il s'agit, dans les deux cas, d'une iodhydrine *trans*.

Au surplus, il n'existe pas de moyen sûr pour distinguer dans cette série les diastéréoisomères *cis* des *trans*.

2° *Isomérie de position dans la fixation des acides hypohalogéneux XOH sur les carbures éthyléniques.* — La question du mode de fixation plane des acides hypohalogéneux sur les carbures éthyléniques ne se pose que pour ceux de ces carbures dont la structure est dissymétrique : monosubstitués $R–CH = CH_2$, disubstitués $(RR)C = CH_2$, trisubstitués $(RR)C = CHR$, ou encore ceux dont la structure est symétrique mais dont les radicaux substituants sont différents : disubstitués $R–CH = CH–R'$ (*) et tétrasubstitués $(RR)C = C(R'R')$ $(RR)C = C(RR')$ ou plus généralement $(RR')C = C(R''R''')$.

Depuis longtemps déjà, cette question a préoccupé les chimistes. Dès 1888, A. Michaël, se fondant sur ses observations et celles de ses précédesseurs, Boutleroff, Henry (52), avait formulé une règle suivant laquelle l'hydroxyle aurait tendance à se fixer sur le carbone le plus substitué. Quelques années plus tard, généralisant les données jusque là acquises, il formulait une règle qu'il appelait « principe de partage » des composés binaires (eau, hydracides, acides hypohalogéneux) et qui concernait l'affinité des atomes de carbone qui sont en jeu dans la réaction. Cette règle était formulée à peu près comme il suit : « Dans une molécule quelconque, toute substitution d'un radical à l'un des hydrogènes d'un atome de carbone produit une modification d'énergie non seulement sur ce carbone, mais aussi sur les carbones voisins; cette modification peut varier dans les deux sens (positif ou négatif) suivant que le radical ainsi introduit est lui-même positif ou négatif, par rapport à l'hydrogène qu'il remplace. C'est ainsi que d'une façon générale, l'introduction d'un radical négatif diminue l'affinité du carbone sur lequel il se fixe et augmente l'affinité du carbone voisin. Quant à l'introduction d'un radical positif, elle produit un effet inverse. »

Cette idée fut reprise plus tard par Werner sous le nom de principe de l'affinité variable. D'après Werner, les diverses substitutions effectuées sur un atome de carbone par des radicaux fortement négatifs comme le phényle diminuent si considérablement l'affinité de cet atome qu'elle devient nulle dans des composés comme le triphénylméthyle.

Dans le problème examiné ici, celui de la fixation des acides hypohalogéneux sur les composés éthyléniques, on conçoit que dans un composé comme le styrolène, le caractère fortement négatif du radical phényle tende à accroître le caractère positif du carbone α et le caractère négatif du carbone β si bien qu'on peut admettre que dans sa forme activée ce carbure doit être formulé $\overset{-}{C_6H_5}–\overset{+}{C}H = \overset{-}{C}H_2$. Il en résulte que dans l'action des hydracides $\overset{-}{X}\overset{+}{H}$ ou des acides hypohalogéneux $\overset{+}{X}\overset{-}{OH}$, les produits d'addition doivent avoir les structures planes suivantes : dans le cas de XH, $C_6H_5 – CHX – CH_2$ et non $C_6H_5 – CH_2 – CH_2X$; dans le cas de XOH, $C_6H_5–CHOH–CH_2X$ et non $C_6H_5–CHX–CH_2OH$. Comme nous le verrons plus loin l'expérience confirme ce mécanisme d'addition pour tous les composés éthyléniques monosubstitués cycliques, $Ar–CH = CH_2$. Il en résulte que dans l'addition des acides hypohalogéneux sur les composés $Ar–CH = CH_2$, l'hydroxyle se fixe toujours sur le carbone voisin du radical aromatique, tandis que l'halogène se place sur le carbone qui est le plus éloigné de ce radical. Cette règle qui, aussi bien pour ClOH que pour BrOH et IOH, se vérifie dans tous les cas, s'applique *a fortiori* aux composés disubstitués $(Ar)_2C = CH_2$, $Ar(R)C = CH_2$ et $(Ar)_2C=CH–R$. Elle ne présente cependant pas pour les autres séries un caractère absolument général. En série acyclique notamment, elle comporte un certain nombre d'exceptions pour quelques composés éthyléniques monosubstitués. On constate en effet que l'un d'eux, celui dans lequel le radical substitué est un méthyle, c'est-à-dire le moins positif (et par conséquent le plus négatif des radicaux aliphatiques). La fixation de ClOH a lieu dans les deux sens, avec prépondérance cependant de la chlorhydrine normalement attendue, celle dans laquelle l'halogène se fixe sur le carbone β.

$$\overset{-}{C}H_3–\overset{+}{C}H=\overset{-}{C}H_2 \xrightarrow{\overset{+}{Cl}\overset{-}{OH}} CH_3–CHOH–CH_2Cl$$

La fixation inverse dite « anormale » pourrait être formulée comme il suit :

$$\overset{+}{C}H_3–\overset{-}{C}H=\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{\overset{+}{Cl}\overset{-}{OH}} CH_3–HHCl–CH_2OH$$

(*) Lorsque l'un des deux radicaux R et R' est un éthylénique, un nouveau problème se pose qui a été étudié surtout en série aromatique, par M. Deux, à savoir sur laquelle des deux liaissns éthyléniques vient se fixer en premier XOH.

Elle est attribuée par certains auteurs, notamment par A. Michaël (53), au caractère oxydant de l'acide hypochloreux et rentrerait dans la catégorie des faits de fixation anormale de XH sur les dérivés éthyléniques en présence de peroxydes. On sait en effet depuis Kharasch (54) que sous l'influence des peroxydes ou de l'oxygène les composés éthyléniques fixent anormalement les hydracides et les acides hypohalogéneux, c'est-à-dire que les composés éthyléniques $R-\overset{+}{C}H=\overset{-}{C}H_2$ ne fonctionnent plus comme $R-\overset{+}{C}H=\overset{-}{C}H_2$ mais comme $R-\overset{-}{C}H=\overset{+}{C}H_2$ ce qui tient sans doute à une fixation temporaire d'oxygène sur le carbone β qui donnerait à celui-ci un caractère positif et au carbone α un caractère négatif.

Quoi qu'il en soit de ces diverses considérations, il est nécessaire d'exposer maintenant l'ensemble des faits connus en envisageant successivement ce qui concerne chacune des trois séries que j'examinerai dans l'ordre qui sera jugé le plus convenable. C'est seulement après cet exposé que nous pourrons envisager les conclusions que l'on peut en tirer.

1° *Série cyclique.* — En série cyclique, le sens suivant lequel s'effectue l'addition des acides hypohalogéneux sur la liaison éthylénique semble dépendre essentiellement de la nature et du nombre des radicaux substituants fixés sur les deux carbones de cette liaison. Toutefois, les composés éthyléniques triarylés et les tétrasubstitués mono- ou polyarylés n'ont pas été étudiés jusqu'ici à ce point de vue. Nous n'examinerons donc que les dérivés monosubstitués $Ar-CH=CH_2$ qui sont d'ailleurs peu nombreux, puis les composés disubstitués symétriques et dissymétriques et enfin les composés trisubstitués comprenant un ou deux aryles.

Dérivés monosubstitués $Ar-CH=CH_2$. — Les dérivés éthyléniques de ce type sont peu connus et l'on n'a guère étudié la fixation des acides hypohalogéneux que sur trois d'entre eux dans lesquels Ar est un phényle (styrolène), un anisyle et un α-naphtyle. Dans ces 3 cas on a fixé IOH avec formation des iodhydrines $Ar-CHOH-CH_2I$ qui, par NO_2Ag, conduisent aux aldéhydes $Ar-CH_2-CHO$ avec migration de l'aryle. Leur constitution n'a été établie que pour $Ar=C_6H_5$; dans ce cas on constate en effet que, par action de la triméthylamine, il y a formation d'une choline $C_6H_5-CHOH-CH_2N(CH_3)_3$ qui est différente de celle obtenue en traitant de la même façon l'iodhydrine isomère, $C_6H_5-CHI-CH_2OH$, dont la constitution a été établie synthétiquement en hydrogénant par Na et l'alcool absolu l'aminoester $C_6H_5-CH(CO_2C_2H_5)N(CH_3)_2$; puis, en préparant l'iodométhylate de la base tertiaire ainsi obtenue.

On a également réalisé la fixation de ClOH sur le styrolène avec formation de la chlorhydrine $C_6H_5-CHOH-CH_2Cl$ dont la constitution est démontrée à la fois par son oxydation chromique en chloracétophénone et par sa synthèse consistant à faire agir $BrMgC_6H_5$ sur $CHO-CH_2Cl$. Il est donc bien établi que dans l'action des acides hypohalogéneux sur les arylléthylènes $Ar-CH=CH_2$, l'hydroxyle se fixe sur le carbone α au voisinage de l'aryle, et l'halogène sur le carbone β.

b) *Dérivés disubstitués dissymétriques : Aryl-1 alcoyl-1 éthylènes et diaryl-1.1 éthylènes.* — Contrairement à la fixation de IOH qui a été étudiée sur un grand nombre de composés éthyléniques $Ar(CH_3)CH=CH_2$, la fixation de ClOH et de BrOH n'a guère été appliquée que dans le cas du phényl-2 propène-1 qui fournit ainsi les halohydrines $C_6H_5(CH_3)C(OH)-CH_2X$; la structure de celles-ci a été démontrée à la fois par leur synthèse (action de $BrMgCH_3$ sur le chloro- ou la bromacétophénone) et par la déshalogénation magnésienne notamment pour la chlorhydrine $C_6H_5(CH_3)COH-CH_2Cl$ qui fournit la phénylacétone, alors que la même déshalogénation appliquée à la chlorhydrine isomère $C_6H_5(CH_3)CCl-CH_2OH$ devrait conduire à l'époxyde correspondant ou à un produit d'isomérisation, l'aldéhyde hydratropique.

Quant aux nombreuses iodhydrines (55) obtenues par fixation de IOH sur les aryl-2 propène-1 et sur les diaryl-1.1 éthylènes, elles répondent toutes aux formules générales $Ar(CH_3)COH-CH_2I$ et $(Ar)_2COH-CH_2I$ dont la structure est démontrée par leur déshalogénation mercurielle ou argentique; cette réaction fournit en effet les cétones $Ar.CH_2-CO-CH_3$ ou $Ar-CH_2-CO-Ar$ dont la formation est très probante puisque les iodhydrines isomères conduiraient, comme ci-dessus, aux aldéhydes du type hydratropique $Ar(CH_3)CH-CHO$ ou diphénylacétique $(Ar)_2CH-CHO$. Ainsi dans la fixation des acides hypohalogéneux et surtout de l'acide hypoiodeux sur les aryl-2 propène-1 et sur les diaryl-1.1 éthylènes, l'hydroxyle se fixe sur le carbone le plus substitué c'est-à-dire le plus positif et l'halogène sur le carbone non substitué dont le caractère négatif est très marqué.

c) *Dérivés symétriquement disubstitués : aryl-1 alcoyl-2 éthylènes.* — L'étude de la fixation des acides hypohalogéneux sur les dérivés symétriquement disubstitués n'a été jusqu'ici systématiquement entreprise qu'avec les arylalcoyl-2 éthylènes $Ar-CH=CH-R$ et presque exclusivement en ce qui concerne l'addition de l'acide hypoiodeux. Ce n'est que dans le cas du phénylpropylène et de quelques produits naturels tels que l'anéthol et l'isosafrol que l'on a pu fixer les acides hypobromeux

et hypoiodeux en faisant agir sur ses composés le brome ou l'iode (56) en présence d'eau. Toutefois, la constitution des bromhydrines ainsi préparées n'a pas été sûrement établie alors qu'elle l'a été pour les iodhydrines.

On a également réussi par la chlorurée à fixer l'acide hypochloreux sur le phénylbutadiène et on a constaté que cette fixation se produit sur la liaison éthylénique voisine du phényle avec formation d'une chlorhydrine, que la déshalogénation magnésienne transforme en aldéhyde C_6H_5–C(CHO) = CH CH_3, mais sans qu'on ait pu préciser si le chlore s'est fixé en α ou en β par rapport au phényle.

Beaucoup plus fructueuse et probante a été l'étude des iodhydrines obtenues à partir des arylalcoyléthylènes symétriques; ces iodhydrines répondent à la formule Ar–CHOH–CHI–R qui est démontrée par la transformation de la plupart d'entre elles, dans leur déshalogénation argentique, en aldéhydes hydratropiques (57), alors que la même déshalogénation appliquée aux iodhydrines isomères Ar–CHI–CHOH–R conduit aux cétones Ar–CH_2–CO–R.

Ainsi, dans la fixation de IOH sur les arylalcoyléthylènes symétriques $Ar–\overset{+}{C}H = \overset{-}{C}H–CH_3$ dont les deux atomes de carbone de la double liaison ont une polarité nettement orientée par les radicaux Ar négatif, et CH_3 positif, l'halogène se fixe toujours sur le carbone négatif voisin du radical R.

Il resterait encore à examiner dans ce groupe la fixation des acides hypohalogéneux sur les diaryléthylènes symétriques appartenant à la série cyclique, notamment sur le stilbène. Or, il a été jusqu'ici impossible de fixer sur ce dernier, aucun des acides hypohalogéneux (*). Peut-être parviendra-t-on à réaliser cette fixation sur ceux de ces composés dont les aryles sont de négativité très différente Ar–CH = CH–Ar' et peut-être aurait-on ainsi un moyen pour comparer la négativité relative des radicaux aromatiques.

d) *Dérivés trisubstitués* : *Aryldialcoyléthylènes et diarylalcoyléthylènes.* Le comportement des acides hypohalogéneux vis-à-vis des carbures aromatiques trisubstitués peut être très différent suivant la nature et la position des radicaux substituants. Comme nous l'avons déjà indiqué, les triaryléthylènes n'ont pas été examinés à ce point de vue, mais il est certain que l'hydroxyle doit se fixer sur le carbone le plus substitué. Les autres dérivés trisubstitués, qui ont été étudiés, surtout au point de vue de la fixation de IOH, peuvent être partagés à cet égard en deux groupes :

Un premier groupe comprend les dérivés qui, d'une façon certaine, fixent l'halogène sur le carbone le moins substitué, ce sont les diaryl-1.1 alcoyl-2 éthylènes $(Ar)_2C$ = CH–R (58) et les diaryl-1.2 alcoyl-1 éthylènes Ar(R)C–CH–Ar dont un seul représentant, l'α-méthylstilbène, a été soumis à l'action de IOH; l'iode de celui-ci se fixe sur le carbone secondaire et OH sur le carbone tertiaire comme le prouve la déshalogénation argentique de l'iodhydrine formée en diphénylacétone, alors qu'avec l'iodhydrine isomère où l'iode est fixé sur le carbone tertiaire la même déshalogénation conduit au diphénylméthylacétaldéhyde (59).

Un deuxième groupe comprend les aryldialcoyléthylènes Ar–CH = C(RR) vis-à-vis desquels l'acide hypoiodeux, seul étudié jusqu'ici, se comporte différemment suivant la nature du radical Ar, d'une part, et des radicaux RR', de l'autre. En effet, on conçoit que si la capacité affinitaire de l'aryle l'emporte sur celle des radicaux ou encore en s'exprimant suivant les autres terminologies si l'influence positive (A. Michaël) ou le pouvoir résonateur exercés par le radical aryle fortement négatif sur l'atome de carbone monosubstitué, l'emporte sur l'influence exercée sur l'autre atome de carbone par les deux radicaux R et R' plus ou moins fortement positifs, il est évident que, dans ces conditions, la polarité des aryldialcoyléthylènes devra se formuler comme ci-dessous. Il en résulte que dans l'addition de IOH, la fixation de l'iode aura lieu sur le carbone bisubstitué :

$$\overset{-}{Ar}–\overset{+}{C}H=\overset{++}{C}(RR)$$

c'est ce qui se passe lorsque Ar est un anisyle, alors que R et R' sont des radicaux quelconques.

$$\overset{+}{An}–\overset{-}{C}H=C(RR') \xrightarrow{+\overset{+-}{IOH}} An–CHOH–CI(RR')$$

C'est ce que l'on observe également lorsque Ar est un phényle mais à condition que R et R' soient des radicaux autres que des méthyles ou même lorsque l'un de ces radicaux est un méthyle et que l'autre est un benzyle.

(*) Les halohydrines ont toutefois été obtenues, soit en fixant XH sur les deux époxystilbène, soit, pour les chlorhydrines, en faisant agir ClH sur les sulfites d'hydrobenzoïne.

$$C_6H_5-CH=C(CH_3)CH_2-C_6H_5 \xrightarrow{+\overset{+}{I}\overset{-}{O}H} C_6H_5-CHOH-CI(CH_3)CH_2-C_6H_5$$

Si, au contraire, le radical Ar étant un phényle les deux radicaux R et R' sont des méthyles, la capacité affinitaire, c'est-à-dire le caractère négatif des radicaux R et R' associés, l'emporte sur la capacité affinitaire du phényle et l'addition de IOH s'effectue en sens inverse :

$$C_6H_5-\overset{-}{C}H=\overset{+}{C}(CH_3)_2 \xrightarrow{+\,IOH} C_6H_5-CHI-COH(RR')$$

On conçoit enfin que si la polarité respective des radicaux substituants n'est pas nettement différente, il puisse exister simultanément les deux formes.

C'est ce qui se passe dans le cas du méta-anisyldiméthylglycol où les influences respectives du *m*-anisyle d'une part et des radicaux méthyle, de l'autre, paraissent s'équilibrer, si bien que les deux formes sont présentes simultanément :

$$m.CH_3OC_6H_4-\overset{+}{C}H=\overset{-}{C}(CH_3)_2 \qquad m.CH_3O-C_6H_4-\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}(CH_3)_2$$

Quant à la preuve de la position de l'iode et de l'hydroxyle dans ces iodhydrines (60), elle est fournie par leur déshalogénation argentique qui conduit, dans le premier cas, à des aldéhydes trisubstitués (transposition semihydrobenzoïnique avec migration de Ar) :

$$Ar-CHOH-CI(RR') \xrightarrow{-\,IH} CHO-CAr(RR')$$

et, dans l'autre cas, à des arylacétones monosubstituées (transposition semi-pinacolique avec migration de R ou de R').

$$C_6H_5-CHI-C(OH)RR' \xrightarrow{-\,IH} C_6H_5(R')CH-CO-R$$

Ainsi, avec les aryldialcoyléthylènes Ar–CH = C(RR'), la fixation de IOH peut avoir lieu dans les deux sens, l'iode se fixant loin du radical Ar lorsque la capacité affinitaire de ce dernier l'emporte sur celle des deux radicaux R et R', alors que dans le cas contraire la fixation a lieu en sens inverse. Cette fixation semble donc dépendre essentiellement de la nature des radicaux substituants.

Michaël considère comme normale toute réaction d'addition de $\overset{+}{X}\overset{-}{O}H$ aux composés éthyléniques dans laquelle le produit obtenu se forme par fixation de l'hydroxyle sur le carbone le plus positif de la liaison non saturée, Toutefois, c'est ce caractère normal, positif ou négatif, qu'il convient d'établir d'une manière aussi peu arbitraire que possible. Cette polarité sera considérée comme normale lorsqu'elle sera influencée régulièrement par le caractère relativement plus ou moins négatif des radicaux substituants. Ce caractère est nettement tranché pour des radicaux très différents comme l'aryle fortement négatif et l'isopropyle fortement positif.

$$\overset{-}{Ar}-\overset{+}{C}H=\overset{-}{C}H_2 \qquad iC_3H_7-\overset{-}{C}H=\overset{+}{C}H_2$$

Mais pour les radicaux qui se rangent entre les deux extrêmes ci-dessus, et que nous examinerons plus loin, notamment pour l'éthyle et même pour le méthyle, le caractère relativement négatif ou positif peut être moins marqué. Dans le cas du méthyle notamment, on conçoit que la forme polaire normale soit accompagnée de la forme polaire anormale comme nous avons vu ci-dessus qu'elle l'est pour le *m*-anisyldiméthyléthylène.

$$\overset{-}{C}H_3-\overset{+}{C}H=\overset{-}{C}H_2 \qquad \overset{+}{C}H_3-\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}H_2$$

Forme normale — Forme anormale (*)

Il en résulterait que le produit d'addition de l'acide hypochloreux $\overset{+}{Cl}\overset{-}{O}H$ pourrait être mixte et constitué par un mélange des deux α-chloropropanols, l'un le chloro-1

(*) Il est possible que pour l'addition de XOH aux carbures éthyléniques, il puisse y avoir influence perturbatrice exercée par l'oxygène et les peroxydes (effet oxygène et peroxyde de Kharasch, 1933); ceux-ci se combinant au CH_2 négatif changeraient la polarité du carbone qui deviendrait positif RCH = CH_2–O– forme anormale d'où formation de R–CHX–CH_2OH.

propanol-2 pouvant être considéré suivant l'expression de Michaël, comme le produit normal, l'autre, le chloro-2 propanol-1, le produit anormal (*).

CH_3–CHOH–CH_2Cl	CH_3–CHCl–CH_2OH
Chloro-1 propanol-2	Chloro-2 propanol-1
(produit normal)	(produit anormal)

On conçoit d'autre part, qu'avec $\overset{+}{Br}O\overset{-}{H}$ dont la polarité est plus marquée, la vitesse de réaction puisse intervenir et que cette vitesse soit plus grande pour la forme normale d'où formation exclusive du produit normal, le bromo-1 propanol-2.

Ainsi le facteur qui semble intervenir fondamentalement pour déterminer l'ordre suivant lequel se fixent en structure plane les deux constituants $\overset{+}{X}$ et $\overset{-}{O}H$ des acides hypohalogéneux lorsque ceux-ci s'additionnent aux dérivés éthyléniques, c'est avant tout la polarité relative des deux atomes de carbone de la liaison éthylénique, polarité qui est elle-même influencée par la nature et le nombre des radicaux substituants suivant que ceux-ci présentent un caractère fortement positif ou négatif.

Peut-être d'autres facteurs sont-ils pour une certaine part susceptibles d'intervenir soit par exemple la vitesse de réaction qui permettrait à l'un des acides hypohalogéneux de se fixer plus rapidement que les autres sur l'une des deux formes du dérivé éthylénique dans le cas où celles-ci existent simultanément, soit encore comme le pense Michaël, le degré de dégradation de l'énergie dans le passage du dérivé éthylénique aux halohydrines correspondantes, ce phénomène énergétique étant peut-être lui-même en relation avec la nature des radicaux fixés sur la double liaison.

1° *Série acyclique.* — Dans tous les cas où l'addition des acides hypohalogéneux aux composés possédant une double liaison peut conduire à deux isomères de position, on constate que le sens dans lequel s'effectue la fixation de l'hydroxyle et de l'halogène dépend en principe du nombre et de la nature des radicaux substituants.

Pour les *dérivés monosubstitués* R–CH = CH_2 qui, quoique les plus étudiés, du moins en ce qui concerne l'addition de ClOH, sont cependant relativement peu nombreux (R = CH_3, C_2H_5, iC_3H_7 et nC_7H_{15}), on constate que c'est seulement pour R = C_7H_{15} dont la polarité est présumée négative que l'addition a lieu avec formation exclusive de R–CHOH–CH_2Cl. D'autre part, comme je l'ai déjà signalé, c'est seulement pour R = iC_3H_7 dont le caractère est fortement positif (**) que la même addition conduit exclusivement à R–CHCl–CH_2OH.

Dans les deux autres cas, c'est-à-dire pour R = CH_3 et C_2H_5, on constate qu'il y a fixation de Cl et de OH dans les deux sens de sorte que l'on obtient les deux chlorhydrines théoriquement possibles, mais avec prépondérance de R–CHOH–CH_2Cl dans le cas où R = CH_3, c'est-à-dire pour un radical qui est relativement le plus négatif des radicaux aliphatiques. Quant aux cas où R = C_2H_5, c'est-à-dire pour l'un des plus positifs parmi les mêmes radicaux, on obtient les deux chlorhydrines dans des proportions qui n'ont pas été fixées.

Toutefois, il convient de faire remarquer, que sur le même carbure C_2H_5–CH = CH_2 l'addition de $\overset{+}{Br}O\overset{-}{H}$ dont la polarité est plus marquée que celle de ClOH, se fait exclusivement avec fixation de l'halogène sur le carbone α avec formation de la bromhydrine normalement attendue. Il semble donc que lorsque la différence de polarité des deux atomes de C de la liaison éthylénique est peu marquée, il puisse y avoir pour ClOH fixation dans les deux sens et pour BrOH dans un seul sens.

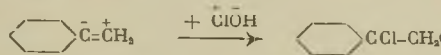
Ainsi ce n'est pas seulement le degré de polarité des carbones de la liaison éthylénique qui intervient, mais aussi le degré de polarité du composé binaire qui vient se fixer sur cette liaison et peut-être aussi la vitesse de sa fixation.

Dérivés disubstitués symétriques et dissymétriques. — Ici également on ne connaît

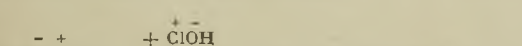
(*) Nous avons déjà fait remarquer que pour A. Michael, c'est le chloro-2 propanol-1 qui serait le produit normal et son isomère le produit anormal, ce qui ne semble pas être d'accord avec les règles de polarité formulées par cet auteur. Il est étonnant que A. Michael, *J. Organ. Chem.*, 1939, **4**, 522, le chimiste le plus averti dans ce domaine, considère comme anormale la formation de la chlorhydrine CH_3–CHOH–CH_2Cl étant donné le caractère négatif faible mais net du méthyle.

(**) Le radical benzyle doit être au moins aussi fortement positif que iC_3H_7, malheureusement la structure du produit d'addition de XOH sur l'allylbenzène ou sur l'estragol (Fourneau et Puyal, *Bull. Soc. chim.*, 1922, **31**, 427), n'est pas rigoureusement démontrée (Porcher, *Bull. soc. Chim.*, 1922, **31**, 336).

qu'un trop petit nombre d'exemples aussi bien dans les disubstitués symétriques que non symétriques. Dans le cas de l'isobutylène, il y a formation prépondérante de $(CH_3)_2COH-CH_2Cl$. Or, les deux méthyles additionnent leur faible influence négative si bien que le carbone sur lequel ils sont fixés doit prendre une polarité positive manifeste qu'on peut formuler $(CH_3)_2\overset{+}{C}=CH_2$; il en résulte que l'addition de ClOH doit conduire normalement à la chlorhydrine $(CH_3)_2COH-CH_2Cl$ (*). A la vérité la formation de cette chlorhydrine n'est pas absolument exclusive, il se forme également l'isomère à chlore tertiaire, mais en quantité relativement faible. Toutefois, il y aurait exception dans un cas tout particulier, celui du méthylène cyclohexane qui par action de la chlorurée fixe ClOH en donnant exclusivement la chlorhydrine à chlore tertiaire (61).

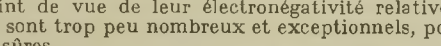


Disubstitués symétriques. — Deux carbures de ce type, l'hexène-2 et l'octène-2 ont été étudiés au point de vue de la fixation de ClOH par la chlorurée. Il se forme, dans chaque cas, un unique produit qui, pour l'hexène-2 est le chloro-2 hexanol-3 et pour l'octène le chloro-2 octanol-3 (62).



On serait donc amené à conclure que C_3H_7 et C_5H_{11} sont plus électronégatifs que CH_3, ce qui n'est pas exclu, bien qu'on ne sache rien de certain sur les polarités alternées, c'est-à-dire des atomes de carbone successifs d'une chaîne linéaire. En principe, il devrait être possible par de telles réactions d'addition de XOH de comparer les radicaux au point de vue de leur électronégativité relative; toutefois, les faits connus jusqu'ici sont trop peu nombreux et exceptionnels, pour permettre de tirer des conclusions sûres.

Dérivés trisubstitués. — Dans le seul exemple connu, celui qui concerne la fixation de ClOH et de BrOH sur le triméthyléthylène, il ne se forme qu'une seule halohydrine.



Ici encore les deux méthyles additionnent leur faible influence négative et cet effet additif l'emporte sur celui d'un seul méthyle (*).

3° *Série cyclanique.* — Les seuls cas connus qui, en série cyclanique, intéressent l'ordre d'addition plane des acides hypohalogéneux, sont ceux dans lesquels cette addition s'effectue tantôt avec des cyclènes substitués dissymétriquement sur le cycle, mais non sur la liaison éthylénique (*a*); tantôt avec des cyclènes monosubstitués sur cette double liaison (*b*). Quant aux cyclènes bisubstitués sur la double liaison mais par des radicaux différents, on n'a étudié jusqu'ici que l'isomérisation des époxydes correspondants, mais non pas la fixation de XOH.

a) *Cyclènes substitués sur le cycle et non sur la liaison éthylénique.* — On ne connaît que deux cas qui aient été étudiés au point de vue de la fixation de XOH, celui du méthyl-1 cyclopentène-2 sur lequel la fixation de ClOH par action de la chlorurée conduit à un seul isomère, le *trans* méthyl-1 chloro-3 cyclopentanol-2 (63) que l'acide chromique oxyde en méthyl-1 chloro-3 cyclopentanone-2 dont la structure est bien établie et celui du méthyl-1 cyclohexène-3 dont l'étude a été plus approfondie puisque l'on a pu, par action de la chlorurée sur l'isomère actif, fixer ClOH sur la double liaison et que l'halogène s'est placé sur le carbone-3 avec obtention des quatre diastéréoisomères prévus par la théorie (65); en effet, ces halohydrines s'oxydent en *cis* et en *trans* méthyl-1 chloro-3 cyclohexanone-4 et non en méthyl-1 chloro-4 cyclohexanone-3.

Ainsi, pour ces deux carbures, la fixation de l'halogène se produit exclusivement sur le carbone β de la double liaison, c'est-à-dire sur celui qui est le plus éloigné du radical méthyle substitué sur le cycle. Il est possible que l'influence orientatrice

(*) Michael considère également cette chlorhydrine comme résultant d'une fixation anormale de ClOH sur l'isobutylène alors que cette fixation est tout à fait celle normalement attendue.

(*) Le méthyl-1 cyclohexène-2 n'a pas été étudié au point de vue de la fixation de XOH; mais il est probable qu'il se comportera comme son homologue à cycle inférieur, le méthyl-1 cyclopentène-2. Quant au méthyl-1 cyclopentène-3 la symétrie de la substitution fait que le problème de l'addition de XOH ne se pose pas pour ce carbure. On a pu fixer IOH sur le méthyl-1 cyclohexène-3 mais sans préciser la position de l'halogène (64).

exercée ainsi à distance par le radical substituant ne se retrouve que pour les radicaux fortement négatifs comme les radicaux aromatiques et qu'elle s'exerce, au contraire, dans les deux sens pour les radicaux fortement positifs comme l'éthyle et le benzyle qui n'ont pas encore été étudiés.

b) *Cyclènes monosubstitués sur la liaison éthylénique.* — On ne connaît jusqu'ici que sept cas de cyclènes monosubstitués en α pour lesquels la fixation des acides hypohalogéneux a été étudiée : l'un dans la série cyclopentanique, le méthyl-1 cyclopentène-1; les six autres dans la série cyclohexanique, les radicaux substituants étant d'une part, le méthyle pour le cyclohexène et son homologue substitué en para, d'autre part, l'éthyle le *n*-propyle, le benzyle et le phényle pour le cyclohexène.

C'est seulement pour deux d'entre eux qu'a pu être établie avec certitude la position de l'halogène dans les halohydrines ainsi obtenues, savoir : le méthyl-1 cyclohexène-1 et le diméthyl-1.4 cyclohexène-1 qui, avec la chlorurée, fournissent respectivement le méthyl-1 chloro-2 cyclohexanol-1 et le diméthyl-1.4 chloro-2 cyclohexanol-1 dont la structure est établie par leur déshalogénation magnésienne, celle-ci conduisant par transposition semipinacolique, respectivement à l'acétyl-cyclopentane et au méthyl-3 acétyl-1 cyclopentane; enfin, l'éthylcyclohexène qui est transformé par l'iode et l'oxyde jaune de mercure en éthyl-1 iodo-2 cyclohexanol-1 dans lequel la position de l'iode est démontrée par la formation de propionylcyclopentane (et non d'éthylcyclopentylformaldéhyde) lorsqu'on effectue la déshalogénation argentique de cette iodhydrine. Ces trois exemples parfaitement établis sont largement suffisants pour prouver que, dans la fixation des acides hypohalogéneux sur les cyclènes monosubstitués sur la liaison éthylénique, l'hydroxyle vient se fixer sur le carbone tertiaire et l'halogène sur le carbone secondaire, c'est-à-dire sur le carbone le plus éloigné du radical substituant.

DEUXIÈME PARTIE

Caractères différentiels des halohydrines d'après les réactions de déshalogénation magnésienne ou argentique.

Les halohydrines jusqu'ici connues présentent, dans leurs isomères stériques ainsi que dans leurs isomères de position, d'assez nombreux caractères différentiels. Mais tandis que certaines isoméries sont d'une assez grande simplicité et offrent la plus parfaite sécurité, puisque pour les constater on ne fait intervenir que des réactions classiques ne comportant pas de complications structurales, comme c'est le cas pour l'oxydation des halohydrines qui possèdent une fonction alcool primaire ou secondaire et qui sont transformées en acides ou en cétones halogénés facilement identifiables, il en est d'autres qui sont au contraire d'une certaine complexité car les réactions qui permettent de les constater sont tantôt normales, c'est-à-dire sans modification de la structure du squelette carboné, tantôt accompagnées de transpositions moléculaires ou d'inversions spatiales qui modifient plus ou moins profondément cette structure. On conçoit aisément que de telles réactions tantôt normales, tantôt anormales, pourraient conduire à des conclusions erronées si l'on n'avait pu préciser les conditions parfaitement régulières et constantes dans lesquelles se produisent ces transpositions et ces inversions, et si l'on n'était parvenu, comme nous le sommes aujourd'hui, à les interpréter logiquement et même à les codifier si exactement qu'on peut les utiliser pour l'établissement de la structure des halohydrines.

Parmi les réactions des halohydrines qui sont ainsi plus ou moins compliquées de transpositions moléculaires et d'inversions spatiales, les plus importantes concernent surtout les réactions de déshalogénation magnésienne et argentique. Les premières (magnésiennes) sont applicables généralement aux chlorhydrines et aux bromhydrines, les autres (argentiques surtout aux iodhydrines. Pour réaliser la déshalogénation magnésienne, il suffit de chauffer au bain-marie en évaporant le solvant, les solutions éthérées de magnésiates d'halohydrines que l'on obtient soit en introduisant celles-ci dans un organomagnésien quelconque XMgR, ce qui provoque le départ de RH et la fixation de MgX sur la fonction alcool des halohydrines, soit également en faisant agir un organomagnésien sur une cétone halogénée ou encore un éthérate de Cl_2Mg ou de Br_2Mg sur son époxyde. Quant à la déshalogénation argentique (Bougault), on la réalise simplement en agitant une solution éthérée de l'iodhydrine (1 mol) avec une solution aqueuse concentrée de nitrate d'argent (2 mol); il y a formation d'un précipité d'iodonitrate d'argent et le produit de déshalogénation reste dans la solution éthérée d'où on le sépare.

Ce sont précisément ces réactions que nous nous proposons d'examiner dans la deuxième partie de cette conférence où nous exposerons séparément d'abord les réactions de déshalogénation qui se comportent différemment avec les isomères

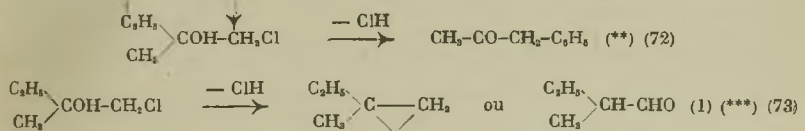
de position, puis celles qui permettent de différencier les isomères stériques. La plupart de ces réactions ont déjà été signalées dans les pages qui précèdent en vue d'établir la preuve de la constitution des halohydrines; mais il m'a paru nécessaire de réunir toutes ces réactions en une même étude et d'en donner ainsi une vue d'ensemble.

§ 1. — *Déshalogénation magnésienne ou argentique des halohydrines isomères de position.*

Pour exposer les diverses réactions de déshalogénation qui ont été effectuées sur des halohydrines isomères de position, nous envisagerons successivement les halohydrines mono-, di- et trisubstituées (*).

1° *Halohydrines monosubstituées.* — Les halohydrines primaires secondaires se comportent différemment suivant que l'hydroxyle est fixé ou non au voisinage d'un radical aryle. Dans le cas où l'on a affaire aux halohydrines Ar-CHOH CH_2X, il y a migration de l'aryle et obtention des aldéhydes $CHO-CH_2-Ar$ (66). Dans les autres cas, c'est-à-dire pour Ar–CHX–CH_2OH (67) et pour R–CHX–CH_2OH ou pour R–CHOH–CH_2X (68), la déshalogénation magnésienne ou argentique, qui a d'ailleurs été très peu étudiée, doit conduire aux mêmes aldéhydes Ar–CH_2–CHO et R–CH_2–CHO mais sans transposition et probablement par formation intermédiaire d'époxydes ou d'alcools vinylique. On voit que la formation des aldéhydes Ar–CH_2–CHO et R–CH_2–CHO ne prouve nullement que les halohydrines possèdent la structure Ar–CHX–CH_2OH ou R–CHX–CH_2OH, puisque leurs isomères peuvent conduire aux mêmes aldéhydes soit par transposition moléculaire, soit par formation intermédiaire d'époxydes ou d'alcools vinyliques.

2° *Halohydrines dissymétriquement disubstituées* (primaires tertiaires). — Comme pour les halohydrines primaires secondaires, la déshalogénation suit un cours différent suivant qu'il s'agit d'halohydrines de la série cyclique possédant un aryle au voisinage de l'hydroxyle, c'est-à-dire pour (ArR)–C(OH)CH_2X (69) et (ArAr')C(OH)CH_2X (70) qui sont transformés respectivement en cétones R–CO–CH_2–Ar et Ar–CO–CH_2–Ar' par une réaction transpositrice avec migration d'un aryle. En ce qui concerne les autres halohydrines, aussi bien pour les acycliques (RR')C(OH)CH_2X et (RR')CX–CH_2OH (*) (71) que pour les cycliques telles que (ArR)CX–CH_2OH et (ArAr')CX–CH_2OH dans lesquelles l'hydroxyle n'est pas au voisinage d'un aryle, elles sont généralement peu connues et aucune ne semble avoir été soumise à une réaction de déshalogénation; mais il est probable que celle-ci les transformerait en aldéhydes $>$ CH–CHO résultant de l'isomérisation des alcools vinyliques ou des époxydes intermédiairement formés. Les deux exemples formulés ci-dessous, dans lesquels il y a déshalogénation magnésienne d'halohydrines primaires secondaires sont particulièrement typiques car dans la première le radical phényle voisin de la fonction alcool émigre alors que dans la seconde où ce radical est remplacé par un éthyle il n'y a pas de migration.



On constate un comportement analogue avec la chlorhydrine tertiaire du méthyl-1 chloro-1 cyclohexane $C_6H_{10}Cl–CH_2OH$; celle-ci est transformée normalement par déshalogénation magnésienne en aldéhyde C_6H_{11}–CHO (74). Quant à la chlorhydrine primaire $C_6H_{10}(OH)CH_2Cl$, sa déshalogénation n'a pas encore été tentée, mais il est probable qu'elle la transformera en cycloheptanone, comme cela a lieu dans la désamination de l'aminoalcool correspondant $C_6H_{10}(OH)CH_2NH_2$ (75).

3° *Halohydrines symétriquement disubstituées* (bisecondaires). — La déshalo-

(*) Les halohydrines tétrasubstituées ont été peu étudiées. On ne connaît que la chlorhydrine du pinacol $(CH_3)_2COH–CCl(CH_3)_2$; sa déshalogénation magnésienne qui n'a pas été examinée, conduira sûrement à la pinacolone $(CH_3)_3C–CO–CH_3$ comme le fait sa déshalogénation par chauffage à 175°.

(*) La seule chlorhydrine connue est $(CH_3)_2CCl–CH_2OH$ qui, déshalogénée à chaud par une solution aqueuse de carbonate de potassium, se transforme en $(CH_3)_2CH–CHO$.

(**) De même, la phénylacétone se forme par déshalogénation argentique de l'iodhydrine correspondante.

(***) Cette déshalogénation magnésienne se produit dans l'action de $BrMgC_2H_5$ sur $CH_3–CO–CH_2Cl$ conduisant au magnésiate $CH_3(C_2H_5)C(OMgBr)–CH_2Cl$.

génation magnésienne ou argentique, des halohydrines bisecondaires, comme celle des précédentes halohydrines, diffère suivant que l'hydroxyle est placé ou non au voisinage d'un radical aryle ou, comme j'ai pu le montrer depuis 1935, au voisinage de tout radical possédant les mêmes propriétés attractives d'électrons, comme le vinyle. Pour les *halohydrines cycliques* Ar–CHOH–CHX–R et Ar-CHOH–CHX–Ar, on constate que leur déshalogénation argentique conduit (76) aux aldéhydes CHO–CH(Ar)R et CHO–CH(ArAr') par migration d'un aryle (transposition hydrobenzoïnique). Toutefois, cette réaction n'est pas toujours exclusive, elle est parfois accompagnée d'une réaction secondaire qui peut devenir prépondérante et qui conduit aux cétones non transposées Ar–CO–CHX–R et Ar–CO–CHX–Ar'.

Les *halohydrines acycliques* R–CHOH–CHX-R' et R–CHX–CHOH–R', ainsi que les halohydrines cycliques Ar–CHX–CHOH-R, dont l'hydroxyle est éloigné du radical aryle, sont les unes et les autres peu connues. On sait toutefois que la déshalogénation magnésienne des deux bromhydrines du pentanediol-2.3 CH_3–CHOH–CHBr–C_3H_5 et CH_3–CHBr–CHOH–C_3H_5 (*) transforme celles-ci respectivement en les deux cétones CH_3–CO–C_3H_7 et C_2H_5–CO–C_2H_5 (77).

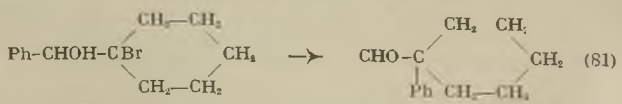
Quant aux *halohydrines cyclaniques*, notamment dans la série du cyclohexane qui a été la mieux étudiée, elles se comportent à la fois dans leur déshalogénation magnésienne et argentique, suivant un mécanisme différent pour les isomères *cis* et *trans*. Dans le cas des isomères *trans*, il y a formation d'aldéhydes cyclopentylformiques avec migration d'un CH_2 du cycle et raccourcissement de celui-ci : il s'agit d'une transposition hybrobenzoïnique sans la présence d'un aryle. Dans le cas des isomères *cis*, il y a formation de cétones non transposées par un mécanisme vinylique analogue à celui signalé ci-dessus pour les halohydrines acycliques. Ici intervient donc une question d'isomérie spatiale qui est analogue à celle que j'ai déjà mentionnée plus haut pour les halohydrines acycliques, et qui sera examinée plus loin. Toutefois, il convient de remarquer que la transposition hydrobenzoïnique observée ici se produit, comme je l'ai souligné, sans que la présence d'un radical aryle soit nécessaire. Il en résulte que la chaîne cyclanique, lorsqu'elle se trouve dans une position spatiale favorable, peut, comme le font les radicaux non saturés, remplacer le radical aryle et jouer le même rôle que celui-ci en influençant la déshalogénation dans le sens hydrobenzoïnique, c'est-à-dire par élimination de l'halogène avec H de l'hydroxyle et non dans le sens vinylique qui, comme on le sait, comporte l'élimination de l'halogène avec l'autre H de la fonction alcool.

4° *Halohydrines trisubstituées* (secondaires tertiaires). — Ici encore la présence d'un aryle au voisinage de la fonction alcool intervient, comme on le verra ci-après, pour orienter les réactions de déshalogénation argentique ou magnésienne vers la formation d'aldéhydes trisubstitués résultant d'une transposition semihydrobenzoïnique avec migration de l'aryle. Les autres halohydrines, celles dans lesquelles il n'y a pas de radical aryle près de la fonction alcool, sont peu connues et mal étudiées au point de vue de leur déshalogénation. C'est ainsi qu'en *série cyclique*, les halohydrines R–CHOH–CX(ArR) et R–CHOH–CX(ArAr') n'ont pas encore été décrites et, en *série acyclique*, les deux seules halohydrines trisubstituées connues sont celles dérivant du méthyl-2 butanediol-2.3 c'est-à-dire CH_3CHOH–$CCl(CH_3)_2$ et CH_3–CHCl–C(OH)$(CH_3)_2$; cette dernière seule a été déshalogénée par chauffage à 140° ou par hydrolyse à 150° qui la transforme en méthyl-2 butanone-3 (78), probablement par formation intermédiaire de méthyl-2 époxy-2.3 butane, si bien que très probablement l'hydrolyse de son isomère conduira au même résultat.

Quant aux trois cas des *halohydrines cycliques* présentant leur fonction alcool au voisinage de l'aryle, la déshalogénation conduit à des aldéhydes transposés (transposition semihydrobenzoïnique, avec migration de l'aryle).

$$Ar\text{–}CHOH\text{–}CX(RR') \longrightarrow CHO\text{–}C(RR')Ar \quad (79)$$

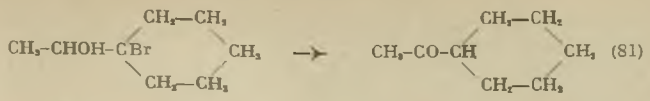
$$Ar\text{–}CHOH\text{–}CX(ArR) \longrightarrow CHO\text{–}C(ArR)Ar \quad (80)$$



(81)

Si, dans ce dernier cas, on remplace le phényle par un méthyle, il n'y a pas de migration du radical fixé sur la fonction alcool, mais simple déplacement de l'hydrogène de l'hydroxyle. Ceci montre une fois de plus l'influence différente qu'exerce la présence d'un aryle ou d'un alcoyle près de la fonction alcool.

(*) Un autre exemple est connu, celui du chloro-3 butanol-2 qui est déshalogéné par chauffage à 180° en méthyléthylcétone.

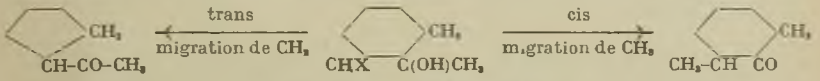


Signalons, en outre, que dans un autre cas, celui des iodhydrines cycliques dont la fonction alcool est tertiaire, il se produit également une migration de l'aryle mais avec formation de cétone (transposition semipinacolique).

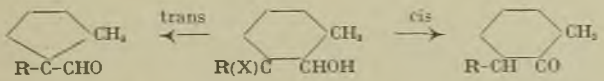
$$(ArAr')COH\text{-}CHX\text{-}R \longrightarrow Ar\text{-}CO\text{-}CH(Ar')R \quad (82)$$

Enfin, en *série cyclanique*, les halohydrines secondaires tertiaires qui rentrent dans la catégorie des halohydrines trisubstituées se comportent différemment dans leur déshalogénation suivant que l'halogène est fixé sur le carbone secondaire ou sur le tertiaire.

Dans le premier cas, celui ou l'halogène est secondaire, les deux groupes fixés sur la fonction alcool tertiaire, CH_3 et CH_2, sont tous les deux susceptibles d'émigrer, l'un CH_3 en donnant la méthylcyclohexanone dans laquelle le carbonyle est intracyclique, l'autre CH_2 avec obtention d'une cétone dont le cycle est en C_5 et dont le carbonyle est extracyclique. Toutefois, cette migration exclusive du CH_3 et du CH_2 dépend, comme nous allons voir plus loin, de leur position spatiale puisque seule l'halohydrine *cis* donne la première cétone et l'halohydrine *trans* la seconde.



Dans le second cas, celui où l'halogène est tertiaire, ce sont également les deux substituants de la fonction alcool H et CH_2 qui peuvent émigrer. On constate en effet la formation, soit d'aldéhyde avec raccourcissement de cycle par migration du CH_2, soit de cétone non transposée par migration de H. Toutefois, ici également, ces deux modes réactionnels distincts ne se produisent que pour des positions spatiales déterminées, *trans* pour le premier et *cis* pour le second.



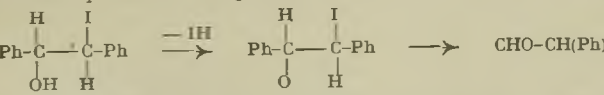
Ainsi dans ces diverses modalités réactionnelles des halohydrines *cis* et *trans*, c'est l'influence de l'isomérie spatiale qui devient prépondérante. Aussi est-ce à cette influence si remarquable que sont consacrées les dernières lignes de cette conférence.

§ 2. — *Déshalogénation magnésienne ou argentique des halohydrines isomères stériques (série cyclanique).*

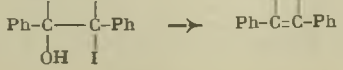
C'est seulement en série cyclanique que les réactions de déshalogénation magnésienne ou argentique appliquées systématiquement ont conduit à de curieuses constatations concernant les différences réactionnelles entre dérivés *cis* et *trans*. Cette étude n'a pas encore été entreprise régulièrement sur les rares halohydrines acycliques et cycliques présentant l'isomère *cis* et *trans*.

Dans les deux seuls cas où cette comparaison a été tentée, en série cyclique, le comportement des deux diastéréoisomères s'est montré, dans un cas, essentiellement différent et, dans l'autre, parfaitement identique.

Le premier cas est celui des iodhydrines des deux diphénylglycols symétriques. L'iodhydrine de l'isohydrobenzoïne, dérivé *trans*, soumise à la déshalogénation argentique, perd normalement IH et se transforme, par une transposition hydrobenzoïnique classique et avec migration du phényle, en diphénylacétaldéhyde.



Au contraire, l'iodhydrine de l'hydrobenzoïne, dérivé *cis*, élimine dans les mêmes conditions IOH, et non IH, et conduit au stilbène (Reulos, *C. R., Ac. Sc.*, p. 194).



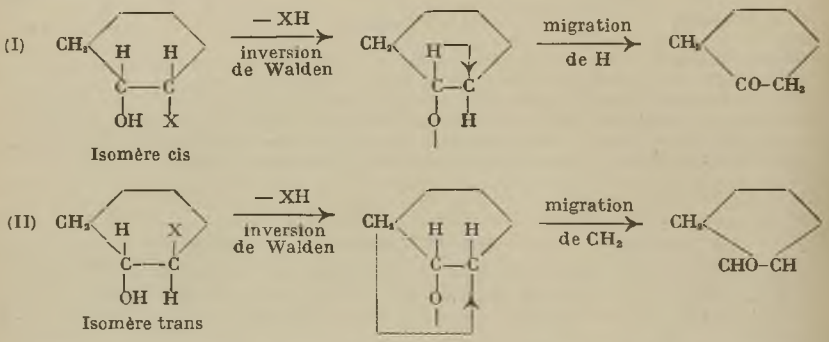
Le second cas est celui des deux chlorhydrines diastéréoisomères du diphényl-1.2 propanediol-1.2 $C_6H_5(CH_3)COH-CHOH-C_6H_5$ qu'on obtient par des réactions magnésiennes mais en intervertissant l'ordre d'introduction des deux radicaux de la fonction alcool tertiaire. La déshalogénation magnésienne de ces deux chlorhydrines conduit à la diphénylacétone :

$$Ph(CH_3)COH-CHCl-Ph \xrightarrow{-ClH} CH_3-CO-CH(Ph)_2 \xleftarrow{-ClH} CH_3(Ph)COH-CHCl-Ph$$

Toutefois. ces exemples ne sont pas suffisamment probants car ici, comme en série cyclanique, la présence d'un phényle fait intervenir l'aptitude migratrice de ce radical. Cette étude devrait être reprise avec des halohydrines à radicaux acycliques telles que $R(R')COH-CHCl-C_6H_5$ et $R'(R)COH-CHCl-C_6H_5$ dont les radicaux R et R' présenteraient des aptitudes migratrices analogues.

En série cyclanique la déshalogénation qu'elle soit argentique ou magnésienne, comporte toujours une inversion de Walden qui change les positions spatiales respectivement occupées par les atomes d'hydrogène ou par les radicaux fixés sur les deux carbones de la fonction halohydrine. Les conséquences sont différentes suivant que les halohydrines sont substituées ou non.

1° *Halohydrines bisecondaires.* — Dans le cas des halohydrines de cyclanediols les isomères *cis* donnent lieu à une migration d'hydrogène avec formation de cyclohexanones sans transposition, tandis qu'avec les isomères *trans*, il y a migration du CH_2 voisin du carbone porteur de l'hydroxyle et obtention d'un aldéhyde avec raccourcissement de cycle.

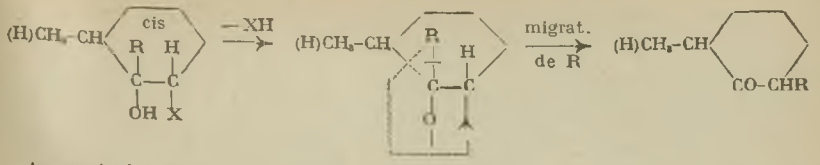


Pour les dérivés *trans* cette réaction transpositrice (II) a été observée quel que soit X (I, Br ou Cl), c'est-à-dire soit avec les iodhydrines (déshalogénation argentique), soit avec les bromhydrines ou les chlorhydrines (déshalogénation magnésienne). Pour les dérivés *cis* la réaction transpositrice (*) ne s'observe qu'avec les chlorhydrines et les bromhydrines qui sont les seuls halohydrines obtenues jusqu'à présent par action des magnésiens sur les cyclanones α halogénées. Il est curieux de remarquer que notamment dans le cas de l'isomère *cis*, la migration de H doit se faire en *trans*, c'est-à-dire par la voie la plus longue. De même, pour l'isomérie *trans* il semble que c'est la migration de H qui devrait avoir lieu et non celle du CH_2 puisque cet H se trouve au-dessus du plan de l'hexagone comme l'est la place libérée par le départ de l'halogène. Nous verrons plus loin comment nous avons expliqué cette particularité par une inversion de Walden accompagnant la déshalogénation.

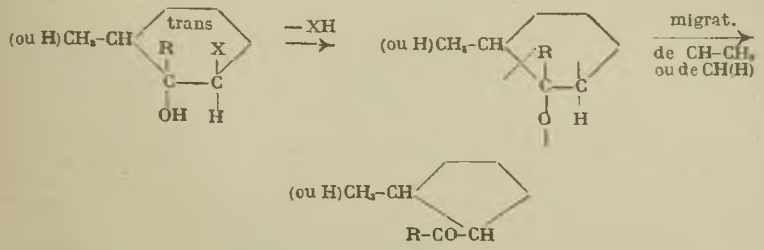
2° *Halohydrines secondaires tertiaires* (*). — Des faits analogues aux précédents s'observent avec les halohydrines secondaires tertiaires, du moins pour les substitutions par des radicaux alcoylés. On constate en effet que les halohydrines *cis* conduisent, aussi bien par déshalogénation magnésienne qu'argentique, aux alcoylcyclanones par migration de l'alcoyle.

(*) Les halohydrines *cis* ont été privées de petites quantités de *trans* qui les accompagnent parfois en les soumettant à froid à l'action de la potasse qui laisse les *cis* inaltérés et transforme les *trans* en époxydes facilement séparables.

(*) On n'a préparé jusqu'ici aucune halohydrine bitertiaire (I) ni aucune halohydrine monosubstituée sur le carbone porteur de l'halogène (II). Il est probable que, dans leur déshalogénation magnésienne ou argentique ces halohydrines devront se comporter d'une façon analogue; les isomères *cis*, en donnant des cétones non transposées (monosubstitués) dans le second cas (II) et des cétones transposées dans le premier (I); les isomères *trans*, en donnant dans le premier cas des aldéhydes avec raccourcissement de cycle, c'est-à-dire des aldéhydes cyclopentylformiques « substitués (I) et dans le second cas des acidylcyclopentanes (II).



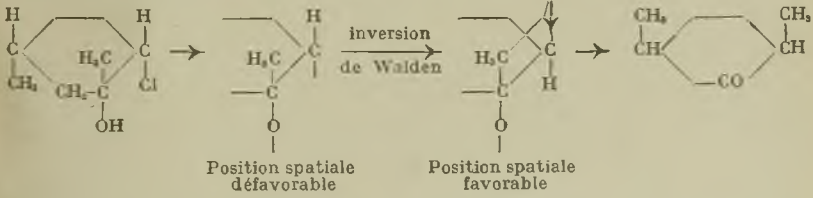
Au contraire, avec les halohydrines *trans*, il y a rupture du CH_2 voisin de la fonction alcool (trait pointillé) et l'on obtient des acidylcyclanes par migration du CH_2 (**).



Ici comme ci-dessus, il est curieux que le radical R émigre lorsqu'il est en position éloignée, alors qu'il reste fixe lorsqu'il se trouve plus rapproché de la place libérée par le départ de l'halogène.

En définitive, toutes ces réactions de déshalogénation conduisent à la même conclusion à savoir qu'en série cyclanique pour les halohydrines bisecondaires et secondaires tertiaires, les isomères *trans* donnent seules lieu à un raccourcissement de cycle (formation de cyclopentylformaldéhyde ou d'acidylcyclopentane), alors que les halohydrines *cis* sont transformées par les mêmes réactifs en cétones de même cycle, tantôt avec migration de H sans aucune transposition, tantôt avec migration du radical fixé sur la fonction alcool (transposition semipinacolique).

Toutefois, il reste difficilement explicable que R ou H dans le cas des *cis* et CH_2 dans le cas des *trans*, émigrent exclusivement alors que comme je l'ai déjà dit ils sont spatialement en position défavorable. Or, si l'on fait intervenir l'inversion de Walden, on constate que l'élément ou le groupe qui émigre, H, CH_2 ou CH_2, est devenu à la suite de cette inversion le plus rapproché de la place rendue libre par le départ de l'halogène, comme le montre le schéma ci-après appliqué au deuxième exemple formulé ci-dessus.



Ainsi l'hypothèse d'une inversion de Walden dont on a montré l'existence constante et régulière dans toute élimination d'halogène et dans diverses autres réactions, mais qui n'a pas encore reçu d'explication pleinement satisfaisante, nous apporte la clef de la curieuse différence de comportement des halohydrines *cis* et *trans*.

(1) Burgin et collaborateurs, *Ind. engin. chem. ind.*, 1941, **33**, 385. — (2) Fourneau et Tiffeneau, *Bull.*, 1907, **1**, 1227; Kœlsch et McElvain, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 1164; Henry, *Rec. Trav. Ch. P. B.*, 1907, **26**, 142; Spaeth, *Mon.*, 1915, **36**, 1; Levene et collaborateurs, *Jl Am. Chem. Soc.*, 1928, **79**, 475; 1932, **98**, 735; Kirrmann, *Ann. Chimie*, 1929, **11**, 276. — (3) Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 224. — (4) Stevens, Allenby et Du Bois, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1424. — (5) Winstein, *J. Am. Ch. Soc.*, 1939, **61**, 1610. — (6) Fourneau et Tiffeneau, *C. R. Ac. Sc.*, 1907, **145**, 436. — (7) Tiffeneau, Mlles Tchoubar et Le Tellier, *Bull.*, 1943, **11**, 205. — (8) Tiffeneau et Jeanne Levy, *Bull.*, 1927, **41**, 1351. — (9) Lucas, Schlatter et Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 23. —

(**) Il n'en est plus de même lorsque les radicaux substituants sont des aryles, dont les aptitudes migratrices sont si grandes qu'elles l'emportent sur l'influence spatiale si bien que le dérivé *trans* conduit comme le *cis* à une α-arylcyclohexanone.

(10) Levene et collaborateurs, *J. Biol. Chem.*, 1927, **73**, 203; 1931, **94**, 370; 1932, **98**, 735.— (11) Levene et Haller, *J. Biol. Chem.*, 1927, **74**, 349; 1928, **76**, 415. — (12) Lucas et Gould, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**. 2541; Wilson et Lucas, *id.*, 1936, **58**, 2396 — (13) Mlle Tchoubar. *Bull Soc. Chim.*, 1944, **11**, 207.—(14) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. Ch. Phys.*, 1909, t. **16**. 244. — (15) Kitasato et Sone, *Ber.*, 1931, **64**, 1144; Weissberger et Bach, *id.*, 1931, **64**, 1095.—(16) D. Reulos et Mlle Le Tellier, *C. R. Ac. Sc.*, 1943, **217**, 698. —(17) Wurtz, *Ann. Chim, Phys.*, 1863, **69**, 338; Henry, *C. R. Ac. Sc.*, 1883, **97**, 260. — (18) Tiffeneau et Tchoubar, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, **207**, 918; Bedos, *C. R. Ac. Sc.*, 1929, **189**, 255. — (19) Pour X = I. Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, **10**, 367; Golumbic et Cottle, *J. Am. Chem. Soc.*, 1939. **61**, 996. Pour X = Br par l'éthérate de BrMg, Tiffeneau et Tchoubar, *C. R.*, 1938, **207**, 918. — (20) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull.*, 1931, **49**, 1806. — (21) Poctivas et Tchoubar, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 287. — (22) Henry, *Ber.*, 1874, **7**, 414; Michael, *id.*, 1906, **39**, 2138 et 2785. — (23) Levene et Walti, *J. Biol. Chem*, 1927, **73**, 263; 1931, **94**. 370; Walti, *Jl Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2725. — (24) Prevost, Diplôme d'études sup. Presses Univ., Paris, 1922 — (25) Braun et Schimpacher, *Ber.*, 1923. **56**, 1845. — (26) Abderhalden et Eichwald, *Ber.*, 1918, **51**, 1315. — (27) Tiffeneau et Tchoubar, *loc. cit.* (19) (avec l'éthérate de BrMg, prépondérance de *b*); Lucas, Schlatter et Jones, *J. Am. Ch. Soc.*, 1941, **63**, 22 (avec BrH rupture en *b* et formation de *trans*. — (28) Louis Henry, *C R.*, 1883, **97**, 260 — (29) Michael et Leighton, *Ber.*, 1906, **39**, 2159 et 2789; L. Henry, *Rec. Trav. Chim. P. B.*, 1907, **26**, 150; Krassousky, *Jl prakt. Chem.*, 1907, **75**, 241. — (30) Krassousky et Douda, *Idem.*, 1908, **77**, 87-89. — (31) Moureu et Barrett, *Bull. Soc. Chim.*, 1921, **29**, 993. — (32) Tiffeneau, *C. R. Ac. Sc.*, 1932, **195**, 1284. — (33) Reulos *C. R. Ac. Sc.*, 1943, **216**, 774; Reulos et Mlle Collin, *C. R. Ac. Sc.*, 1944, **218**, 795.—(34) Wilson et Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* 1936, **58**, 2396; Winstein et Lucas, *id.*, 1939, **61**, 1581: Lucas et Gould, *id.*, 1941, **63**, 2541. — (35) Lucas, Schlatter et Jones, *loc. cit.* (27). — (36) Detœuf, *Bull.*, 1922, **31**, 177. — (37) Schmidt et collaborateurs, *Ber.*, 1926, **59**, 1279. — (38) Goldschmidt et collaborateurs. *Ber.*, 1925, **58**, 574. — (39) Lucas et Gould, *Jl Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2541. — (40) Lippmann, *C. R. Ac. Sc.*, 1866, **63**, 968; Bougault, *id.*, 1900, **131**, 968; *Bull.*, 1901, **25**, 444. — (41) Winstein et Lucas, *Jl Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2845. — (42) Godchot, Mousseron et Granger, *C. R.*, 1935, **200**, 748; *Bull. Soc. Chim.*, 1935, **2**, 1101. — (43) Godchot et Mousseron, *C. R.*, 1932, **194**, 616. — (44) Bartlett, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 224; Godchot, Mousseron et Richaud, *C. R.*, 1935, **200**, 1599. — (45) Godchot, Mousseron et Granger, *C. R.*, 1934, **198**, 480. — (46) Godchot et Bedos, *C. R.*, 1922, **175**, 1412. — (47) Tiffeneau, *C. R.*, 1914, **159**, 771. — (48) Tiffeneau, *C. R.*, 1932, **195**. 1284. — (49) Tiffeneau et Tchoubar, *C. R.*, 1934, **199**, 369. — (50) Tiffeneau et Tchoubar, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 1411. — (51) Tanaka, *Mem. of Coll. Sc. Kyoto Imp. Univ.*, 1939, **22**, 99. — (52) Boutleroff, *Lieb. Ann.*, 1867, **144**. 25; Henry, *Bull. Soc. Ch.*, 1876, **26**, 24; Michael, *J. prakt. Ch.*, 1888, **37**, 525; 1889, **40**, 171; 1899, **60**. 332; 1901, **64**, 102; *Ber.*, 1906, **39**, 2139; *J. Am. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 1005. — (53) Michael, *Jl organic Chem.*, 1939, **4**, 519. — (54) Kharasch, *id.*, 1937, **2**, 288; *Jl Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2531. — (55) Grignard, *Traité de chimie organique*, t. **6**, p. 251 (dernier alinéa) et p. 257 (bas de la page). — (56) Read et Reid, *Jl Chem. Soc. Lond.*, 1928, p. 1487.— (57) Grignard, *Traité de Chimie organique*, t. **6**, p. 253 (premier alinéa). — (58) Grignard, *Traité de Chimie organique*, t. **6**, p. 257-258. — (59) Tiffeneau et J. Lévy, *Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 1811. — (60) Grignard, *Traité de Chimie organique*, t. **6**, p. 253-254. — (61) Tiffeneau, Weill et Tchoudar, *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 147. — (62) Detœuf, *Bull.*, 1922, **31**, 173-175. — (63) Godchot et Mousseron, *C. R. Ac. Sc.*, 1935, **200**, 2189. — (64) Godchot et Bedos, *C. R. Ac. Sc.*, 1922, **175**, 1411. — (65) Godchot, Mousseron et Granger, *id.*, 1934, **198**, 480; Granger, Thèse Sc., Montpellier, 1936.—(66) Pour Ar = phényle, Bougault, *C. R.*, 1900, **131**, 529; Tiffeneau, *Ann. Chim. Phys.*, 1907, **10**, 348; pour Ar = anisyle. Tiffeneau, *id.*, p. 350; pour Ar = α-naphtyle. *Id.* et Daudel, *C. R.*, 1908, **147**, 678. — (67) Tiffeneau et Tchoubar, *C. R.*, 1938, **207**, 919. — (68) Pour R = benzyle, Porcher, *Bull.*, 1922, **31**, 336; pour R = cyclohexylméthyl, Resseguier, *Bull.*, 1914, **15**, 183. — (69) Grignard, *Traité de Chimie organique*, t. **6**, p. 251. — (70) Grignard, *id.*, 257-258. — (71) Michael et Leighton, *J. prakt. Chem.*, 1901, **64**. 103. — (72) Tiffeneau, *C. R.*, 1903, **137**, 989; Tiffeneau, *C. R.*, 1902, **134**, 847 et 1506. — (73) Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, 1907, **145**, 437. — (74) Tiffeneau, Weill et Tchoubar, *C. R.*, 1937, **205**, 147. — (75) Tiffeneau, Weill et Tchoubar, *C. R.*, 1937, **205**, 53. — (76) Grignard, *Traité de Chimie organique*, t. **6**, p. 253. — (77) Tiffeneau et Tchoubar, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, **207**, 918.—(78) Krassousky, *J. Soc. phys. Chim. Russe*, 1902, **34**, 287. — (79) Grignard. *Traité de Chimie org.*, t. **6**, p. 253-254. — (80) Tiffeneau et J. Lévy, *Bull. Soc. chim.*, 1931, **49**. 1810. — (81) Tchoubar et Sackur, *C. R.*, 1938, **207**, 1105.. — Tiffeneau, *Ann. Ch., Phys.*, **10**, 359-361; Tiffeneau et Orekhoff, *Bull. Soc. chim.*, 1925, **37**, 430; Jeanne Levy et Pernot, *id.*, 1931, **49**, 1707; P. Weill, *id.*, 1931, **49**, 1819; Delaville, *C. R. Ac. Sc.*, 1927, **184**, 462.

STRUCTURE ET ABSORPTION DES DÉRIVÉS DU TRIPHÉNYLMÉTHANE COLORÉS EN LUMIÈRE VISIBLE

Exposé d'ensemble fait devant la Société Chimique, le 25 Juin 1943

par Mme P. RAMART-LUCAS
Professeur à la Sorbonne

(PREMIÈRE PARTIE)

Malgré que de grands chimistes aient fait de nombreux travaux afin d'établir la structure des combinaisons organiques colorées dérivées du triphénylméthane (matières colorantes, sels de triarylméthyle, radicaux libres...) et pour trouver dans ces structures quelque chose de commun qui justifie la propriété d'absorber dans le visible, leurs efforts n'ont pas abouti et ces structures sont loin d'être établies.

En ce qui concerne plus particulièrement les matières colorantes, les difficultés rencontrées au cours de telles recherches tiennent, pour une part, au fait que ces substances possèdent en général un édifice moléculaire compliqué, dans lequel plusieurs groupes fonctionnels simples se trouvent liés directement.

Ces fonctions (chacune d'elles pouvant être du point de vue spectral regardée comme constituant un chromophore), exercent alors une influence mutuelle qui a pour conséquence non seulement de modifier de façon parfois très profonde leurs caractères fonctionnels physiques et chimiques « limites », mais encore d'exalter la mobilité de certains des atomes ou des radicaux présents. Il en résulte que les transpositions moléculaires sont très fréquentes chez ces substances.

Les méthodes utilisées pour établir la nature des fonctions présentes dans une molécule sont chimiques ou physiques. Si l'on s'adresse à des procédés chimiques, à la difficulté de caractériser, par leurs réactifs ordinaires, les fonctions simples lorsqu'elles sont liées directement, s'ajoute celle qui provient de ce que, à l'état dissout, ces substances sont souvent en équilibre sous des formes tautomères possédant des fonctions différentes. Les proportions respectives de ces formes varient suivant les conditions dans lesquelles elles sont placées (solvants, dilution température, *p*H...).

En sorte que si, dans un tel mélange de formes isomères en équilibre, on introduit un réactif susceptible de réagir avec seulement l'une d'elles, à mesure que la combinaison s'effectue, la forme qui réagit disparaît et l'équilibre se rétablit aux dépens de l'autre forme. Finalement tout se passe comme si le milieu ne contenait que l'isomère susceptible de se combiner avec ce réactif.

Les modifications qui se manifestent dans les caractères chimiques des groupes fonctionnels lorsqu'ils sont unis les uns aux autres dans l'édifice moléculaire (modifications qui ne peuvent être mises en évidence par nos formules) ainsi que l'existence d'équilibres entre formes isomères n'ont été que très lentement comprises ; ceci explique, tout au moins en partie, que les structures sont encore très discutées pour la plupart des séries de colorants.

Si les progrès concernant la détermination de la structure de ces composés par des méthodes chimiques ont été retardées pour les raisons qui viennent d'être exposées, de même, et pour des raisons analogues, les recherches poursuivies afin d'établir cette structure par des considérations sur leurs spectres d'absorption, sont loin d'avoir donné les résultats que l'on est en droit d'attendre de telles méthodes.

En effet, ce qui a été dit concernant les difficultés auxquelles on se heurte quand on veut déterminer, par des méthodes chimiques, la nature des fonctions simples présentes dans une molécule, lorsque ces fonctions sont liées directement les unes aux autres, reste valable quand on s'adresse, pour les mêmes fins, à l'analyse spectrale. Les composés organiques qui absorbent des lumières visibles possèdent tous plusieurs chromophores (constitués par des fonctions simples) liés les uns aux autres et qui, par suite, s'influencent mutuellement. Cette interaction a géné-

ralement pour conséquence de modifier profondément l'absorption « limite » de chacun des chromophores. Il en résulte, que le spectre d'absorption de la molécule considérée ne contient pas, en général, les bandes qui caractérisent cette couleur « limite ».

Par ailleurs, observons que les schémas qui sont utilisés pour représenter les molécules organiques indiquent seulement les positions des noyaux atomiques dans l'édifice moléculaire, la nature des fonctions présentes et la façon dont elles sont assemblées sur le squelette carboné.

Mais ces schémas sont impuissants, non seulement à rendre compte des changements que peuvent subir les propriétés « limites » des fonctions, lorsqu'elles s'influencent mutuellement à l'intérieur des molécules, mais encore, à suggérer les variations, dans le comportement spectral de ces molécules, qu'entraîne une modification dans les orbites des électrons de valence des atomes.

De telles modifications, dues par exemple à une déformation des angles valentiels provoquée soit par la fermeture d'une chaîne, soit par un effet stérique (accumulation de radicaux ramifiés sur un même atome), soit encore par influence électrostatique entre éléments ou radicaux présents sur une même molécule ou sur des molécules voisines, sont parfois accompagnées d'une variation considérable d'absorption.

Il est aisé de concevoir que, dans la série du triphénylméthane, les orbites électroniques du carbone central qui se trouve lié à trois radicaux aromatiques porteurs de fonctions capables de s'influencer mutuellement, puissent aisément subir des déformations du genre de celles dont il vient d'être question.

Sauf en ce qui concerne l'hypothèse d'Ostwald sur la coloration de ions, la couleur visible des corps organiques a surtout été expliquée, jusqu'en 1900, par des modifications de structure dans lesquelles n'intervenaient que des changements dans les positions respectives des atomes présents ou dans celles de leurs liens valentiels sans que la nature de ces liens se trouve discutée.

La connaissance de la structure électronique des corps, la découverte de certains phénomènes de coloration dont on ne pouvait aisément expliquer l'apparition par les formules ordinaires (couleur des radicaux libres, des sels de triarylméthyles et des combinaisons halochromes) ont donné, au début de ce siècle, une impulsion nouvelle à l'étude des relations entre la structure des corps organiques et leur couleur.

De nouvelles conceptions furent alors imaginées afin d'expliquer les phénomènes observés. Selon les uns, l'apparition de la couleur visible se produirait dans les corps organiques lorsqu'ils contiennent un atome possédant une valence de nature particulière (valence « carbonium » de Baeyer), selon les autres elle devait être attribuée à la présence d'atomes plus ou moins non saturés soit par suite de la rupture d'un ou de plusieurs de leurs liens valentiels (cas des radicaux libres), soit encore par formation d'associations moléculaires (combinaisons quinhydroniques), selon d'autres encore à la présence d'ions libres. Enfin, d'après certains savants, et ces conceptions sont encore actuellement très défendues, les molécules organiques doivent être considérées comme des sels complexes dans le sens de Werner.

Nous verrons que la plupart de ces hypothèses, soumises au contrôle expérimental au moyen de l'analyse spectrale, sont à écarter définitivement et que, s'il en est qui peuvent être considérées comme raisonnables quand il s'agit d'expliquer la couleur de certaines séries de corps, elles deviennent inacceptables quand on tente de les appliquer à tous les phénomènes de coloration.

Il me semble utile, avant de discuter les structures que l'on doit attribuer aux combinaisons colorées du triphénylméthane, d'après leurs spectres d'absorption, d'exposer brièvement, parmi les hypothèses qui jusqu'ici avaient été envisagées pour expliquer l'apparition de la couleur visible dans ces molécules, celles dont on a fait le plus état et d'indiquer les principales objections qu'elles soulèvent.

J'exposerai ensuite comment l'étude des spectres d'absorption des dérivés du triphénylméthane, qui a conduit pour les benzaurines, les phtaléines, les fluorescéines... à la découverte de l'existence de trois formes colorées en lumière visible (désignées par A, B, B') doit avoir pour conséquence de modifier profondément les conceptions émises jusqu'ici concernant non seulement la structure de ces combinaisons, mais aussi de préciser la nature encore si mystérieuse des phénomènes dits d'halochromie (couleur des quinhydrones, des sels de triarylméthyles...).

Hypothèses émises jusqu'ici sur la structure des dérivés du triphénylméthane colorés en lumière visible.

Hypothèse de la structure quinoïde. — Simultanément, en 1888, Armstrong (1) et Nietzki (2) ajoutèrent aux groupes chromophores indiqués par Witt, les chromophores complexes constitués par des noyaux ortho- et para- quinoniques. C'est

à la présence de ces noyaux que Nietzki attribua, en particulier, la coloration des oxyazoïques et celle des dérivés du triphénylméthane (fuchsines, phtaléines, fluorescéines).

Il est aisé de montrer que si, dans l'état actuel de nos connaissances concernant la structure des corps organiques, on peut admettre que de nombreux colorants possèdent des noyaux quinoïdes, la présence de tels noyaux n'est pas nécessaire pour communiquer aux molécules une absorption dans le visible. C'est ainsi, par exemple, que les éthers des oxyazoïques, qui ne peuvent prendre la forme quinonique, sont utilisés dans certains cas comme matières colorantes, et que leur couleur est souvent très voisine de celle de l'oxyazoïque correspondant (voir fig. 1 les courbes d'absorption du para-oxyazobenzène (1) de son éther oxyde (2), du jaune brillant (3) et de son diéther éthylique, la chrysophénine (4).

De même, s'il est raisonnable d'attribuer la structure quinoïde à certains dérivés hydroxylés du triphénylméthane (benzaurine, phtaléines, fluorescéines...), une telle structure ne peut être admise pour représenter, par exemple, les formes colorées des éthers oxydes phénoliques des triarylcarbinols, de leurs éthers halogénés, celles des diéthers-oxydes des phénolphtaléines dans les acides concentrés (voir fig. 2). On peut également citer de nombreux exemples analogues dans la série du xanthène.

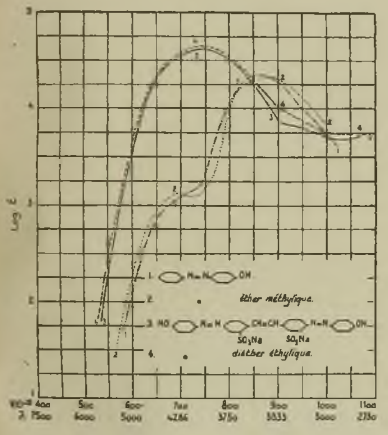


Fig. 1.

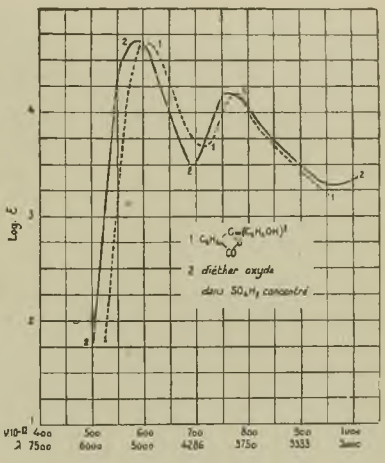
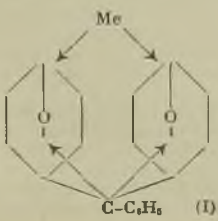
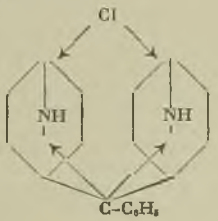


Fig. 2.

Hypothèse des oscillations. — Baeyer (3), ayant observé que les colorants hydroxylés et aminés du triphénylméthane possèdent, en dehors du groupe quinonique, un second noyau portant, en para vis-à-vis du carbone central, un groupe NH_2 ou OH, pensa qu'il n'y avait aucune raison pour que, par exemple, dans la benzaurine ou dans le violet de Doebner ce soit l'un des noyaux plutôt que l'autre qui se trouve sous la forme quinonique. Il reprit l'idée de Baly qui avait attribué la coloration des dicétones à une isomérie dynamique, et il admit que l'apparition de la couleur visible, dans ces susbtances, est due à l'existence d'un mouvement périodique provenant de l'oscillation d'un atome d'H, de métal ou d'halogène entre les deux atomes d'O ou d'N, en sorte que, chacun des noyaux prend alternativement la forme benzénique ou quinonique. L'auteur représente les sels de benzaurine et le violet de Doebner par les schémas (I) et (II).



(I)

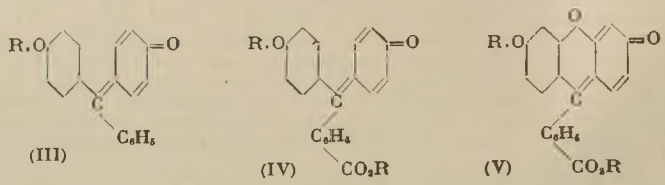


(II)

Cette hypothèse, qui a été assez longtemps défendue, semble actuellement abandonnée sous sa forme primitive.

Il est assez difficile de comprendre, du point de vue physique, que de telles oscillations d'un atome favorisent l'absorption d'une certaine longueur d'onde dans l'ultraviolet et le visible. Par ailleurs, des raisons d'ordre expérimental sont en contradiction formelle avec une telle conception.

R. Meyer et O. Fischer (4) ont déjà souligné que la fuchsone, qui ne peut présenter un tel phénomène, possède une absorption voisine de celle de la benzaurine. De même Schlenk (5) a observé que la tétraméthyldiaminofuchsone, dans laquelle toute oscillation du genre imaginée par Baeyer est impossible, est colorée dans le visible.



De mon côté, j'ai mis en évidence, dans la série du triphénylméthane et du phénylxanthène, que les benzaurines, les esters des phtaléines et des fluorescéines ont, soit en milieu neutre, soit dans les acides, sensiblement le même spectre que celui de leurs éthers oxydes respectifs (III), (IV), (V) (qui ne contiennent plus d'H pouvant osciller) comme on peut le voir sur la figure 3 qui contient les courbes d'absorption de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine et de son éther-oxyde dans le benzène (1) et (2) et dans SO_4H_2 (3) et (4) et sur la figure 4 les courbes de l'ester de la fluorescéine et de son éther-oxyde dans l'alcool (1) et (2) et dans SO_4H_2 (3) et (4).

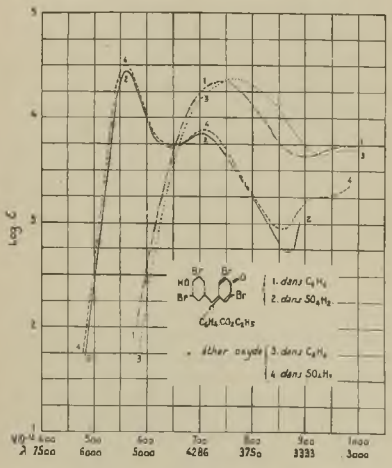


Fig. 3.

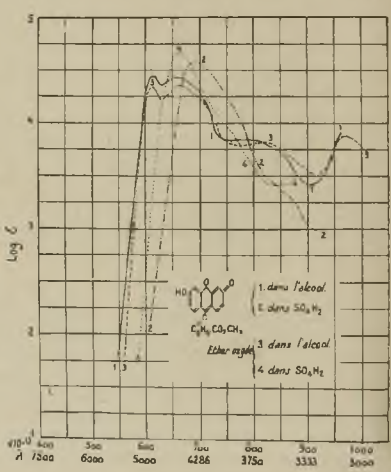


Fig. 4.

Théorie des ions. — Ostwald (6) a cru pouvoir expliquer, par un simple phénomène d'ionisation, le comportement des indicateurs colorés. Il a admis que ces composés sont des corps ayant un caractère acide ou basique faible et dont l'ion possède une couleur différente de celle de la molécule non dissociée. D'après ce savant, la molécule de phtaléine non ionisée est incolore mais, sous forme de sel alcalin, elle se dissocie et son ion organique apparaît coloré.

Cette conception fut combattue par Stieglitz (7) (1903) puis par Hantzsch (8) (1906), qui furent d'avis l'un et l'autre que tout changement de couleur, par formation de sels avec des atomes métalliques incolores, est accompagné de transformations intramoléculaires.

L'étude des spectres des dérivés aminés et des dérivés hydroxylés du triphénylméthane permet d'établir que la théorie d'Ostwald n'est pas à retenir.

Dans tous les cas où il m'a été possible d'étudier l'absorption d'une substance, de son sel et de l'un de ses éthers (ester ou éther) sans qu'il se produise de changement de structure quand on passe de l'un à l'autre de ces composés, j'ai en effet constaté qu'ils ont sensiblement la même absorption. C'est ainsi, par exemple, que le violet hexaméthylé (dans l'eau et dans l'alcool), sa base et son éther-oxyde (en solution alcoolique) ont des spectres très voisins (voir fig. 5). C'est encore ainsi que l'éosine libre, dans l'alcool neutre, peut prendre une forme dont le spectre est identique à celui de son sel alcalin (voir la fig. 6).

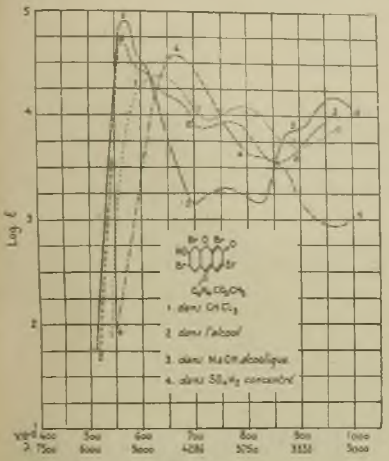


Fig. 5.

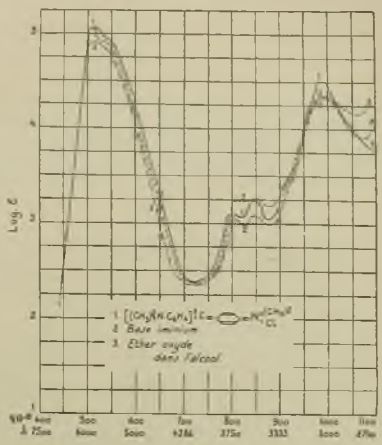


Fig. 6.

Conceptions sur la structure des combinaisons halochromes.

Baeyer et Villiger (9) désignèrent sous le nom d'halochromie le fait que certains corps incolores ou peu colorés en lumière visible, fournissent des solutions fortement colorées quand on les dissout dans les acides concentrés, et sous le nom d'halochrome les corps qui possèdent cette propriété. L'apparition de la couleur qui accompagne la formation des composés d'addition que donnent parfois les cétones, quinones, quinone-imines..., avec les phénols, les arylamines, les carbures aromatiques fut, par la suite, attribuée au même phénomène.

Hantzsch (10) a insisté avec raison sur le fait que cette notion repose sur une base purement empirique et n'explique pas le phénomène.

Diverses hypothèses furent imaginées concernant les formules que l'on doit attribuer aux combinaisons halochromes afin de rendre compte de leur comportement spectral. Les savants qui les ont proposées, ou qui les ont défendues, les ont généralement admises pour expliquer la couleur des dérivés aminés et celle des combinaisons hydroxylées du triphénylméthane.

Certaines de ces conceptions furent rapidement abandonnées soit parce que leur contrôle expérimental n'a pu être effectué, soit encore parce que ce contrôle ne les a pas vérifiées; enfin, il en est qui sont encore défendues. Toutefois, ainsi qu'on le verra par la suite, aucune d'elles ne peut rendre compte d'une façon satisfaisante de tous les faits observés.

Formules de Baeyer (hypothèse de la valence carbonium). — Afin d'expliquer que des corps tels que la dibenzylidène-acétone et les triarylcarbinols incolores deviennent fortement colorés dans les acides concentrés, que les sels de triarylméthyles conduisent le courant comme les sels d'NH_4 quand on les dissout dans SO_4, afin, aussi de rendre compte du comportement spectral des colorants dérivés du triphénylméthane, Baeyer (9) (avec Villiger) poursuivit de 1902 à 1909 une série de recherches concernant les propriétés générales de ces substances et, plus particulièrement, le rôle que joue le carbone central dans les phénomènes observés.

Il étudia les réactions de l'hydroxyle du triphénylcarbinol, et mit en évidence le caractère basique de ce composé. Il constata que l'introduction de groupes $O.CH_3$, en para sur les noyaux benzéniques, augmente la basicité de la molécule ainsi que l'activité chimique de l'hydroxyle carbinolique. Il fut ainsi amené à

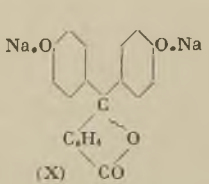
établir une analogie entre les propriétés de ces carbinols et ceux d'une base telle que HONa. Il supposa que, dans certaines conditions, le radical triphénylméthyle peut se comporter comme un métal de la même façon que NH_4 en chimie minérale.

De l'ensemble des faits observés, Baeyer conclut que le carbone central des dérivés colorés du triphénylméthyle possède une valence d'une nature particulière et admit qu'un sel de triarylméthyle peut avoir deux constitutions : celle d'un éther ordinaire et celle d'un composé possédant une valence ionisable. Il donna à cette dernière le nom de « *valence carbonium* » et la représenta par une ligne brisée.

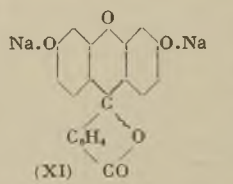
D'après cela, un halogénure de triarylméthyle incolore aurait la formule ordinaire (VI) et la variété colorée celle du sel de carbonium (VII).

$Ar_3{>}C.X$ (VI) $\quad Ar_3{>}C{\sim}X$ (VII) $\quad (NH_2.C_6H_4)_3{>}C{\sim}X$ (VIII) $\quad (NH_2.C_6H_4)_3{>}C{\sim}OH$ (IX)

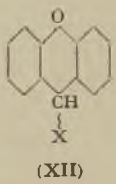
Ce savant pensa pouvoir de la même façon rendre compte des propriétés spectrales des colorants dérivés du triphénylméthane et du phénylxanthène. C'est ainsi, en particulier, qu'il attribua à la fuchsine et à sa base colorée les formules (VIII) et (IX), aux sels alcalins de la phtaléine et de la fluorescéine les formules (X) et (XI) et, enfin, aux sels de carboxonium de Werner la structure (XII).



(X)



(XI)



(XII)

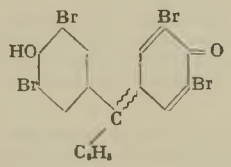
$(NH_2C_6H_4)_2{>}C{\sim}\langle\bigcirc\rangle{=}NH$ (XIII) $\qquad$ $(HO.C_6H_4)_2{>}C{\sim}\langle\bigcirc\rangle{=}O$ (XIV)

Pour les corps tels que la base d'anhydre de la fuchsine (base Homolka), les fuchsones, les benzaurines..., qui ne peuvent prendre la forme d'un dérivé du triphénylméthyle, Baeyer leur attribua la forme quinonique, mais en admettant que les liens valentiels qui unissent le carbone central au noyau quinonique, sont des liaisons « *carbonium doubles* ». Il représenta la base d'Homolka par (XIII) et la benzaurine selon (XIV) (les sels de Na ayant la même structure).

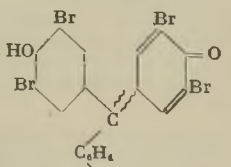
Cette conception de la valence carbonium fut jugée inadmissible par Gomberg (11) qui déclara ne pas comprendre comment deux corps, ayant la même constitution, étant structurellement et spatialement identiques, puissent posséder de telles différences de propriétés et, en particulier, de couleur.

La connaissance des spectres d'absorption des corps appartenant à la série du triphénylméthane et du phénylxanthène permet également d'écarter l'hypothèse de Baeyer.

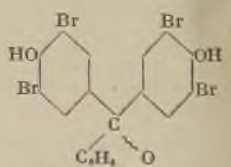
Si en effet on adopte les conceptions de ce savant, on devrait représenter les dérivés tétrabromés de la benzaurine, de l'ester de la phénolphtaléine et de la sulfonephénolphtaléine par les schémas (XV), (XVI) et (XVII).



(XV)



(XVI)



(XVII)

La première et la seconde de ces substances possèdent une valence « *carbonium double* » alors que la troisième n'en a qu'une simple. A cette différence de structure devrait correspondre une différence d'absorption entre, d'une part, les deux premiers composés, et d'autre part, le troisième. Or il n'en est rien. Ainsi qu'il m'a été donné de le constater, quelles que soient les formes tautomères sous lesquelles se trouvent ces corps, sous une forme donnée, ils possèdent sensiblement les mêmes spectres, compte tenu des substitutions, comme on peut le voir sur les

figures 7 et 8 qui contiennent les courbes d'absorption des corps (XV), (XVI) et (XVII) en milieu neutre (fig. 7) et en présence d'alcalis (fig. 8).

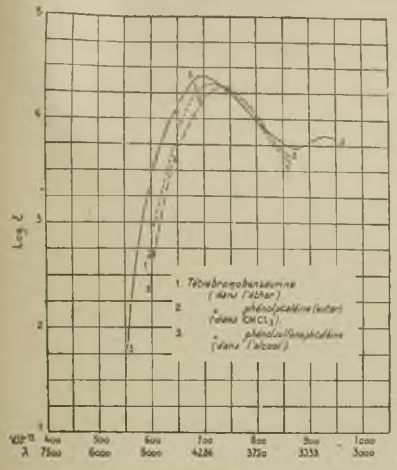


Fig. 7.

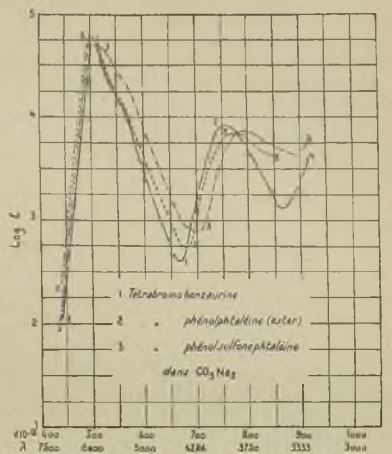


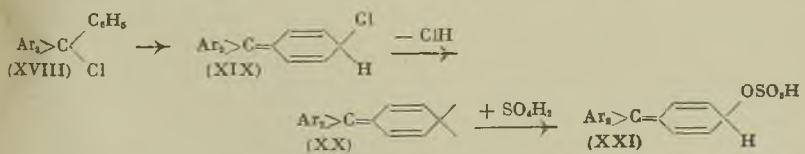
Fig. 8.

On peut trouver de tels exemples dans la série du xanthène. C'est ainsi que les fluorescéines libres qui, d'après Baeyer, auraient une structure différente de celle de leurs esters (les premiers ayant une valence carbonium simple alors que les seconds en ont une double), possèdent, sous leurs différentes formes, les mêmes spectres, ce qui correspond à une structure identique.

Formules de Kehrmann et Wenzel (structure quinocarbonium). — Comme la précédente, cette hypothèse fut d'abord proposée afin d'expliquer la coloration des halogénures de triarylméthyles dans SO_4H_2 concentré ainsi que celle de leurs produits d'addition avec certains sels. Par la suite, elle fut étendue à la structure des matières colorantes.

Norris (12) avaient supposé que les radicaux libres colorés possèdent une structure quinoïde avec un carbone divalent à caractère basique et attribué la formule (XX) au triarylméthyle. Kehrmann et Wenzel (13) s'inspirant de cette conception, émirent l'opinion qu'un sel de triphénylméthyle coloré apparaît comme dérivant du carbure (XX) par addition d'une molécule d'acide sur ce carbone.

D'après ces auteurs, le chlorure incolore possède la structure benzénoïde (XVIII), et le chlorure coloré la structure quinocarbonium (XIX) comparable au chlorure d'NH_4. La formation d'un corps coloré par action de SO_4H_2 ou d'un sel (Cl_4Sn, par ex.) sur le chlorure incolore, s'effecturait ainsi : (XVIII) s'isomériserait d'abord en (XIX) lequel perdrait ClH en donnant le carbure non saturé (XX) qui, par addition de SO_4H_2 (ou de sel), fournit le sulfate (ou le sel double) coloré (XXI). Ces transformations peuvent être représentées par le schéma :



Par la suite, Kehrmann (14) modifia légèrement son hypothèse. Il supposa que la couleur des sels de triarylméthyle est due à la fixation d'une molécule d'acide sur le carbone central qui, de ce fait, deviendrait hexavalent.

Plus tard, Gomberg (15) adopta également la formule (XIX) pour représenter le chlorure de triphénylméthyle coloré et admit que ces sels dérivent d'une base de même structure dans laquelle OH a remplacé Cl. Toutefois, il critique le processus de la transformation du corps incolore en combinaison colorée imaginé par Kehrmann. Il lui semble en particulier difficile d'admettre, dans le cas des dérivés para-substitués du triphénylméthane, que, lors de la transformation inverse de la combi-

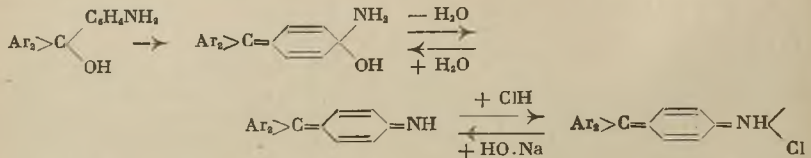
naison colorée en corps incolore, le même substituant vient à nouveau se fixer dans la même position.

Les résultats obtenus au cours de recherches faites en vue de contrôler son hypothèse le conduisirent à penser que le passage de la forme incolore à la forme colorée s'effectue en trois stades :

1° Tautomérisation en forme quinoïde; 2° Apparition d'un caractère basique ou salin; 3° ionisation des électrolytes ainsi formés.

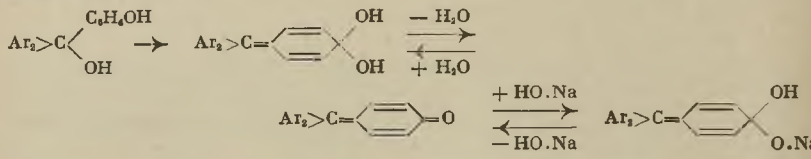
Le premier de ces stades aurait une action déterminante, les autres ne seraient qu'accessoires.

Il admet que le comportement spectral des colorants du triphénylméthane peut s'interpréter de la même façon. D'après cela, la formation de para-fuchsine à partir de la para-rosaniline se ferait suivant le processus (Ar = $NH_2.C_6H_4$) :



Sous l'influence des alcalis, les mêmes transformations ont lieu dans l'ordre inverse : sel d'iminium, quinone-imine, quinol, carbinol.

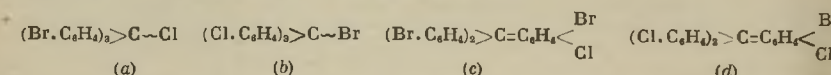
De même, la formation des aurines à partir des carbinols incolores s'effectuerait comme suit :



L'hypothèse d'une structure quinocarbonium fut très vivement critiquée par Baeyer (16) qui défendait, à la même époque, son hypothèse de la valence « carbonium ». Il cite en particulier les arguments suivants :

Si le sulfate de trianisylcarbinol possédait la structure quinocarbonium, on devrait observer un départ aisé de sulfovinate de méthyle: or il n'en est rien. Il a en effet constaté, avec Villiger, que le trianisylcarbinol est régénéré de ses solutions sulfuriques. De plus, il a établi expérimentalement que les trois groupes méthoxy sont équivalents, ce qui ne serait pas le cas avec la forme quinocarbonium.

Par ailleurs, si l'on considère les combinaisons colorées obtenues en traitant par Cl_3Fe le chlorure de tri-*p*-bromotriphénylméthyle ou le bromure de tri-*p*-chlorotriphénylméthyle, d'après la théorie de Baeyer (valence « carbonium ») ces corps doivent être représentés par (*a*) et (*b*) alors que, en adoptant la conception quinocarbonium, ils doivent avoir les formules (*c*) et (*d*).



Quand on hydrolyse ces composés, avec (*a*) on doit obtenir seulement du Cl et avec (*b*) du Br, alors qu'avec les corps (*c*) et (*d*) on doit observer un départ des deux halogènes. Or l'expérience prouve que c'est la première réaction qui s'effectue.

L'ensemble des résultats qu'il a obtenu au cours de ses recherches, conduit Baeyer à émettre les conclusions suivantes : les colorations des sels de triarylméthyle sont dues à l'halochromie alors que celles qui sont observées dans les séries de l'aurine et de la fuschine correspondent à la formation de groupes quinoïdes.

De leur côté, Schlenk et Marcus (17) puis Hantzsch (18) s'élèvent également contre l'hypothèse de la structure quinocarbonium. En particulier, Hantzsch critique les dernières formules proposées par Kehrmann pour représenter les sels acides des triphénylcarbinols. Il déclare que cette hypothèse non seulement est inutile mais encore ne correspond pas à la constitution de la plupart de ces combinaisons salines, car ce n'est pas une molécule de ClH que fixe le chlorure de triphénylméthyle mais 6, ainsi que l'a montré Kurt Meyer (19). De plus, étant donné que les halogénures de triarylméthyle se colorent en jaune sous l'influence de certains solvants neutres, donc sans addition d'acide, on doit en déduire que la nouvelle acidification ne joue pas le rôle exclusif que lui attribue Kehrmann.

Ajoutons enfin que le fait seul que la transformation d'une benzoquinone en quinol provoque, ainsi que je l'ai constaté, un déplacement important de l'absorption vers les courtes longueurs d'onde (lepremier corps est jaune et le troisième est incolore) (voir fig. 9.)), permet, semble-t-il, d'écarter définitivement la formule quinocarbonium pour représenter les colorants hydroxylés du triphénylméthane.

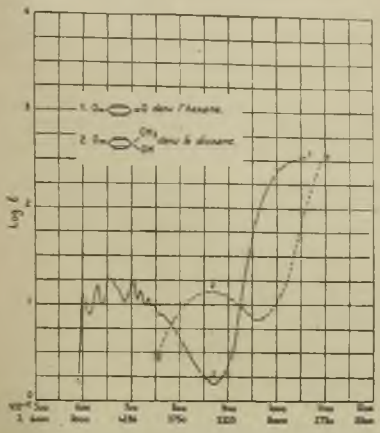


Fig. 9.

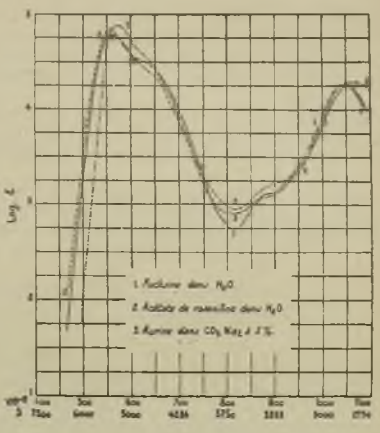


Fig. 10.

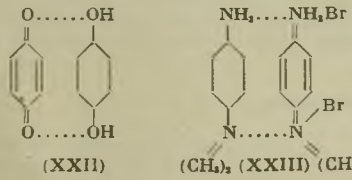
Structures des combinaisons quinhydroniques.

Aux conceptions précédentes, concernant la structure des sels de triarylcarbinols, il convient d'ajouter celles qui ont été envisagées pour représenter les composés halochromes constitués par les produits d'addition des cétones, quinones, quinoneimines soit avec des corps organiques, soit avec des substances minérales. Alors que ces combinaisons ont le plus souvent une coloration intense, les corps qui les constituent sont incolores ou peu colorés (la benzoquinone est jaune, l'hydroquinone est incolore, alors que la quinhydrone est verte).

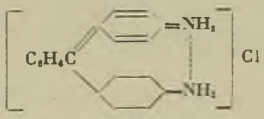
Les hypothèses ainsi émises furent en général proposées pour expliquer la structure des colorants dérivés du triphénylméthane.

Formule de Willstätter et Piccard. — Les premières formules attribuées à la quinhydrone : celle de Jackson (20) (1895) et celle de Posner (21) (1905) ne pouvaient rendre compte ni de la coloration intense ni de la facile dissociation de ces corps.

Willstätter et Piccard (22) imaginèrent que, dans ces combinaisons, les corps s'unissent par des valences partielles. La quinhydrone était représentée par (XXII) et le rouge de Wurster par (XXIII).



(XXII) (XXIII)



(XXIV)

Après une étude comparative des propriétés spectrales du rouge de Wurster d'une part, du violet de Doebner et de la fuchsine d'autre part, ils admirent que les sels de ces substances sont constitués par un noyau quinonique faiblement coloré et par un ou deux groupes aminés aromatiques et représentèrent le violet de Doebner par (XXIV). D'après cela, ces colorants seraient des quinhydrones internes.

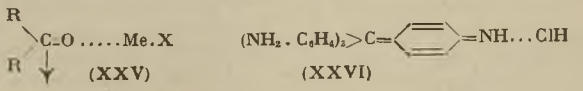
Nous verrons, lors de la discussion concernant la structure des dérivés colorés du triphénylméthane, qu'une telle hypothèse ne présente aucune utilité pour la compréhension et pour l'interprétation des phénomènes.

Formules de Pfeiffer. — De son côté, Pfeiffer (23), à la suite de recherches sur les phénomènes d'halochromie, admit que les réactions qui donnent lieu à ces phénomènes, sont accompagnées d'une variation dans l'affinité de certains éléments, ce qui provoque une non saturation (dans le sens de Werner) de l'un d'eux qui, de ce fait, devient chromophore.

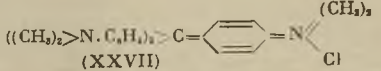
D'après l'auteur, dans le cas d'une cétone, le phénomène s'expliquerait ainsi : lorsqu'un corps se fixe sur le groupe $>C=O$ non seulement il sature la faible affinité de la valence résiduelle de l'O mais, de plus, s'empare d'une fraction plus ou moins grande de l'affinité qui reliait cet O au carbone. Il s'ensuit que cet élément possède alors une certaine quantité d'affinité libre, ce qui lui donne le caractère chromophore analogue à celui du carbone central des radicaux libres du triphénylméthane.

Du point de vue électronique, l'auteur pense que le fait d'être un atome plus ou moins non saturé, correspond à un relâchement des électrons de valence de cet atome, ce qui aurait comme conséquence un déplacement de l'absorption vers le rouge.

Dans les formules, il indique par une flèche l'atome qui, après la combinaison, possède de l'affinité libre et, par suite, constitue le chromophore. Il représente, par exemple, les composés d'addition des cétones avec les sels selon (XXV).



(XXV) (XXVI)



(XXVII)

Ce savant a cru pouvoir expliquer, de la même façon, non seulement la coloration des combinaisons halochromes de nature quinhydronique mais encore celle des colorants aminés du triphénylméthane. C'est ainsi qu'il attribue à la fuchsine la formule (XXVI).

Par contre, ne pouvant représenter les formes colorées des hydroxyfuchsones comme des produits d'addition avec des acides ou des sels, il déclare qu'elles constituent un cas particulier. En tant que cétones elles s'unissent aux acides mais, selon lui, le changement d'absorption qui en résulte se traduit par une élévation et non par un approfondissement de la couleur. Il estime vraisemblable qu'elles constituent des composés du type quinhydronique formés par saturation intramoléculaire des valences partielles.

L'ensemble des conceptions de Pfeiffer soulèvent de sérieuses objections. Si, selon ce savant, on attribue la formule (XXVI) à la fuchsine on doit représenter sa base, la rosaniline, par un schéma semblable, dans lequel ClH est remplacé par H_2O. Étant donné que ces deux substances ont des spectres tout à fait semblables il semble difficile de comprendre que, du point de vue de l'halochromie, ClH provoque le même effet que H_2O.

Par ailleurs, le violet cristallisé (XXVII), sa base et son éther oxyde, qui ne peuvent prendre les formules de composés d'addition avec des acides, ont des spectres très voisins de ceux de la fuchsine et de ses dérivés, compte tenu de la présence des groupes CH_3 sur l'N.

Enfin, l'opinion de Pfeiffer concernant une différence entre le comportement spectral des dérivés aminés et celui des dérivés hydroxylés du triphénylméthane est en complète opposition avec les faits observés. C'est ainsi que les solutions des sels de rosaniline et d'aurine ont, en milieu aqueux, des absorptions très voisines (voir fig. 10).

Formules complexes.

Les formules organiciennes classiques s'étant révélées impuissantes à rendre compte de la coloration des sels de triarylméthyle, quelques savants furent conduits à penser que ces sels sont des complexes, au sens de Werner, dans lesquels le reste acide est situé sur la sphère extérieure et par suite ne peut se trouver lié à un endroit particulier de la molécule. Ils attribuèrent aux sels incolores la structure ordinaire (*a*) et aux sels colorés la formule (*b*). L'équilibre entre les deux formes étant représenté selon :

(*a*) (*b*)

Par la suite, les propriétés spectrales des colorants du triphénylméthane et du phénylxanthène furent interprétées de la même façon.

Dans l'ensemble, les nombreuses formules proposées pour représenter les combinaisons colorées de ces deux séries, ne diffèrent les unes des autres que par la manière dont les auteurs considèrent la structure du radical carboné situé à l'intérieur de la parenthèse. Elles ont, pour la plupart, ceci de commun, c'est qu'elles suggèrent que la couleur visible de ces molécules n'apparaît que si ce sont des sels et si le radical carboné joue le rôle d'un ion.

Il ne peut être question, dans le cadre de cet exposé, de résumer et de discuter, même brièvement, chacune des conceptions qui ont été ainsi émises, elles ont en général soulevé de très vives controverses et les auteurs qui les ont défendues étant restés sur leurs positions, aucune conclusion nette ne s'est dégagée jusqu'ici des discussions auxquelles elles ont donné lieu.

Je citerai parmi ces formules celles qui ont le plus particulièrement attiré l'attention des chimistes; j'indiquerai pour chacune d'elles les principaux arguments invoqués par leurs auteurs pour justifier la structure qu'ils attribuèrent au radical carboné, ainsi que les objections les plus importantes qu'elles soulèvent.

Formules de H. E. Fierz et H. Koechlin. — Ces auteurs (24) furent, semble-t-il, les premiers à considérer les colorants tels que les fuchsines, les safranines... comme des complexes. Ils représentèrent la fuchsine par (XXVIII) et la transposition de la rosaniline incolore en base colorée selon (XXIX) → (XXX).

$$\underset{\text{(XXVIII)}}{[(NH_2C_6H_4)_2{=}C]\ Cl} \qquad \underset{\text{(XXIX)}}{(NH_2C_6H_4)_3{-}C.OH} \rightarrow \underset{\text{(XXX)}}{[(NH_2C_6H_4)_2{=}C]\ OH}$$

Ils estimèrent que cette notation schématique rend superflu le recours aux images de valence et aux formules, lesquelles paraissent généralement peu satisfaisantes.

Formules de Hantzsch. — Quelques années plus tard, Hantzsch (25), qui paraît avoir ignoré le travail précédent, rejette toutes les hypothèses imaginées jusqu'alors concernant la structure des sels colorés du triphénylméthyle (valence carbonium; formule de Baeyer, hypothèse de Pfeiffer, constitution quinocarbonium, conception d'Hoffmann...), et consacre de nombreux mémoires à l'étude de ces sels. Je résumerai brièvement l'essentiel des conclusions de cet auteur.

Il admet qu'il existe deux groupes bien distincts de dérivés du triphénylméthane, transformables les uns en les autres réversiblement soit à l'état solide, soit en solution. Les uns, qui dérivent normalement du triphénylméthane, sont incolores ou peu colorés, non électrolytes; ce sont des pseudo-sels auxquels Hantzsch attribue la formule (*a*).

Les autres sont des sels complexes (sels de triphénylcarbonium) (*b*), dans lesquels le carbone méthanique, qui fonctionne comme atome central, ne se trouve lié qu'aux trois noyaux aromatiques. Le résidu acide est situé sur la sphère extérieure et se trouve en liaison indirecte ou ionogène avec le carbone méthanique. Ce sont les vrais sels colorés, moins stables que les sels incolores. Ils dérivent tous d'une vraie base (*c*) ayant la même couleur que le sel et qui peut également se transformer en pseudo-base incolore selon (*c*) → (*d*).

Hantzsch pense qu'il y a également lieu d'admettre que les sels alcalins colorés sont des sels complexes (*e*) dans lesquels le radical carboné joue le rôle d'anion. Il souligne que le radical triphénylméthyle (*f*) est le premier et unique ion amphotère pouvant jouer alternativement les rôles d'un anion et d'un cation. Il considère ces ions comme des électro-isomères. En plus de leur signe, ces deux isomères diffèrent par leur couleur : l'anion est rouge et le cation jaune. Le troisième isomère, le triphénylméthyle libre, se différencie nettement des deux autres du point de vue optique, ce qui est normal en somme puisqu'il s'agit d'un corps non saturé avec un carbone trivalent.

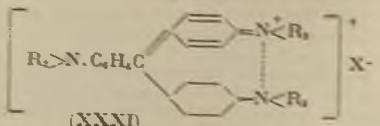
$$\underset{(c)}{[Ar_3{=}C]\ OH} \rightarrow \underset{(d)}{Ar_3{=}C.OH} \qquad \underset{(e)}{[Ar_3{=}C]Na} \qquad \underset{(f)}{(C_6H_5)_3{=}C}$$

$$\underset{(g)}{(C_6H_5)_3{=}C.Br} \rightleftarrows \underset{(h)}{[(C_6H_5)_3{=}C]\ Br}$$

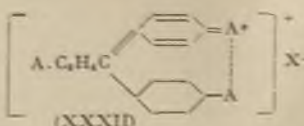
Dans les solvants indifférents, tous les sels de triphénylcarbonium sont partiellement isomérisés en composés normaux du triphénylméthyle. L'auteur a étudié l'action isomérisante de divers solvants sur le bromure de triphénylméthyle. Ce corps se dissout sans coloration dans $C\,Cl_4$, le tri- et tétrachloréthylène, le chloroforme pur. Dans les autres solvants il est coloré; dans ce cas on doit admettre un équilibre entre (*g*) et (*h*).

Quelques années plus tard, Hantzsch (26) émet l'hypothèse que les colorants dérivés du triphénylméthane sont des sels complexes dans lesquels les cations possèdent

la structure de combinaisons mériquinoniques internes. Il les représente par les schémas (XXXI) et (XXXII) qu'il nomme « formules de conjonction ».



(XXXI)



(XXXII)

Formules de Lifschitz. — A la suite de recherches sur la « fonction chromophore », Lifschitz (27) admit que la molécule d'une matière colorante doit contenir un système de doubles liaisons conjugué croisé et au moins une molécule pouvant se fixer à celui-ci par des valences complémentaires. De plus, il pense que ce n'est pas le groupe quinoïde qui constitue par lui-même le facteur principal de son action chromophorique, mais que c'est surtout sa souplesse, son aptitude à se transformer et à fixer certaines molécules. Il en résulte que, par une addition ou une substitution convenable on peut donner à l'atome de carbone central une action chromophorique intense.

Après avoir mesuré l'absorption, le poids moléculaire et la conductibilité d'un certain nombre de dérivés du triphénylméthane, les uns incolores, les autres colorés, il tire des résultats obtenus les conclusions suivantes :

1° Contrairement à l'opinion de certains savants (Hantzsch en particulier), il n'y a pas de parallélisme entre la couleur des sels et leur conductibilité. Par conséquent la couleur des colorants du triphénylméthane ne dépend pas de leur ionisation mais de la nature du solvant;

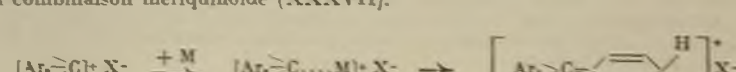
2° Les sels colorés sont fortement associés et l'intensité de leur coloration augmente avec le poids moléculaire. Ils doivent leur couleur à une constitution mériquinoïde.

Il estime que les données spectroscopiques acquises sont insuffisantes pour qu'il soit possible d'interpréter toutes les analogies optiques des triphénylméthanes halochromes avec les matières colorantes et avec les combinaisons moléculaires des quinones et des cétones. L'activité chromophorique du carbone trivalent et de l'atome de carbone central d'un système conjugué croisé doit, d'après lui, pouvoir s'expliquer par l'apparition d'un électron mobile. Cet électron peut être élevé sur un autre niveau quantique par l'absorption d'une petite quantité d'énergie lumineuse. La facilité à l'ionisation de la quatrième valence du carbone central du triphénylméthane explique également la formation de radicaux libres.

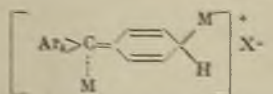
Les conceptions de cet auteur concernant le processus de la transformation des dérivés du triphénylméthane en matières colorantes peuvent être ainsi résumées :

Il admet, comme Hantzsch, que ces dérivés peuvent être divisés en deux classes. L'une comprend les combinaisons homopolaires, non électrolytes. La seconde contient les substances dans lesquelles la liaison entre le carbone central et X est hétéropolaire (XXXIII).

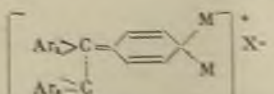
Ces dernières substances peuvent fixer certaines molécules M avec formation de sels complexes (XXXIV), lesquels sont incolores ou peu colorés, mais constituent le premier stade nécessaire à la formation des corps colorés. Les cations de ces sels peuvent prendre la forme quinoïde (XXXV) qui possède la propriété de donner des combinaisons moléculaires fortement colorées en fixant soit une seconde molécule M (XXXVI), soit encore une molécule d'électrolyte en donnant naissance à la combinaison mériquinoïde (XXXVII).



(XXXIII) (XXXIV) (XXXV)



(XXXVI)



(XXXVII)

Les conceptions précédentes furent vivement critiquées par Hantzsch et Burawoy (28). Ils déclarent avoir établi, par des mesures d'absorption et de conductibilité, que si les solutions incolores de sulfocyanate et de perchlorate de triphénylméthyle dans l'acétone, l'alcool, le nitrobenzène conduisent le courant, cette conductibilité est due à la présence d'acide libre formé par solvolyse.

De même, ils estiment que la coloration des sels ne saurait être attribuée à une association moléculaire étant donné que l'on observe une augmentation de l'intensité d'absorption de ces sels avec une élévation de la température et que certains d'entre eux, incolores à l'état solide, se dissolvent avec de fortes colorations.

De mon côté (29), j'ai constaté que, lorsqu'une solution neutre contient un mélange des formes A et B, l'équilibre entre ces formes se déplace en faveur de B à mesure que la dilution augmente. Or des trois formes A, B, B' que peuvent prendre les dérivés hydroxylés du triphénylméthane (voir p. 00), B est celle dont l'absorption est la plus intense et qui constitue la matière colorante des corps de cette série. Les figures 11 et 12 contiennent les courbes d'absorption de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine dans l'alcool et de la tétrabromophénolsulfonephtaléine dans l'eau à diverses concentrations. Dans l'un et l'autre cas, la courbe de la solution alcaline est celle de la forme B à l'état sensiblement pur. Il semble par suite difficile d'admettre, comme le pense Lifschitz, que la matière colorante B possède la constitution d'un polymère.

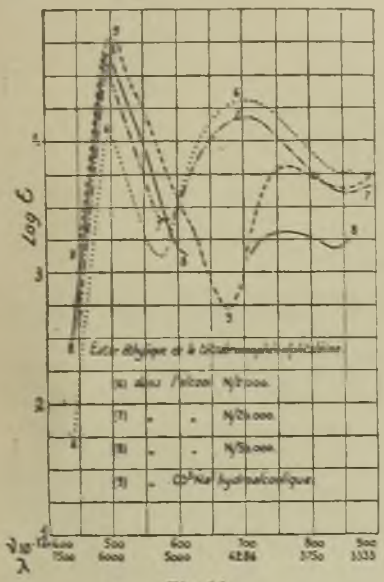


Fig. 11.

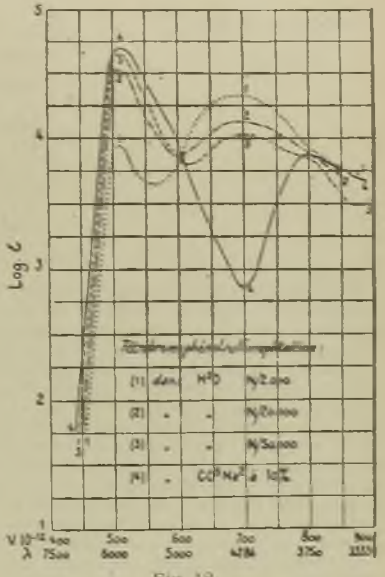


Fig. 12.

Formules de Dilthey et Wizinger. — Il est utile, à ce que je crois, d'analyser un peu plus longuement les hypothèses émises par ces auteurs concernant les structures que l'on doit attribuer aux colorants du triphénylméthane et du xanthène, pour la raison que ces hypothèses sont encore défendues et qu'ils ont publié assez récemment un ouvrage qui a été très diffusé et dont on semble avoir fait grand état.

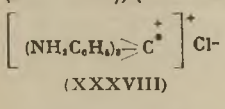
Dans l'ensemble, ces savants ont repris les idées d'Ostwald sur la coloration des ions, adopté, sous une forme un peu modifiée, l'hypothèse de Pfeiffer d'après qui, l'apparition de la couleur dans les combinaisons halochromes doit être attribuée à un état non saturé de certains atomes, et enfin utilisé la systématique de Werner pour établir leurs formules.

Dilthey (30) qui, dans un premier mémoire, estime que la structure quinoïde n'est pas satisfaisante, admet, comme Fierz, Kœchlin et Hantzsch, que les sels de tri-arylméthyle peuvent exister sous deux variétés, l'une incolore, non polaire, non conductrice, l'autre ionoïde et colorée. Il pense que si, avec Werner, on admet la tétracoordinance du carbone, la transformation du premier au second libère un lien de coordination sur le carbone central qui, de ce fait, devient non saturé coordinativement. D'après ce savant, cette non saturation coordinative est la cause de l'apparition de la couleur visible.

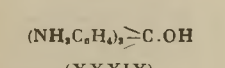
Plus tard, avec Wizinger, Dilthey (31) développe et précise les conceptions précédentes. D'une part ces auteurs considèrent que tout chromophore di- ou polyatomique doit être regardé non comme un chromophore unique mais comme un groupe de chromophores non saturés. C'est ainsi qu'ils attribuent respectivement

aux groupes $>C=C<$, $-N=N-$.. les formules $>\overset{\cdot}{C}-\overset{\cdot}{C}<$, $-\overset{\cdot}{N}-\overset{\cdot}{N}-$..; les atomes non saturés étant indiqués par un gros point.

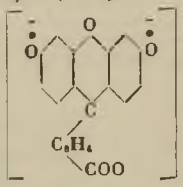
Ils insistent sur l'importance de l'état ionoïde en ce qui regarde la couleur des corps, et admettent que le passage d'un atome coordinativement non saturé à l'état d'ion, provoque une augmentation brusque de l'intensité d'absorption et un déplacement important de cette absorption vers les basses fréquences. Ils représentent les colorants par des formules complexes en ajoutant un point fort sur l'atome non saturé. C'est ainsi qu'ils attribuent à la fuchsine, à sa base non dissociée, au sel de sodium de la fluorescéine et à son chlorhydrate les formules (XXXVIII), (XXXIX), (XL) et (XLI).



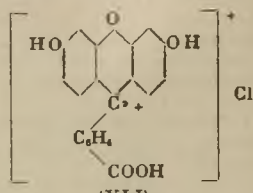
(XXXVIII)



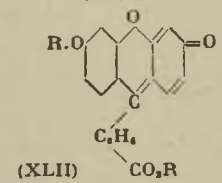
(XXXIX)



(XL)



(XLI)



(XLII)

En ce qui regarde les éthers colorés de la fluorescéine qui ne peuvent avoir la formule de complexes, Dilthey et Wizinger leur assignent la formule ordinaire (XLII) et considèrent que leur coloration est faible.

Les auteurs résument leurs conceptions par les énoncés suivants :

1° *Les chromophores sont des atomes non saturés coordinativement;*

2° *Le passage d'un atome coordinativement non saturé, à l'état ionoïde provoque une grande augmentation de l'absorption.*

Pour justifier le premier énoncé, ils font seulement état du fait que les radicaux libres, qui possèdent un atome coordinativement non saturé, sont colorés. En ce qui concerne le second énoncé, les auteurs se sont appuyés pour l'établir sur certains phénomènes d'halochromie et sur ce que, d'après eux, les bases des colorants aminés sont incolores ou peu colorés et que, comme dans le cas des métaux électropositifs, ces bases sont peu ionisées par rapport à leurs sels, en sorte que la couleur n'apparaît que par salification des bases [voir aussi R. Wizinger (32)],

Ces conceptions furent critiquées par divers auteurs. En particulier, Kehrmann montra que l'on ne peut rejeter la structure quinoïde pour de nombreuses séries de colorants.

Du premier énoncé je ne dirai rien; les auteurs remplacent les deux liens valentiels des groupes non saturés par une seule valence et deux points. Cela revient à formuler les doubles liaisons de façon différente de celle qui est utilisée ordinairement sans que cela constitue un progrès dans la représentation des structures.

L'argument invoqué par Dilthey et Wizinger pour justifier leur second énoncé n'a aucune valeur; il est en effet en contradiction avec les faits observés. Ces savants commettent une grave erreur lorsqu'ils affirment que les bases des colorants aminés du triphénylméthane sont incolores ou peu colorées. En milieu alcoolique neutre, les bases des fuchsines et leurs éthers oxydes ont sensiblement les mêmes spectres que ceux des sels correspondants (dans H_2O et dans l'alcool) comme on peut le voir sur les figures 5 et 10. Les mêmes faits ont été observés pour les colorants aminés dérivés du xanthène, de l'acridine...

Enfin, si dans la série des colorants hydroxylés du triphénylméthane et dans celle du phénylxanthène on étudie l'absorption des corps choisis par ces auteurs pour soutenir leur théorie, on constate également qu'elle est en complète contradiction avec l'expérience.

J'ai en effet observé que les benzaurines, les esters ainsi que les éthers des phtaléines et des fluoresséines qui, n'étant pas ionisés en milieu neutre, devraient, d'après Dilthey et Wizinger, être peu colorés, peuvent apparaître dans l'alcool sous une forme dont l'absorption est d'une part sensiblement la même que celle des solutions alcalines des combinaisons libres correspondantes et, d'autre part, se trouve située vers des fréquences plus basses que l'absorption de leurs sels chlorhydriques et sulfuriques.

C'est ainsi que, dans l'alcool, l'ester (XLII) est en équilibre sous deux formes; le spectre de l'une d'elles est très voisin de celui du sel alcalin (XLII) et le spectre de l'autre se trouve plus proche du rouge que celui du chlorhydrate (XLI) (voir fig. 4), le même phénomène se manifeste dans les cas de l'éosine (voir fig. 6) et dans celui de l'érythrosine. Je donne d'autres exemples dans la discussion qui suit.

Discussion de la structure complexe des dérivés du triphénylméthane.

Les théories qui viennent d'être exposées s'appuient sur l'hypothèse selon laquelle la coloration intense des benzaurines, phtaléines, fluorescéines, triarylcarbinols..., n'apparaît que lorsque ces substances ont la structure de sels complexes, dans le sens de Werner, et que le radical carboné, situé à l'intérieur de la parenthèse, fonctionne comme un ion. L'étude spectrale de ces combinaisons montre qu'une telle hypothèse ne peut être retenue.

Ainsi que je l'ai déjà signalé, la plupart de ces substances sont susceptibles de prendre, en milieu neutre, trois formes (désignées par A, B, B') colorées en lumière visible, transformables les unes en les autres réversiblement.

Or, l'une d'elles, la forme B, est celle dont le sel alcalin constitue la matière colorante des dérivés hydroxylés du triphénylméthane. En milieu neutre, l'absorption des corps qui se trouvent sous cette forme est la même que celle de leurs solutions alcalines, compte tenu du fait que, en solution neutre, B se trouve le plus souvent en équilibre avec la forme A ou avec le carbinol incolore.

C'est ainsi que le spectre de la tétrabromobenzaurine dans l'alcool neutre (condition dans laquelle la formation d'un sel complexe ne peut être envisagée) est identique à celui de son sel alcalin dans le même solvant (fig. 13). De même, le spectre de la forme B de l'ester de la tétrabromophénolphtaléine dans l'alcool et celui de la tétrabromophénolsulfonephtaléine dans l'eau, sont tout à fait semblables (forme et positions des bandes) à ceux de ces mêmes substances dans les alcalis (fig. 11 et 12). De même encore la fluorescéine, l'éosine, l'érythrosine, leurs éthers et leurs esters possèdent sous leur forme B les mêmes bandes d'absorption que celle de leurs sels alcalins (fig. 6).

D'autre part, les substances telles que la benzaurine, les phénolsulfonephtaléines qui, dans les solvants neutres, peuvent apparaître sous la forme B' ont sous cette forme, et dans ces conditions, les mêmes spectres qu'en présence d'acide (si l'on tient compte qu'en milieu neutre B' est toujours en équilibre avec soit la forme A soit avec la forme carbinol incolore). Sur la figure 14, se trouvent tracées les courbes de la benzaurine dans le chloroforme neutre, dans le tétrachloréthane $Cl_2CH.CH.Cl_2$ (toujours légèrement acide) et dans le chloroforme contenant de petites quantités de ClH. On voit que si l'équilibre entre les formes A et B' se déplace en faveur de cette dernière forme à mesure que l'acidité du milieu augmente, le spectre de B' en ce qui concerne la forme et la position des bandes, est le même en milieu neutre et en présence d'acide fort.

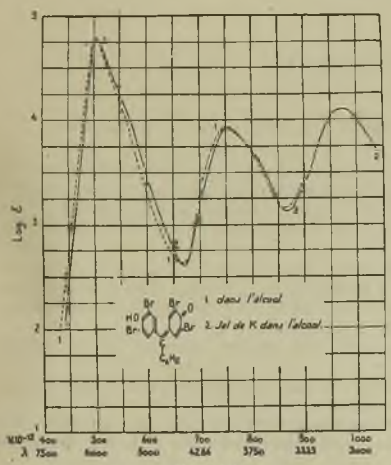


Fig. 13.

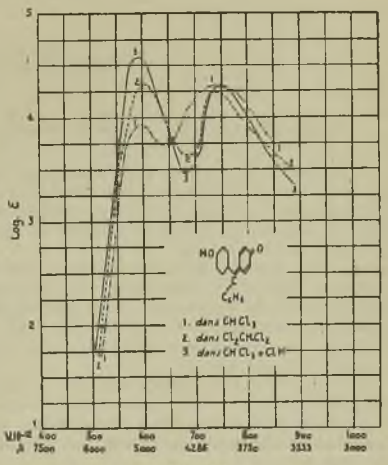


Fig. 14.

En définitive, les benzaurines, phtaléines, fluorescéines et leurs esters sont susceptibles, en solution neutre, de prendre des formes colorées dont les spectres sont identiques à ceux des sels alcalins de ces mêmes substances en ce qui concerne la forme B et de leurs chlorhydrates ou de leurs sulfates en ce qui regarde B'.

La salification ne modifie donc pas l'absorption d'une substance donnée lorsqu'elle n'est pas accompagnée d'un changement de structure, elle a seulement pour effet de déplacer l'équilibre entre les diverses formes que prend cette substance.

Comme il ne peut être question d'attribuer aux combinaisons libres (et en particulier aux diéthers quinoïdes) la constitution de sels complexes lorsqu'elles sont en solution neutre il en résulte que l'hypothèse selon laquelle l'apparition de la couleur visible des colorants du triphénylméthane possède une telle constitution est à écarter.

L'ensemble des faits observés permet de penser que la présence de charges électriques (ions libres, dipôles, ions mixtes...) dans les molécules est, du point de vue optique, pratiquement inactive.

Ce que l'on peut semble-t-il admettre, c'est que ces charges sont susceptibles de provoquer par attraction (ou par répulsion) des éléments ou des radicaux présents à l'intérieur des molécules soit une modification dans les orbites électroniques de certains atomes (déformation des angles valentiels, relâchement de certains électrons) soit encore un changement dans la configuration spatiale de la molécule ayant comme conséquence une variation dans le couplage des chromophores présents. Enfin, c'est à l'influence de telles charges que l'on peut attribuer la formation d'associations moléculaires entre molécules dissoutes et solvants.

Ainsi, aucune des hypothèses émises jusqu'ici pour expliquer l'apparition de la couleur visible dans les dérivés du triphénylméthane ne peut être regardée comme générale et la plupart d'entre elles doivent être définitivement écartées. Il en est en particulier ainsi pour les conceptions de Baeyer, Hantzsch, Kehrmann, Dilthey et Wizinger, Ostwald, Willstätter, Pfeiffer.

Cela tient à ce que, le plus souvent, les chimistes ont voulu non seulement représenter par une structure unique (groupe quinoïde, structure quinocarbonium...) les chromophores dont la présence communique aux molécules une couleur visible, mais encore à ce qu'ils ont pensé pouvoir attribuer à une même cause des phénomènes qui, dans l'état actuel de nos connaissances, apparaissent comme différents (couleur des chromophores complexes, des combinaisons halochromes, des radicaux libres...). Enfin, et surtout, cela tient à ce que, dans l'ensemble, les auteurs ont plus particulièrement discuté la structure des combinaisons qui se trouvent sous la forme de sels et qu'ils ont, pour la plupart, pensé que l'apparition de la couleur visible est liée à un état ionisé de la molécule.

Ceci étant établi, il reste à tenter de préciser la structure et le comportement spectral de ces combinaisons en s'appuyant sur ce que l'on connaît actuellement des relations entre la structure des corps organiques et leurs spectres d'absorption dans l'ultra-violet et le visible.

(DEUXIÈME PARTIE)

Apparition de la couleur visible dans les molécules organiques.

Avant de discuter les structures que l'on doit attribuer, d'après leurs absorptions, aux substances étudiées, il convient de rappeler brièvement comment il est possible d'expliquer l'apparition de la couleur visible dans les molécules organiques, en s'appuyant sur ce que l'on connaît actuellement des relations entre la couleur des corps et leurs structures.

On sait que l'absorption « limite » d'une fonction simple (qui du point de vue spectral doit être considérée comme un chromophore), c'est-à-dire l'absorption qu'elle possède dans une série homologue : $A.(CH_2)_n.CH_3$ à partir du troisième terme, est généralement située dans l'ultraviolet moyen.

Parmi les causes susceptibles de modifier cette absorption « limite » il y a surtout lieu de considérer :

1° Les influences mutuelles ou « couplages » qui s'exercent entre les groupes fonctionnels présents à l'intérieur d'une molécule;

2° Une variation dans les orbites électroniques de certains des atomes qui forment la molécule (déformation des angles valentiels, relâchement des électrons de valence...).

L'interaction exercée dans une molécule par les chromophores présents dépend

de leurs distances respectives et de la direction de vibration de leurs oscillateurs électroniques. Lorsque ces chromophores sont liés directement, l'absorption « limite » de chacun d'eux peut, par suite de leur « couplage », se trouver modifiée à tel point que, dans le spectre de la molécule, on ne trouve plus aucune des bandes qui caractérisent cette absorption « limite ». On doit dès lors considérer le groupe formé par les chromophores liés les uns aux autres, comme un chromophore unique d'un degré de complexité plus élevé.

Comme l'effet de ce « couplage » se traduit, le plus souvent, par un déplacement de l'absorption vers le rouge, il devient évident que la présence, dans une molécule, de plusieurs chromophores simples qui, lorsqu'ils s'y trouvent isolés, ne communiquent à cette molécule qu'une absorption dans l'ultraviolet, peut, s'ils sont unis directement, provoquer l'apparition de la couleur visible. Les carbures éthyléniques, les aldéhydes et les cétones simples sont incolores dans le visible, alors que le glyoxal, le diacétyle, la benzoquinone... sont jaunes.

En ce qui concerne les variations d'absorption que j'ai été conduite à attribuer à des changements dans l'assemblage des électrons de valence, elles ont tout d'abord été observées lors de la transformation d'une chaîne ouverte en chaîne fermée. Par la suite, le changement d'absorption qui se produit lorsque, au voisinage immédiat d'un chromophore, on introduit des radicaux à chaînes très ramifiées, fut également attribué à une déformation des angles valentiels. Dans le premier cas cette déformation est imposée par la formation d'un cycle, dans le second cas elle peut être attribuée à la pression mécanique exercée par les chaînes ramifiées par suite du volume qu'elles occupent (1), (2), (3), (4), (5), (6).

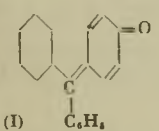
Par ailleurs, le comportement spectral de certains composés aromatiques disubstitués en ortho est très vraisemblablement dû au fait que l'influence électrostatique, qui s'exerce entre les substituants, a pour conséquence de modifier les angles de valence des atomes auxquels ces substituants se trouvent liés (7).

Substances étudiées.

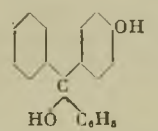
L'étude des spectres d'absorption des dérivés du triphénylméthane a porté sur leurs combinaisons aminées et hydroxylées. Dans cet exposé, il ne sera question que de ce qui concerne les propriétés spectrales des dérivés hydroxylés.

Les substances étudiées appartiennent aux séries : de la fuchsone (*a*), de la benzaurine (*b*), de l'aurine (*c*), de la phénolphtaléine (*d*), de la phénolsulfonephtaléine (*e*) et de la résorcinebenzéine (*f*).

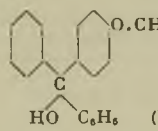
(*a*)



(I)

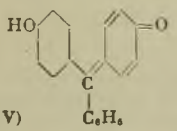


(II)

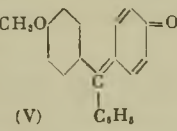


(III)

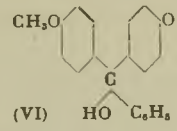
(*b*)



(IV)

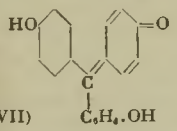


(V)

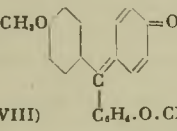


(VI)

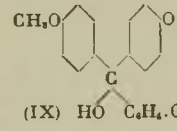
(*c*)



(VII)

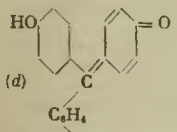


(VIII)

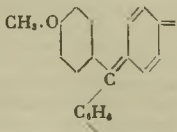


(IX)

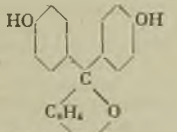
(*d*)



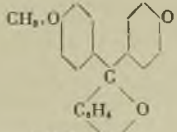
(X)



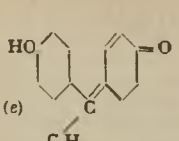
(XI)



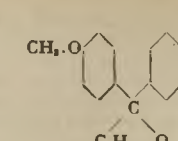
(XII)



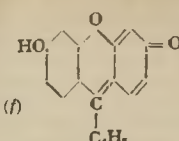
(XIII)



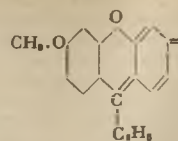
(XIV)



(XV)



(XVI)



(XVII)

Les mesures d'absorption ont été effectuées, pour chacun de ces composés, dans des conditions très variées de solvants et de concentration.

Enfin, Mme Guilmart a déterminé, à ma demande, les spectres de diffusion de quelques-unes de ces substances à l'état de poudre cristalline.

L'étude détaillée du comportement spectral de plusieurs termes des séries (*a*), (*b*), (*d*) et (*e*) a déjà été publié. Les recherches qui ont été effectuées sur l'absorption des résorcinebenzéines (*f*), fluorescéines, éosines, érytrhosines... ainsi que les mesures faites sur les solutions sulfuriques de tous ces composés feront l'objet de prochains mémoires.

Dans ce qui va suivre, je ne ferai état que des données strictement nécessaires pour discuter les relations entre la structure de ces corps et leurs spectres d'absorption.

Sur l'existence de trois formes colorées des dérivés hydroxylés du triphénylméthane.

L'ensemble des résultats obtenus par l'analyse spectrale de ces substances (8) (9) (10), a montré que :

1° Les composés (IV), (V), (VII), (X), (XI), (XIV), (XV), (XVI) et (XVII), ainsi que leurs dérivés bromés sont susceptibles d'exister sous trois formes colorées en lumière visible. Ces trois formes, qui ont été désignées par A, B, B' peuvent exister en milieu neutre. Elles sont transformables les unes, en les autres réversiblement; leur équilibre dépend non seulement du solvant, de la concentration, du *p*H, mais aussi du nombre, de la nature et de la position des substituants sur les noyaux aromatiques. Il dépend également de la constitution de ces noyaux;

2° Ces mêmes corps peuvent, pour la plupart, fixer une molécule d'H_2O ou d'alcool pour donner les carbinols correspondants;

3° Parmi ces substances, celles qui possèdent un groupe acide libre en position ortho vis-à-vis du carbone central, se transforment dans certains solvants en la forme lactonique incolore.

Description des spectres des formes colorées.

Le spectre de la forme A des dérivés du triphénylméthane est constitué, dans la région visible, par une large bande de forte intensité et dont le maximum, situé à la limite de l'ultra-violet et du visible, varie de façon très notable suivant le milieu, les substituants présents sur les noyaux aromatiques et la nature de ces noyaux. Les courbes d'absorption de quelques solutions dans lesquelles les substances étudiées apparaissent sous la forme A à l'état sensiblement pur, sont tracées sur les figures 7 et 15.

Les spectres de B et de B' sont tout à fait différents de ceux de A (nombre, forme et position des bandes).

Par contre, les absorptions de ces deux formes se ressemblent beaucoup en ce qui concerne l'allure générale des bandes et leur nombre. Les spectres de l'une et de l'autre de ces tautomères sont constitués par trois bandes principales. Celle qui se trouve située vers les plus grandes longueurs d'onde est très intense et relativement étroite. La seconde, de plus faible intensité, est située dans l'ultra-violet proche du visible et la troisième se trouve dans l'ultra-violet moyen. La principale différence entre les spectres de B et de B' consiste en ce que les positions respectives des bandes ne sont pas les mêmes. De façon générale, la bande visible de B est déplacée vers le rouge par rapport à celle de B'. Dans l'ultraviolet on note également des différences très notables dans les positions des bandes. On trouvera sur les figures 8 et 16 les courbes de la forme B de quelques-unes des substances

étudiées et sur les figures 21 et 22 les courbes d'absorption de solutions dans lesquelles les corps étudiés ont la forme B'.

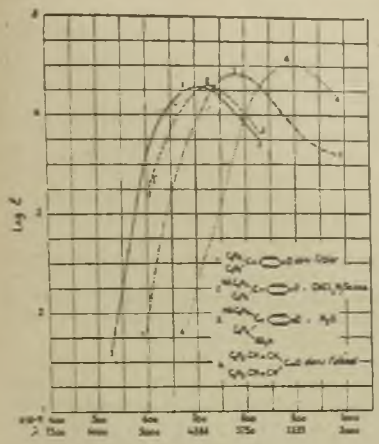


Fig. 15.

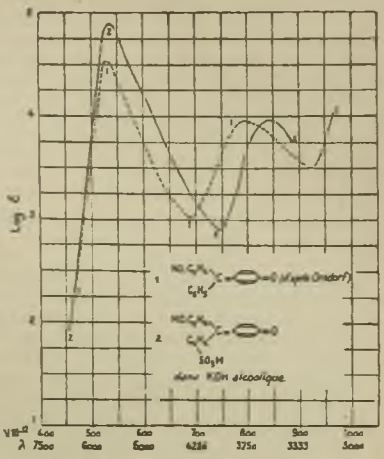


Fig. 16.

Quand on passe de la série du triphénylméthane, dans lequel les trois noyaux aromatiques, seulement unis par un atome de carbone, sont relativement indépendants les uns des autres, à la série du phénylxanthène où deux des noyaux sont liés non seulement par le carbone central, mais encore par un oxygène, l'allure générale des spectres de chacune des formes change peu. On observe toutefois que la bande A est un peu plus étroite et que les maxima des bandes de chacune des trois formes des dérivés du phénylxanthène sont déplacées vers les courtes longueurs d'onde, par rapport à ceux des bandes des dérivés correspondants du triphénylméthane. Sur la figure 17 sont tracées les courbes d'absorption des trois formes de la phénylsulfonephtaléine qui, en solution dans H_2O prend la forme A, dans l'alcool chlorhydrique la forme B' et dans CO_3Na_2 la forme B.

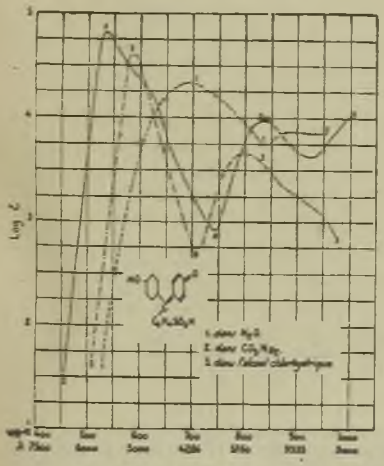


Fig. 17.

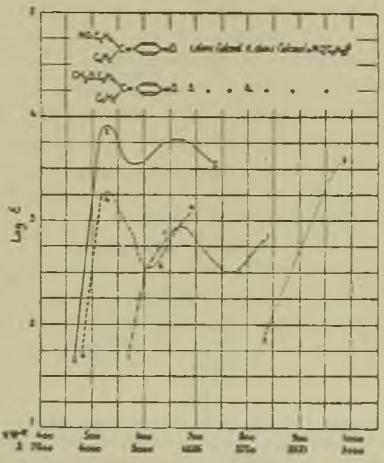


Fig. 18.

Influence du milieu sur l'existence des formes colorées.

Afin de pouvoir discuter la structure de ces substances suivant leurs spectres il était nécessaire de connaître les conditions dans lesquelles chacune de ces formes apparaît dans les solutions des corps étudiés.

Les trois formes d'une même substance absorbent dans des régions spectrales très voisines et leurs bandes chevauchent partiellement les unes sur les autres. En sorte que si une solution contient un mélange de ces formes, on ne peut déceler, dans le spectre de la solution, les bandes des formes présentes que si chacune d'elles se trouve dans le mélange en quantités notables. Il en résulte que si, dans ce spectre, les bandes de l'une des formes, n'apparaissent pas, cela ne signifie pas forcément que cette forme n'est pas présente, mais seulement qu'elle s'y trouve en proportions trop faibles pour y être décelée par l'analyse spectrale.

Forme A. — Dans le benzène, le dioxan, l'éther, les composés qui ont un noyau quinonique (fuchsones, benzaurines, esters des phtaléines), possèdent le spectre de la forme A à l'état pur.

En solution dans H_2O, l'alcool, l'acide acétique très étendu, ces mêmes substances ont des spectres qui correspondent, suivant le milieu et les substituants sur les noyaux aromatiques, soit à A, soit à un mélange de A et de B ou encore de A et de B'. Ces mélanges contiennent souvent une certaine proportion de carbinol incolore qui prend naissance par fixation d'H_2O ou d'alcool sur la molécule étudiée.

Forme B. — En présence de HONa ou de HOK, les combinaisons qui possèdent, en dehors du groupe quinonique, un hydroxyle phénolique libre prennent, le plus souvent, la forme B à l'état pur. Toutefois, dans certains cas, la présence d'une quantité plus ou moins importante de carbinol se manifeste par une diminution de l'intensité d'absorption. En milieu alcalin, les carbinols sont incolores dans le visible.

Ces mêmes composés et leurs éther-oxydes existent rarement dans l'eau ou dans l'alcool neutre uniquement sous la forme B; le plus souvent cette forme est en équilibre avec A. Si à une solution alcoolique des corps de la série du triphénylméthane on ajoute une petite quantité d'amine, l'équilibre entre les formes présentes est déplacé en faveur de B de façon parfois importante (voir fig. 18 les courbes dans l'alcool neutre d'absorption de la benzaurine (mélange de A et de carbinol) et de son éther oxyde (forme carbinol) et dans l'alcool contenant environ 1 0/0 de triéthylamine : mélange de carbinol de A et de B.

Aucune des substances étudiées n'apparaît sous la forme B à l'état pur quand elle est dissoute dans le benzène, l'éther, le dioxan, le chloroforme.

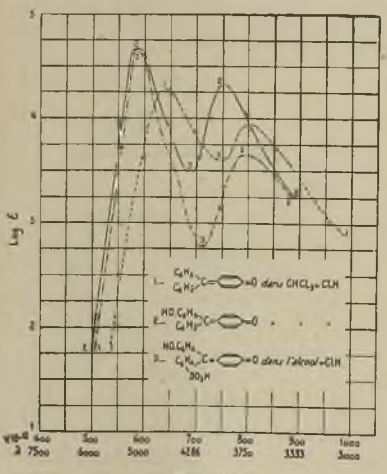


Fig. 19.

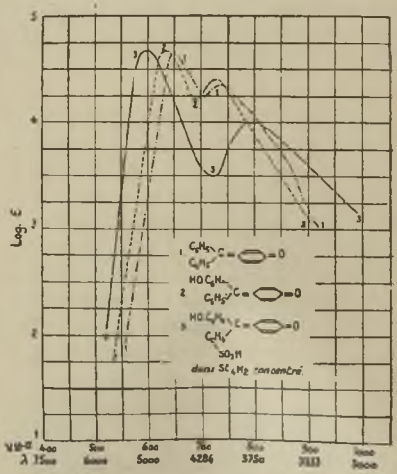


Fig. 20.

Forme B'. — La plupart des dérivés hydroxylés du triphénylméthane et du phénylxanthène (sauf les dérivés bromés) prennent la forme B' quand on les dissout dans l'eau, l'alcool et le chloroforme en présence d'une petite quantité de ClH ou encore dans le tétrachloréthane (qui libère toujours des traces de ClH). Les courbes

d'absorption des solutions légèrement chlorhydriques de la fuchsone, de la benzaurine et de la phénolsulfonephtaléine sont données sur la figure 19, celles de la benzaurine, de son éther méthylique et du di-*p*-méthoxytriphénylcarbinol sont tracées sur la figure 21, et enfin, les courbes de l'aurine de son diéther méthylique et du trianisylcarbinol se trouvent sur la figure 23.

Dans SO_4H_2 concentré tous ces composés ont, en ce qui concerne l'allure générale des bandes et leurs intensités d'absorption, des spectres très voisins de ceux qu'ils possèdent dans l'acide chlorhydrique étendu. Toutefois les positions respectives des bandes d'une même substance peuvent, suivant la constitution de cette substance, varier de façon très notable quand on change de milieu, ainsi qu'on peut le constater en comparant les courbes qui sont tracées sur les figures 21, 23, 25, à celles des mêmes composés dans SO_4H_2 concentré et qui se trouvent respectivement sur les figures 20, 22 et 24.

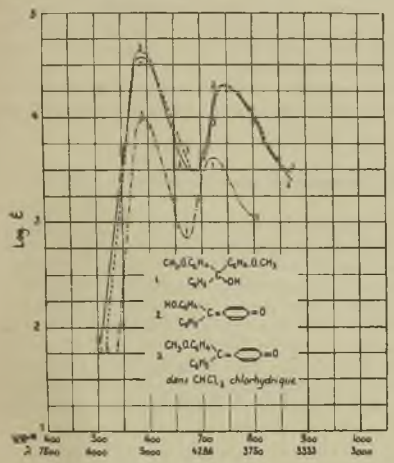


Fig. 21.

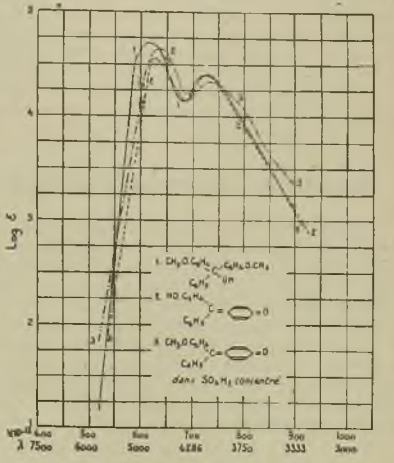


Fig. 22.

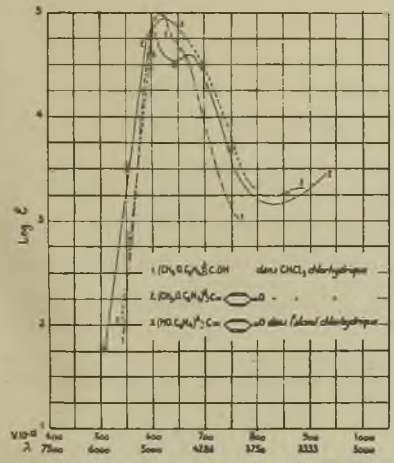


Fig. 23.

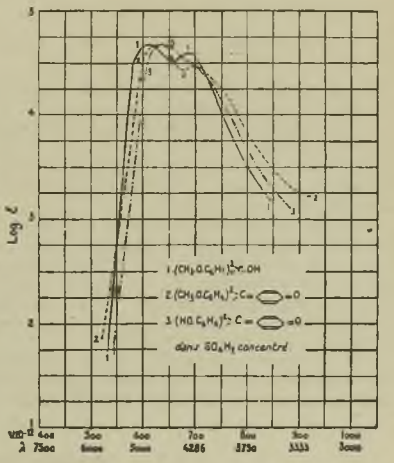


Fig. 24.

Cette variation d'absorption pouvait être attribuée soit à la nature du solvant, soit encore à une modification de structure de la molécule. Il était en effet possible de concevoir, par exemple, que, dans les acides étendus, le noyau quinonique

reste inaltéré alors que, dans SO_4H_2, la fixation d'une molécule d'acide le transforme en noyau benzénique. L'étude spectrale des éther-oxydes phénoliques des triarylcarbinols (qui ne peuvent avoir la forme quinonique) permet d'écarter cette dernière hypothèse et de penser que le changement d'absorption des solutions acides est dû à la nature du solvant.

La variation d'absorption qui se manifeste dans le cas des hydroxyfuchsones et de leurs éther-oxydes, quand on passe de leurs solutions chlorhydriques diluées à leurs solutions sulfuriques, est en effet tout à fait semblable à celle qui se produit avec les solutions des éther-oxydes phénoliques des carbinols dans lesquels les noyaux ne peuvent changer de structure.

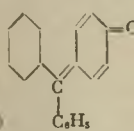
Il est à remarquer que dans la série du triphénylméthane la présence simultanée, dans une solution, des deux formes B et B' n'a pu être mise en évidence par l'analyse spectrale. Si l'on acidifie, même légèrement, une solution neutre qui, d'après son spectre contient une certaine proportion de B, cette forme disparaît le plus souvent et se trouve remplacée par B', par A ou encore par le carbinol incolore correspondant. De même, si en milieu neutre, une substance se trouve sous la forme B' il suffit d'alcaliniser, même légèrement la solution, pour déplacer l'équilibre en faveur de B ou de la forme incolore du carbinol.

Par contre, dans les spectres de solutions neutres (alcool, éther, dioxan) des corps de la série du xanthène, les bandes caractéristiques de chacune des formes A, B, B', apparaissent.

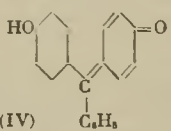
Hypothèses concernant la nature de l'isomérie des formes A, B, B'

Après avoir établi que les benzaurines, les phtaléines et les dérivés du xanthène peuvent exister sous trois formes colorées, décrit leurs spectres et précisé les conditions dans lesquelles elles apparaissent en solution, il reste à discuter quelles sont les structures qu'on peut leur attribuer d'après leurs propriétés spectrales. Pour des raisons qui ont été exposées plus haut, il semble bien que l'hypothèse d'après laquelle deux de ces formes seraient des polymères de la troisième n'est pas à retenir.

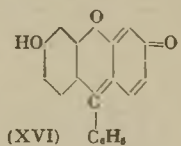
Si l'on examine les formules de la fuchsone (I), de la benzaurine (IV) et de la résorcine benzéine (XVI) qui constituent les termes les plus simples dont dérivent les colorants hydroxylés du triphénylméthane et du phénylxanthène, on constate qu'aucune d'elles ne laisse prévoir l'existence d'isomères dans le sens que l'on donne ordinairement à ce mot.



(I)



(IV)



(XVI)

Il en résulte que la nature de l'isomérie entre les trois formes ne rentre dans aucun des cas envisagés jusqu'ici.

Pour expliquer l'apparition de la couleur visible dans de tels composés, on pouvait concevoir :

1° Un « couplage » entre les chromophores simples présents dans la molécule lorsqu'ils sont liés directement, comme c'est le cas dans un noyau quinonique (la benzoquinone est jaune);

2° Une interaction entre le noyau quinonique et le noyau phénolique donnant naissance à un groupe quinhydronique intramoléculaire;

3° Une modification des orbites électroniques du carbone central (déformation des angles valentiels, relâchement d'un électron de valence...);

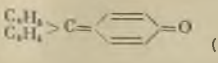
4° La superposition des deux phénomènes précédents (formation d'un groupe quinhydronique intramoléculaire provoquant une déformation du système électronique du carbone central.

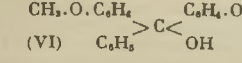
Ces diverses hypothèses furent soumises au contrôle expérimental. Je résumerai les résultats obtenus au cours de ces recherches, résultats qui ont permis de préciser la structure des trois formes A, B et B'.

Structure de la forme A.

Si, selon la première hypothèse, le chromophore principal de l'une des formes de la benzaurine et de ses dérivés est constitué par le noyau quinoïde, l'absorption de cette forme doit être semblable à celle de molécules possédant soit le même noyau comme la fuchsone (I), soit encore un chromophore complexe formé

des mêmes groupes d'atomes que ceux qui constituent le noyau quinoïde comme c'est sensiblement le cas pour la benzylidène-acétone (XXII).





(I) $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C=\langle\!\!\begin{matrix} = \\ = \end{matrix}\!\!\rangle=O$ (XXII) $\begin{matrix} C_6H_5CH{=}CH \\ C_6H_5CH{=}CH \end{matrix}\!\!>C{=}O$ (VI) $\begin{matrix} CH_3.O.C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} C_6H_4.O.CH_3 \\ OH \end{matrix}$

Par contre, la transformation du noyau quinonique en noyau phénolique, doit enlever toute possibilité d'existence à la forme considérée puisque le chromophore est transformé.

L'expérience a montré que, pour ce qui concerne la forme A, cette hypothèse se trouve vérifiée. En effet d'une part le spectre de cette forme est sensiblement le même que celui de la fuchsone et de la naphtofuchsone (compte tenu de la nature des noyaux); l'influence exercée par la fonction phénol de la benzaurine se traduit, comme c'est normal, par un simple déplacement des bandes vers le rouge sans que la forme de ces bandes soit modifiée de façon notable. D'autre part, l'allure générale du spectre de la benzylidène-acétone est sensiblement la même que celui de A (voir fig. 15).

Par ailleurs si l'on transforme le noyau quinonique de la benzaurine en noyau phénolique par addition de H_2O puis que l'on éthérifie les deux fonctions phénoliques afin d'empêcher la formation d'un groupe quinonique, ce qui conduit au di-*p*-méthoxytriphénylcarbinol (VI), on constate que la disparition du groupe quinonique a supprimé les possibilités d'existence de A. Tous les essais faits en vue de déceler cette forme par l'analyse spectrale dans les solutions d'un tel éther ont en effet échoué.

En définitive, l'hypothèse d'après laquelle l'apparition de la couleur visible de l'une des formes que peuvent prendre les dérivés hydroxylés du triphénylméthane est due au « couplage » qui s'exerce entre les chromophores simples qui constituent le groupe quinonique se vérifie dans le cas de A. Il s'en suit que les substances qui se trouvent sous cette forme peuvent être représentées par la formule quinoïde qui leur est ordinairement attribuée.

Structure des formes B et B'.

Ayant ainsi établi les formules des corps qui, d'après leurs spectres, possèdent la forme désignée par A, il reste à discuter les structures de B et B'.

Dans l'hypothèse où l'apparition de ces deux formes est liée à la formation d'un groupe quinhydronique intramoléculaire, la transformation ou l'élimination de l'une des fonctions qui entrent dans la constitution de ce groupe doit avoir pour conséquence de modifier, ou de supprimer, le « couplage » entre les fonctions présentes et par suite de changer à la fois l'absorption de la molécule et les possibilités d'existence de B et de B'.

C'est ainsi que le remplacement du noyau quinonique par un noyau benzénique doit enlever toute possibilité d'existence à B et à B' puisque, dans ce cas, la molécule ne peut prendre la structure mériquinoïde.

Par contre, l'élimination de la fonction phénol ou sa transformation en éther-oxyde n'entraîne pas nécessairement la suppression du groupe quinhydronique car on sait, par exemple, que la benzoquinone donne des quinhydrones non seulement avec les phénols et leurs éther-oxydes mais aussi avec des carbures aromatiques. Cependant, comme de telles combinaisons ont des stabilités différentes, suivant la nature des substituants présents sur les noyaux aromatiques, la transformation ou la suppression de l'OH phénolique doit avoir comme conséquence un changement dans la stabilité de B et de B' et dans leurs absorptions.

Si, selon la seconde hypothèse, l'apparition des deux formes est seulement liée à un dispositif particulier des orbites électroniques du carbone central, de telle sorte que ce carbone constitue le chromophore principal de la molécule, il était à penser que tous les changements que l'on peut faire subir aux noyaux aromatiques (introduction de substituants, transformation de la nature des noyaux...) ne doivent provoquer que des variations dans la stabilité des diverses formes et dans la position de leurs bandes d'absorption sans que l'allure générale de ces bandes se trouve modifiée de façon importante.

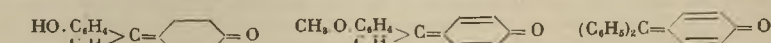
Afin de soumettre ces diverses conceptions au contrôle expérimental, il convenait de chercher quels sont les groupes d'atomes dont la présence est indispensable à l'existence de B et de B', en précisant les possibilités d'isomérisation des molécules dans lesquelles les chromophores (ou fonctions) qui sont présents dans ces formes ont été soit modifiés soit supprimés.

A cette fin, j'ai étudié, par l'analyse spectrale, les possibilités de métamorphoses :

1° Des éther-oxydes des hydroxyfuchsones (dans lesquels la fonction phénol est seule modifiée);

2° Des fuchsones (corps qui ne contiennent d'autres fonctions que celles qui entrent dans la constitution du groupe quinonique);
3° Des éther-oxydes des hydroxytriarylcarbinols (qui ne possèdent ni groupe quinonique ni fonction phénol libre);
4° Du triphénylcarbinol (molécule dans laquelle le carbone central seul possède un hydroxyle libre);
5° Du triphénylméthane qui ne contient aucune fonction.

C'est ainsi par exemple que, pour ce qui concerne la benzaurine (IV), le comportement spectral de ce composé a été comparé successivement à celui : de son éther-oxyde (V), de la fuchsone (IV), du di-*p*-méthoxytriphénylcarbinol (VII), du triphénylcarbinol (XXIII) et du triphénylméthane (XXIV).



(IV) (V) (IV)

(VII) (XXIII) (XXIV)

Possibilités de métamorphoses des benzaurines et phtaléïnes.

I. — *Éther-oxydes phénoliques.*

En milieu neutre. — Dans le dioxan, le benzène, l'éther et le chloroforme, les spectres de ces éthers correspondent, comme ceux de leurs combinaisons libres, à celui de la forme A sensiblement pure. Sous cette forme, la différence d'absorption entre un composé phénolique et son éther-oxyde est tout à fait semblable à celle que l'on observe dans le cas des phénols simples : l'éthérification de la fonction phénol provoque un léger effet hypsochrome.

Suivant la série à laquelle appartiennent ces éthers, ils se trouvent dans l'alcool neutre soit uniquement sous la forme A (tétrabromophénolsulfonephtaléine, fig. 7) soit en équilibre sous les deux formes A et B (éthers de la tétrabromobenzaurine, de la résorcine-benzéïne, diéther quinoïde de la fluorescéïne), soit enfin sous les deux formes A et carbinolique incolore (diéther de l'aurine), soit enfin sous la forme carbinolique incolore.

Si, dans la série du triphénylméthane, on passe d'un composé phénolique libre, qui dans l'alcool prend la forme B, à la solution de son éther oxyde dans le même solvant, on constate que l'équilibre se déplace en faveur de A, comme on peut le voir sur les figures 25 et 26 qui contiennent respectivement les courbes d'absorption de la tétrabromobenzaurine et de son éther-oxyde, et celles de l'ester de la tétrabromobenzaurine et de son éther-oxyde.

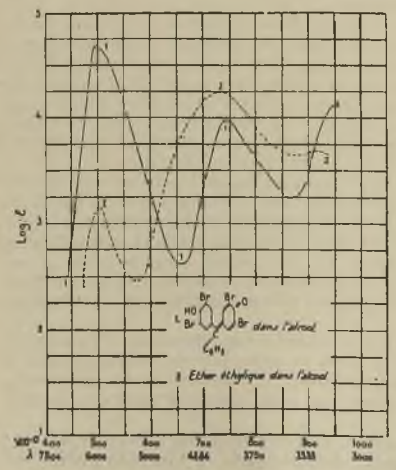


Fig. 25.

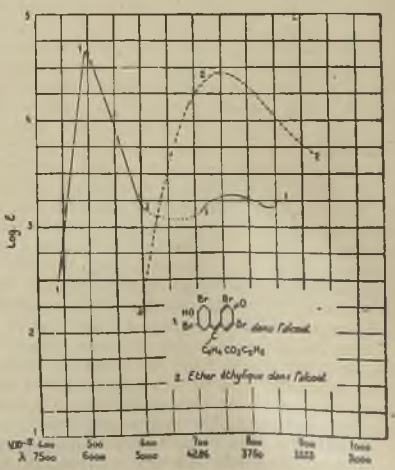


Fig. 26.

Par contre, dans la série du phénylxanthène, les proportions respectives dans lesquelles les formes A et B sont présentes en solution alcoolique sont sensiblement les mêmes pour un dérivé phénolique et pour son éther-oxyde.

La variété B' n'a pu être décelée avec certitude dans les solutions rigoureusement neutres des éther-oxydes quinoïdes que dans la série du phénylxanthène.

En solution acide, tous les éther-oxydes des hydroxyfuchsones étudiés (exception faite pour les dérivés bromés), ont dans l'eau, l'alcool, le chloroforme légèrement chlorhydriques ainsi que dans le tétrachloréthane (toujours légèrement acide) des spectres qui correspondent à celui de B' (voir les fig. 21 et 23). Enfin dans SO_4H_2 tous ces composés y compris les dérivés bromés prennent la forme B'.

En milieu basique, suivant la nature de la base et suivant la constitution des noyaux aromatiques, le comportement de ces éther-oxydes est assez différent. Dans l'eau et dans l'alcool, en présence de HONa ou de HOK, les dérivés du triphénylméthane sont rapidement transformés en carbinols incolores ou bien subissent une rupture de leurs molécules.

Si l'on rend la solution basique au moyen d'une amine, l'équilibre entre les formes colorées est déplacé en faveur de B, comme dans le cas des dérivés phénoliques libres (voir les courbes tracées sur la fig. 18). Ces phénomènes ne se manifestent pas d'une façon sensible dans la série du phénylxanthène.

En définitive : les éther-oxydes quinoïdes peuvent prendre les mêmes formes que les combinaisons dans lesquelles la fonction phénol est libre. Toutefois, en milieu rigoureusement neutre, l'existence de B' n'a pu être observée que dans la série du phénylxanthène. Dans les dérivés du triphénylméthane l'équilibre entre les formes A et B est déplacé en faveur de A quand on passe de la solution d'un composé phénolique à celle de son éther-oxyde.

L'éthérification de la fonction phénol d'une hydroxyfuchsone ne modifie pas de façon sensible l'absorption des formes A, B et B', mais elle diminue les possibilités d'existence de B et de B'.

II. — *Fuchsones.*

Dans ces combinaisons, seul le noyau quinonique contient une fonction oxygénée. Les mesures d'absorption effectuées sur la fuchsone, la naphtofuchsone et l'anthrafuchsone, montrent que, en milieu neutre, ces substances se trouvent uniquement sous la forme A.

En solution dans ClH dilué et dans SO_4H_2 concentré, elles sont comme les éther-oxydes phénoliques sous la forme B'.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence l'existence de la forme B pour aucune des substances étudiées. En milieux basiques, dans lesquels les dérivés hydroxylés prennent cette forme, elles se transforment en carbinols incolores.

En résumé, l'élimination dans les dérivés hydroxylés du triphénylméthane de toute fonction, en dehors du noyau quinonique, semble entraîner la disparition de la forme B.

III. — *Éther-oxydes phénoliques des hydroxyltriphénylcarbinols.*

En solutions rigoureusement neutres, fraîchement préparées, ces éther-oxydes sont incolores ou très peu colorés. Leurs absorptions correspondent alors, en ce qui concerne la position et l'intensité d'absorption de la bande la plus proche du visible, à la superposition des spectres de trois molécules dont chacune est constituée par un des noyaux aromatiques lié à un groupe CH_3. C'est ainsi que le spectre du trianisylcarbinol est très voisin de celui de trois molécules de *p*-méthoxytoluène. Ceci est en accord avec les formules qui sont ordinairement attribuées à ces carbinols. En effet, dans ces substances, les noyaux aromatiques étant liés à un carbone méthanique, l'influence mutuelle qu'ils exercent est relativement faible en sorte que leurs absorptions « limites » se trouvent peu modifiées dans la région des grandes longueurs d'onde.

Dissous dans le tétrachloréthane, qui libère toujours des traces d'acide, dans le chloroforme légèrement chlorhydrique, dans CH_3COOH, ces éthers peuvent, suivant leur constitution, être soit seulement sous la forme B', soit en équilibre sous cette forme et la variété incolore. Enfin, dans SO_4H_2 concentré ils prennent tous la forme B',

Pour une substance déterminée, dans les acides étendus, l'équilibre entre la forme colorée et la forme incolore est déplacé en faveur de B' à mesure que le milieu est rendu plus acide et, pour un milieu acide donné, lorsque le nombre des fonctions éther-oxyde augmente.

En résumé, ces substances semblent exister sous une seule forme colorée en lumière visible, forme B' qui apparaît seulement en milieu acide, et sous une forme incolore.

IV. — *Triarylcarbinols et triarylméthanes.*

Dans ces deux séries, seuls les premiers termes ont été étudiés. Les possibilités de métamorphoses de ces substances sont sensiblement les mêmes que celles des méthoxytriarylcarbinols, mais la forme colorée n'apparaît que dans les acides concentrés. Le spectre de cette forme rappelle tout à fait celui de la forme B' des hydroxyfuchsones et des hydroxytriphénylcarbinols.

Les faits qui viennent d'être exposés permettent d'énoncer les conclusions suivantes : tous les dérivés du triphénylméthane peuvent exister sous la forme B' quelles que soient la constitution des noyaux aromatiques et la nature des substituants fixés sur ces noyaux, alors que l'apparition de la forme B semble liée à la présence dans la molécule, d'un groupe quinonique et d'une fonction phénol ou éther phénolique.

Il y a également lieu d'insister sur le fait que, dans la série du taiphénylméthane la présence de ces deux formes n'a pu être mise en évidence dans les solvants tels que l'éther, le benzène et le dioxane anhydres.

Ayant ainsi précisé les possibilités de métamorphoses des dérivés hydroxylés du triphénylméthane suivant le nombre et la nature des fonctions présentes dans la molécule et suivant le milieu, il reste à discuter quelles sont les formules que l'on peut attribuer aux deux formes B et B' d'après leurs spectres d'absorption.

Structure de B'.

Si l'on examine les spectres de tous les composés d'une même série qui se trouvent sous la forme B', on voit que, dans un milieu donné (ClH étendu, SO_4H_2 concentré), ils sont tout à fait voisins si l'on tient compte de la variation d'absorption entre un composé phénolique et son éther-oxyde.

C'est ainsi que la fuchsone, le carbinol qui en dérive et l'éther phénolique de ce carbinol, ont sensiblement le même spectre (voir fig. 27). De même la benzaurine, son éther-oxyde et le di-*p*-méthoxytriphénylcarbinol ont des spectres semblables soit dans ClH dilué (l'intensité d'absorption du carbinol est plus faible par suite de la présence dans ce milieu d'une forte proportion de la forme incolore) (fig. 21) soit dans SO_4H_2 (fig. 22). De même encore, l'aurine, la diméthylaurine, le trianisylcarbinol ont des spectres voisins quand on les dissout dans les acides étendus (fig. 23) et dans SO_4H_2 (fig. 24).

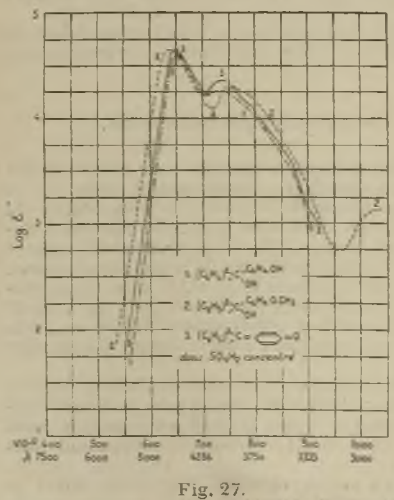


Fig. 27.

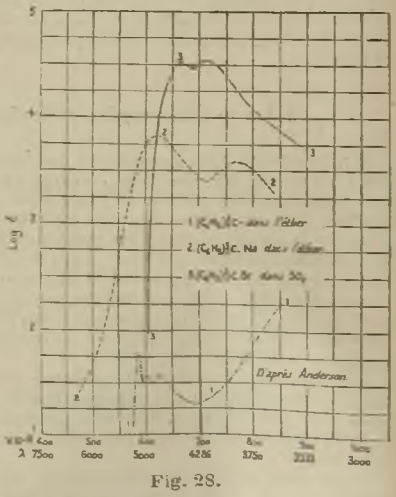
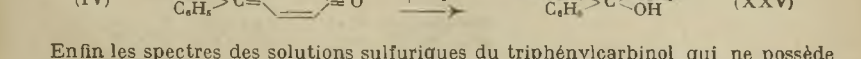


Fig. 28.

A cette analogie d'absorption doit correspondre une identité de structure. Comme les noyaux aromatiques des mono-, di- et tri- *p*-méthoxytriphénylcarbinols (III, VI, IX) ne peuvent avoir que la structure benzénique, on est conduit à penser que tous les composés qui, d'après leurs spectres, ont la forme B' ne

possèdent pas de groupe quinoïde dans leur molécule et que, par suite, ce sont des carbinols. D'après cela, la forme B' de la benzaurine (IV) devrait être représentée par la formule du di-*p*-hydroxytriphénylcarbinol (XXV).

La formation de ce carbinol s'explique aisément si l'on admet que, en solution, la benzaurine fixe une molécule d'H_2O (ou d'alcool ou encore d'acide) pour donner le carbinol correspondant (son éther-oxyde ou son sel), selon :



(IV) (XXV)

Enfin les spectres des solutions sulfuriques du triphénylcarbinol qui ne possède plus aucune fonction sur les noyaux aromatiques, corerspondent également à celui de la forme B'. Ils sont en effet constitués par deux bandes qui ont exactement la même allure que celles qui forment le spectre de la variété colorée des méthoxytriphénylcarbinols. L'introduction sur le triphénylcarbinol de trois groupes méthoxy en para provoque en effet un déplacement des bandes vers les grandes longueurs d'onde et une augmentation de l'intensité d'absorption sans que la forme de ces bandes subisse de changement appréciable, ce qui correspond à l'effet normal d'une telle substitution.

Il semble dès lors raisonnable d'admettre que les formes colorées du triphénylcarbinol, des *p*-méthoxytriphénylcarbinols, de la forme B' des benzaurines, des phtaléines, ayant des spectres tout à fait semblables ont la même structure et que l'apparition de la couleur dans toutes ces molécules est due à une même cause.

Or, en ce qui concerne le triphénylcarbinol, la différence d'absorption entre la forme colorée et la forme incolore dans le visible ne peut, semble-t-il, s'expliquer que par une variation dans l'état intérieur du carbone central, c'est-à-dire par une modification dans les orbites des électrons de valence de cet atome.

Structure de la forme B.

D'après les résultats obtenus au cours de ces recherches, il apparaît que les combinaisons hydroxylées du triphénylméthane ne prennent la forme B que si leur molécule possède à la fois un groupe quinoïde et une fonction phénol ou dérivée.

En effet le spectre de B n'a pu jusqu'ici être décelé dans ceux des solutions de fuchsone, de dibromofuchsone, de naphtofuchsone... qui ne contiennent aucune fonction en dehors de celles qui constituent le noyau quinonique. De même cette forme n'apparaît dans aucune solution des éthers phénoliques des carbinols. On est ainsi conduit à penser que les substances qui se trouvent sous la forme B ont la structure quinoïde.

Par ailleurs, il a été établi plus haut que, sous la forme A, les benzaurines, les phtaléines... peuvent être également représentées par la formule quinonique. Il s'ensuit que A et B doivent posséder la même architecture en ce qui concerne l'enchaînement des atomes dans la molécule. Dans le cas de la benzaurine, par exemple, les deux formes A et B doivent être représentées par la même formule (IV), laquelle cependant ne permet d'envisager aucune isomérie.

Ceci conduit à admettre que la variation de structure entre A et B est la même que celle qui a été envisagée entre la forme incolore (C) des triarylcarbinols et leur forme colorée B', à savoir une différence dans l'assemblage électronique du carbone central.

Par ailleurs, comme la grande ressemblance qui existe entre les spectres de B et de B' doit faire admettre à une parenté de structure, il est permis de supposer que le dispositif électronique du carbone central est le même pour les deux formes. Dans cette hypothèse, le déplacement de l'absorption vers le rouge quand on passe de B' à B correspond au remplacement d'un noyau benzénique par un noyau quinonique, ce qui est conforme à ce que l'on pouvait prévoir d'après ce que l'on connaît des relations entre la structure des corps organiques et leur absorption.

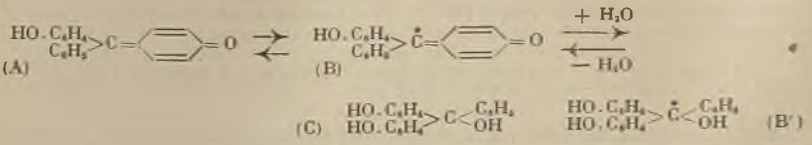
En définitive : les résultats de l'analyse spectrale conduisent à représenter les deux formes A et B des benzaurines et des phtaléines par la même formule quinonique. La différence de structure entre ces deux formes étant attribuable au fait que la structure électronique du carbone central n'est pas la même pour chacune de ces formes.

De même, les triarylcarbinols incolores et leur forme colorée doivent être représentés par la même formule, en admettant que leur isomérie tient à une différence dans les orbites électroniques du carbone central.

La question se pose alors de représenter dans chaque cas les deux isomères par des formules qui permettent de les différencier. En fait cette question ne soulève aucune difficulté sérieuse. Il suffit en effet de désigner, par un signe distinctif tel

un astérisque, le carbone dont on admet une déformation des orbites électroniques.

En adoptant cette convention, tous les équilibres observés entre les diverses formes de la benzaurine peuvent être représentés par le schéma :



Il semble bien difficile, dans l'état actuel de nos connaissances concernant le dispositif électronique des atomes dans les corps organiques à structure compliquée de faire des hypothèses aisément contrôlables sur les déformations possibles de ce dispositif.

Toutefois, je crois raisonnable de penser que le carbone central de la forme incolore du triphénylméthane et des triarylcarbinols ainsi que celui de la forme A des fuchsones et des hydroxyfuchsones possède la même structure électronique que le carbone des corps de la série grasse. L'absorption de ces deux formes correspond en effet à celle que l'on pouvait prévoir d'après les formules qui leur sont attribuées. Par contre, la couleur des formes B et B′ ne peut être expliquée par ces formules.

Dès lors, on peut se demander si la structure électronique du carbone central de la forme A et des triarylcarbinols incolores ne serait pas celle que cet atome possède dans le diamant alors qu'il aurait celle du graphite (lui-même coloré) dans B et dans B′.

A l'appui de cette hypothèse on peut invoquer les arguments suivants :

1° On sait, d'après l'étude de la structure cristalline par les rayons X, que, dans le diamant, chaque carbone est situé au centre d'un tétraèdre régulier dont les sommets sont occupés par 4 autres carbones. Les valences issues de chaque atome font entre elles des angles de 109°28 et la distance entre 2 atomes liés directement est de 1,54 Å. La liaison C-C dans le diamant présente le même caractère que dans les composés organiques de la série grasse (aliphatique et cyclanique).

L'étude du graphite a montré que ses cristaux sont formés de feuillets élémentaires séparés les uns des autres par la distance de 1,40 Å. Dans ces feuillets, les atomes sont répartis aux sommets d'hexagones réguliers, plans. La distance entre 2 atomes voisins est de 1,42 Å; *chacun d'eux est seulement lié à trois autres carbones* par des valences situées dans un même plan et qui font entre elles des angles de 120°. Il n'a pas été possible de préciser ce que devient le quatrième électron. Tous ces caractères se retrouvent dans les carbones des composés aromatiques (hexaméthylbenzène, naphtalène...) en sorte que le graphite est considéré comme le prototype des composés aromatiques.

Sur les figures 29 et 30 sont reproduits les modèles des molécules de diamant et de graphite d'après les spectres de rayons X donnés par Mauguin (43) dans son très intéressant article du *Traité de Grignard* (44).

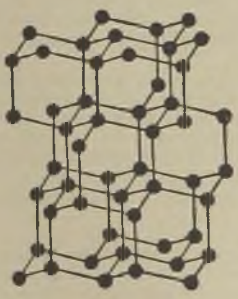


Fig. 29.

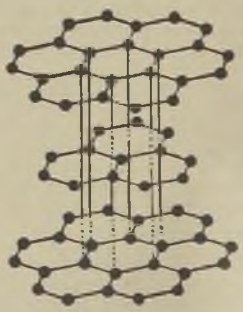


Fig. 30.

2° G. Allard (12) a déjà émis l'hypothèse d'une telle structure pour le carbone éthylénique.

Après avoir mis en évidence que la liaison entre un carbone forménique et un carbone éthylénique étant le siège d'un moment électrique, les fonctions d'onde de ces deux atomes doivent être différentes, et montré que le carbone éthylénique

ne peut se trouver sous forme d'ion, et par suite être trivalent du point de vue homopolaire, il a exposé comment il est possible d'attribuer des fonctions d'onde différentes à ces deux carbones.

S'appuyant sur la théorie des valences dirigées de Pauling, il établit que l'on peut attribuer au carbone éthylénique trois fonctions d'onde représentant trois valences situées dans un même plan et faisant entre elles des angles de 120°, la quatrième beaucoup plus faible, étant normale aux trois autres.

Le schéma ainsi proposé pour le carbone éthylénique correspond sensiblement à celui qui a été attribué au graphite d'après son analyse cristalline par les rayons X.

3° L'étude de l'absorption du triphénylméthyle, de son dérivé sodé et de son bromure, effectuée par Anderson (45) (fig. 28) montre que ces substances absorbent dans les mêmes régions spectrales et que l'allure générale de leurs spectres est assez semblable. En ce qui concerne l'intensité d'absorption du radical libre, il faut tenir compte que la solution éthérée contient une très forte proportion d'hexaphénylethane incolore. Enfin, il est intéressant de remarquer que le spectre du bromure de triphénylméthyle correspond à celui de la forme B' et que la différence d'absorption entre ce bromure et le dérivé sodé est analogue à celle qui existe entre les formes B et B' des benzaurines et des phtaléines, compte tenu de la présence des hydroxyles sur les noyaux aromatiques.

Il est évident que le carbone central du triphénylméthyle, de ses dérivés bromé et sodé constitue le chromophore principal de chacune de ces substances. Par suite, le fait qu'elles absorbent sensiblement dans la même région conduit à penser que la structure électronique de ce carbone doit varier très peu quand on passe de l'une de ces substances à l'autre.

D'autre part, comme dans le cas du graphite, le carbone central du triphénylméthyle ne se trouve lié directement qu'à trois atomes de carbone et l'on ne connaît pas le sort de son quatrième électron de valence. Il semble dès lors raisonnable d'admettre que le carbone central du triphénylméthyle et des formes colorées dérivées de ce radical, a le même état intérieur que le graphite.

(1) H. Armstrong, *Proc. Chem. Soc.*, 1888, p. 27. — (2) R. Nietzki, *Organische Farbstoffe*, Sprenger, Berlin, 1888. — (3) A. Baeyer, *Lieb. Ann.*, 1907, **354**, 152. — (4) R. Meyer et O. Fischer, *Ber.*, 1913, **46**, 70. — (5) W. Schlenk, *Lieb. Ann.*, 1909, **368**, 293. — (6) W. Ostwald, *Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie*, 1894, p. 104. — (7) J. Stieglitz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1903, **25**, 112. — (8) A. Hantzsch, *Ber.*, 1906, **39**, 1090. — (9) A. Baeyer et V. Villiger, *Ber.*, 1902, **35**, 1754 et 3013; 1093, **38**, 2774; 1904, **37**, 597, 1183, 2848 et 3191; A. Baeyer, *Ber.*, 1905, **38**, 569 et 1156; 1907, **40**, 3083; 1909, **42**, 2624. — (10) A. Hantzsch, *Ber.*, 1921, **54**, 2620. — (11) M. Gomberg, *Ber.*, 1907, **40**, 1847. — (12) J. F. Norris, *Amer. Chem. J.*, 1901, **25**, 117. — (13) F. Kehrmann et F. Wenzel, *Ber.*, 1901, **34**, 3815. — (14) F. Kehrmann, *Ber.*, 1918, **51**, 468. — (15) Gomberg, *Ber* , 1907, **40**, 1847 — (16) A. Baeyer, *Ber.*, 1907, **40**, 3083. — (17) W. Schlenk et E. Marcus, *Ber.*, 1914, **47**, 1644. — (18) A. Hantzsch, *Ber.*, 1921, **54**, 2569. — (19) K. H. Meyer, *Ber.*, 1908, **41**, 2576. — (20) C. L. Jackson et G. Œnslager, *Ber.*, 1895, **28**, 2676. — (21) T. Posner, *Lieb. Ann.*, 1904, **336**, 85. — (22) R. Willstatter et J. Piccard, *Ber.*, 1908, **41**, 1458. — (23) P. Pfeiffer, *Lieb. Ann.*, 1910, **370**, 99 et **376**, 285; 1911, **383**, 92; 1914, **404**, 1; 1918, **412**, 232. — (24) H. E. Fierz et Kœchlin, *Helv. Chim. Acta*, 1918, **1**, 210. — (25) A. Hantzsch. *Ber.*, 1921, **54**, 2573, 2613 et 2620. — (26) A. Hantzsch et A. Burawoy, *Ber.*, 1933, **66**, 1435. — (27) I. Lifschitz et G. Girbes, *Ber.*, 1928, **61**, 1463; I. Lifschitz, *Ber.*, 1931, **64**, 161; *Z. wiss. Photogr., Photophys., Photochem.*, 1933, **32**, 131. — (28) A. Hantzsch et A. Burawoy, *Ber.*, 1934, **67**, 793; 1935, **68**, 329. — (29) Mme P. Ramart-Lucas, *Bull. Soc. Chim. France*, 1943, **10**, 290. — (30) W. Dilthey, *J. pr Chem.*, 1925, **109**, 273. — (31) W. Dilthey, et R. Wizinger, *J. pr. Chem.*, 1928, **118**, 321. — (32) R. Wizinger. *Organische Farbstoffe*, Berlin et Bonn. 1933. — (33) Mme P. Ramart-Lucas. *Traité de chimie organique de V. Grignard*, Masson, 1936, **2**, 89.— (34) Mme P. Ramart-Lucas et J. Hoch, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**, 327 et 1376. — (35) Mme P. Ramart-Lucas et V. Vantu, *Bull. Soc. chim. France*, 1936, **3**, 1165. — (36) Mme P. Ramart-Lucas, J Hoch et M. Martynoff, *Bull. Soc. chim. France*, 1937, **4**, 481. — (37) Mme P. Ramart-Lucas et J. Hoch, *Bull. Soc. chim. France*, 1938, **5**, 848. — (38) Mme P. Ramart-Lucas et D. Bigiard, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**, 1383. — (39) Mme P. Ramart-Lucas, *Bull. Soc. Chim. France*, 1943, **10**, 23. — (40) Mme P. Ramart-Lucas, *Bull. Soc. Chim. France*, 1941, **8**, 865. — (41) Mme P. Ramart-Lucas, *Bull. Soc. Chim. France*, 1943, **10**, 279, 282 et 290. — (42) Mme P. Ramart-Lucas, *C. R.*, 1943, **217**, 24. — (43) C. Mauguin, *Traité de chimie organique de V. Grignard*, Masson, 1936, **2**, 376. — (44) G. Allard *C. R.*, 1933, **196**, 1500. — (45) L. C. Anderson *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 1673.

L'ANHYDRIDE SÉLÉNIEUX AGENT OXYDANT EN CHIMIE ORGANIQUE

EXPOSÉ D'ACTUALITÉ SCIENTIFIQUE

fait devant la Société Chimique de France, le 10 Mars 1944

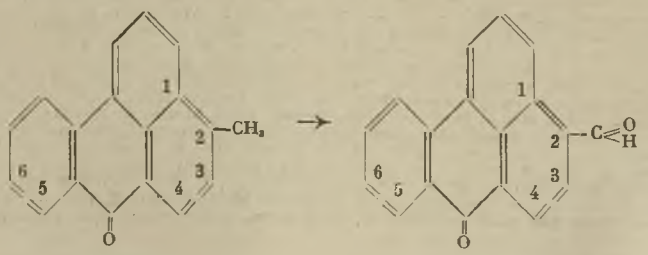
par M. Jean VÈNE

Chef de travaux à la Faculté des Sciences de Rennes

L'anhydride sélénieux SeO_2 est connu depuis fort longtemps : sa préparation est déjà indiquée dans le traité de chimie de Berzélius paru en 1830; toutefois, ce n'est que cent ans plus tard que fut essayée l'utilisation de ce composé comme agent oxydant en chimie organique. Un brevet, déposé en 1931 par l'I. G. Farbenindustrie, indiqua le premier que l'anhydride sélénieux était un moyen d'oxyder les groupes méthyliques ou méthyléniques liés à un cycle, aromatique ou autre, sans qu'il y eut attaque du cycle lui-même; puis aussitôt après, en 1932, Riley et ses collaborateurs commencèrent à publier les résultats obtenus par eux en étudiant l'action de SeO_2 sur des cétones, des aldéhydes et des carbures. Depuis cette époque, Riley et ses élèves, puis de nombreux autres chercheurs étudièrent cette action oxydante dans différents domaines de la chimie organique : c'est ainsi que j'ai pu relever plus de 90 publications dans lesquelles, à titre principal ou accessoire, figurent des oxydations effectuées à l'aide de SeO_2. Sans passer ici une trop longue revue de tous ces travaux, je vais tenter de dresser, dans la première partie de cet exposé, un tableau d'ensemble des principaux types d'oxydations réalisées ou au contraire essayées sans succès, pour dégager ensuite les caractères de l'action de cet oxydant.

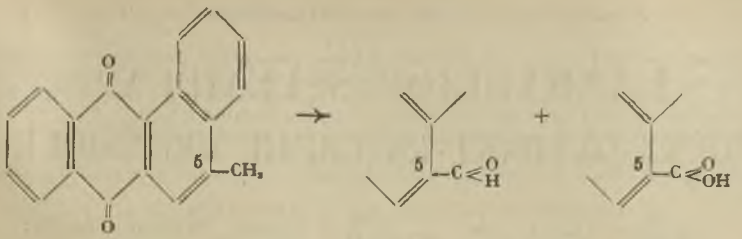
Le brevet de l'I. G. Farbenindustrie et les travaux de Riley.

Que trouvons-nous d'abord dans le brevet de l'I. G. Farbenindustrie (3) et dans les travaux fondamentaux de Riley et de ses collaborateurs (2, 11, 16, 17) ? Le brevet de l'I. G. F. indique que SeO_2 permet d'effectuer les transformations suivantes :

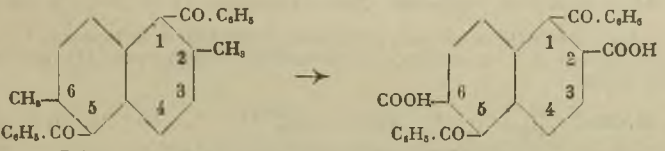


2-méthyl-benzanthrone → Benzanthrone-2-aldéhyde

6-benzylbenzanthrone → 6-benzoylbenzanthrone



Méthyl-5-naphtanthraquinone — Naphtanthraquinonealdéhyde — Naphtanthraquinoneacide

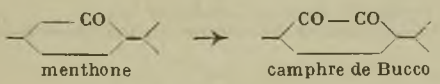


Dibenzoyl-1.5-diméthyl-2.6-naphtalène — Acide dibenzoyl-1.5-naphtalène dicarbonique-2.6

Les transformations effectuées par Riley et ses collaborateurs peuvent se résumer dans le tableau suivant (les oxydations ont été réalisées en général en présence d'un fort excès de composé organique et les rendements indiqués ont été calculés par rapport à la quantité de SeO_2 mise en jeu) :

1° *Action sur les cétones*

	Rendement
Acétone $CH_3COCH_3 \rightarrow CH_3.CO.CHO$ méthylglyoxal	60 0/0
Acétophénone $C_6H_5.CO.CH_3 \rightarrow C_6H_5CO.CHO$ phénylglyoxal	50 0/0
Méthyléthylcétone $CH_3.CH_2.CO.CH_3 \rightarrow CH_3.CH_2.CO.CHO$ éthylglyoxal	22 0/0
Cyclohexanone $H_2C(CH_2—CO—CH_2—CH_2) \rightarrow H_2C(CO—CO—CH_2—CH_2)$ cyclohexane-1.2-dione	35 0/0



menthone — camphre de Bucco

2° *Action sur les aldéhydes.*

Acétaldéhyde $CH_3.CHO \rightarrow OHC.CHO$ glyoxal	90 0/0
Aldéhyde propionique $CH_3.CH_2.CHO \rightarrow CH_3.CO.CHO$ méthylglyoxal	30 0/0
Aldéhyde butyrique $CH_3.CH_2.CH_2.CHO \rightarrow CH_3.CH_2.CO.CHO$ éthylglxoxal	45 0/0
Phénylacétaldéhyde $C_6H_5.CH_2.CHO \rightarrow C_6H_5.CO.CHO$ phénylglyoxal	35 0/0

3° *Action sur les carbures non saturés.*

Éthylène $CH_2=CH_2 \rightarrow OHC.CHO$ glyoxal	82 0/0
Propylène $CH_3-CH=CH_2 \rightarrow CH_3CO.CHO$ méthylglyoxal	19 0/0
Acétylène $CH\equiv CH \rightarrow OHC.CHO$ glyoxal	6 0/0

Ce qui frappe au premier abord dans ce tableau, c'est la présence presque constante d'aldéhydes comme terme de l'oxydation et aussi le type particulier de l'oxydation des composés à fonction aldéhyde eux-mêmes, oxydation qui ne touche pas le groupement fonctionnel; nous reviendrons plus loin sur l'importance théorique et pratique de ce fait.

Si l'on considère l'ensemble des travaux effectués depuis sur ces oxydations, on peut à l'heure actuelle dire que, dès ces premières publications, fut mise en évidence la condition essentielle d'une notable oxydabilité d'un composé organique par SeO_2 : cette condition, c'est la présence dans la molécule organique d'un élément activant qui pouvait être soit une liaison multiple entre atomes de carbone, soit un groupement carbonyle CO. C'est en partant de cette considération fondamentale, que nous allons maintenant examiner les principales oxydations réalisées par la suite.

Action sur les composés présentant une liaison multiple.

Considérons tout d'abord le cas des carbures présentant dans leur molécule au moins une liaison multiple. L'étude systématique des carbures éthyléniques a été faite à ce point de vue par Guillemonat (6) et complétée par les travaux de divers auteurs; les résultats obtenus peuvent se résumer comme il suit.

Pour les carbures éthyléniques aliphatiques dont un au moins des C doublement liés est complètement substitué, l'oxydation se porte sur un C situé en α du C éthylénique le plus substitué, y faisant apparaître en général une fonction alcool; ainsi :

$$R.CH_2>C=CH.CH_3 \longrightarrow R.CHOH>C=CH.CH_3 \quad (R \text{ pouvant être H}) ;$$

les radicaux se classent par ordre d'oxydabilité décroissante en : $-CH_2-$, $-CH_3$, $-CH-$. Mais l'oxydation peut aller, dans certains cas et au moins partiellement, jusqu'au stade aldéhyde ou cétone; ainsi, dans l'oxydation du myrcène (I), Delaby et Dupin (35) ont mis en évidence la formation de myrcénol (II) mais aussi de myrcénal (III) :

(I) $R.CH=C<^{CH_3}_{CH_3}$ (II) $R.CH=C<^{CH_2OH}_{CH_3}$ (III) $R.CH=C<^{CHO}_{CH_3}$

(R étant : $CH_2=CH.C(CH_3).CH_2-$)

L'oxydation des carbures aliphatiques dont aucun des C doublement liés n'est entièrement substitué est plus pénible; elle se porte encore en α du C éthylénique et le radical CH_2 s'oxyde, là encore, plus facilement que le radical CH_3; ainsi :

$CH_3CH=CH.CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH=CH.CHOH.CH_3$

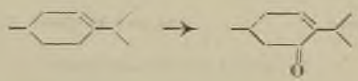
pentène-2 pentène-2-ol-4

Pour les carbures éthyléniques cycliques dont un au moins des C doublement liés est complètement substitué, l'oxydation porte sur un groupement situé en α du C éthylénique le plus substitué et toujours sur le cycle s'il y existe une possibilité d'oxydation; ainsi, un cyclohexène tel que (I) donne un alcool (II) :

(I) (II)

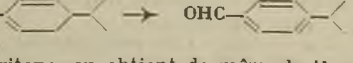
et un cyclopentadiène se comporte de façon analogue (6).

Un terpène tel que le menthène-3 se transforme en menthène-3-one-5 :



et le menthène-1 se transforme de même en carvotaneacétone (15).

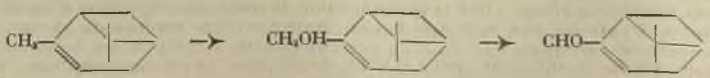
L'action de SeO_2 sur l'α-phellandrène provoque à la fois une oxydation et une déshydrogénation :

α-phellandrène  (aldéhyde cuminique)

A partir de la pipéritone, on obtient de même le thymol.

Enfin, les carbures cycliques dont aucun des C éthyléniques n'est complètement substitué sont moins facilement oxydés que les précédents; l'oxydation se porte toujours en α de la double liaison.

Les carbures bicycliques porteurs d'une liaison éthyléniques peuvent être également oxydés par SeO_2, l'oxydation se portant encore en α de la double liaison, mais souvent sur un groupement situé en dehors du cycle; c'est ainsi que l'oxydation du pinène ne conduit pas, comme on l'avait d'abord cru, à la verbénone (13, 34), mais au myrténol et au myrténal (14) :



pinène myrténol (R^t : 35 0/0) myrténal (R^t : 11 0/0)

Le nopinène conduit au pinocarvéol et à la pinocarvone (34); le camphène par contre (27), n'est pas oxydé par SeO_2 en chauffant à reflux au sein d'alcool éthylique; en utilisant l'acide acétique bouillant comme solvant, il se transforme partiellement en camphénilone.

Comment se comporteront les carbures acétyléniques vis-à-vis de SeO_2? Nous avons vu précédemment que l'acétylène pouvait être oxydé en glyoxal : il faut opérer pour cela à température suffisamment basse (la réaction commence à 50°) pour que SeO_2 ne brûle pas dans C_2H_4; mais le rendement est très faible : 7 0/0. Sur certains carbures acétyléniques vrais (8), SeO_2 réagit en donnant naissance à des alcools α-acétyléniques qu'une action plus prolongée ne peut transformer en cétone; ainsi :

$$\underset{\text{heptyne-1}}{CH_3.(CH_2)_4C{\equiv}CH} \longrightarrow \underset{\text{heptyne-1-ol-3}}{CH_3.(CH_2)_3.CHOH.C{\equiv}CH}$$

Sur d'autres, par exemple, le phénylacétylène $C_6H_5.C \equiv CH$, il ne réagit pas.

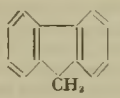
Le noyau benzénique, que l'on peut considérer comme porteur de trois doubles liaisons conjuguées, est susceptible de jouer lui aussi le rôle d'activant pour ces oxydations de groupement méthyle ou méthylénique; ainsi, il a été signalé que (10) :

$$\text{toluène } C_6H_5.CH_3 \longrightarrow C_6H_5.COOH \text{ acide benzoïque}$$

mais les plus nombreuses oxydations de ce genre ont été effectuées sur des composés renfermant deux noyaux benzéniques (9, 10, 11); ainsi :

anthracène $C_6H_4\langle{}^{CH}_{CH}\rangle C_6H_4 \longrightarrow C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C_6H_4$ anthraquinone R^t : 75 0/0

diphénylméthane $C_6H_5CH_2C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5CO\,C_6H_5$ benzophénone R^t : 87 0/0

fluorène  fluorènone R^t : 55 0/0

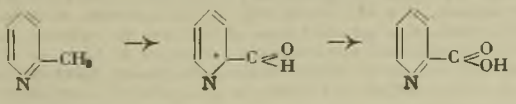
Le dibenzyle $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ fournit d'abord par déshydrogénation le stilbène $C_6H_5.CH = CH.C_6H_5$, puis par oxydation subséquente le benzile $C_6H_5.CO.CO.C_6H_5$. L'oxydation de l'acénaphtène (12) donne des résultats complexes; les trois principaux produits qui prennent naissance sont : l'acénaphtène et les deux glycols-acénaphtène *cis* et *trans*.

Un groupement déjà partiellement oxydé, tel que le groupement alcool, sera oxydé encore plus aisément qu'un reste carburé par SeO_2; par exemple (16) :

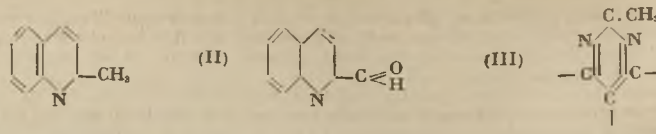
$$\text{alcool benzylique } C_6H_5CH_2OH \longrightarrow C_6H_5.CHO \text{ aldéhyde benzoïque}$$

le rendement en aldéhyde benzoïque peut atteindre 95 0/0 si l'on entraîne ce composé par un courant de CO_2 au fur et à mesure de sa formation. Remarquons en passant que l'alcool phényléthylique : $C_6H_5.CH_2.CH_2OH$ n'est transformé par SeO_2 en aldéhyde phénylacétique $C_6H_5.CH_2.CHO$ qu'avec un rendement de 5 0/0 : dans ce dernier cas, l'oxydation du groupement alcool n'est pas activé par un groupement C_6H_5 contigu. Nous étudions actuellement, de façon systématique, cette action activante de C_6H_5 dans les oxydations par SeO_2 de différents chaînons, notamment restes carburés et groupements fonctionnels alcools secondaires.

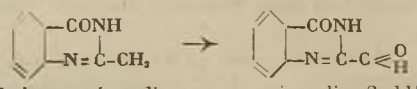
Les noyaux hétéroaryles, en particulier azotés, peuvent également agir comme activants. Ainsi, l'α et la β-méthylpyridine (α et β-picoline) peuvent être oxydées (42, 43) avec formation des acides correspondants, mais l'opération peut être arrêtée au stade aldéhyde si l'on opère dans des conditions adéquates :

α-méthylpyridine 

D'ailleurs, d'une façon plus générale, on peut dire que les hétérocycles azotés où figure le groupe $-N = C-CH_3$ sont oxydés avec transformation du radical méthyle en groupe aldéhyde : par exemple (42), la quinaldine (I) donne la quinoléine-α-aldéhyde (II); de même (31), les composés portant le groupe pyrimidine (III)



voient leur radical méthyle compris entre deux atomes d'azote transformé en groupement aldéhyde; par exemple :



2-méthyl-oxo-quinazoline oxoquinazoline-2-aldéhyde

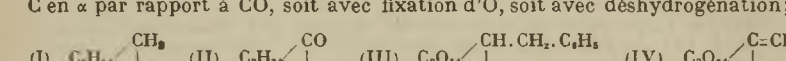
Action sur les composés présentant un groupement carbonyle CO.

Nous avons ainsi passé en revue les principaux types de composés sur lesquels l'action oxydante de SeO_2 est rendue possible par la présence dans la molécule d'une liaison multiple. Voyons maintenant les principaux cas d'activation par un groupement carbonyle CO, qui pourra être d'ailleurs le carbonyle d'un groupement fonctionnel cétone –CO–, aldéhyde $-C\lessdot^{O}_{H}$, acide $-C\lessdot^{O}_{OH}$ ou ester $-C\lessdot^{O}_{OR}$.

L'oxydation des cétones et des aldéhydes aliphatiques par SeO_2 se fait essentiellement suivant le schéma :

$$R.CH_2.CO.R' + SeO_2 \longrightarrow R.CO.CO.R' + H_2O + Se$$

les radicaux R et R' pouvant être remplacé par H; là encore, l'oxydation se porte en α du groupement activant. Nous en avons déjà vu des exemples dans les travaux de Riley. Parmi les autres cétones que SeO_2 peut oxyder, il faut citer le camphre (I) qui donne la camphoquinone (II) avec un rendement presque quantitatif (90 0/0) (4, 21, 51, 67); les dérivés α-substitués du camphre sont également attaqués sur le C en α par rapport à CO, soit avec fixation d'O, soit avec déshydrogénation; ainsi,



le benzylcamphre (III) donne presque quantitativement le benzylidènecamphre (IV) (67). L'épicamphre (54) est de même transformé en camphoquinone. La pulégone, se comportant comme la menthone, est transformée par SeO_2 en dicétone-1.2, qui se transforme toutefois partiellement en tricétone-1.2.4 (19). La méthylcyclohexanone-4 donne de même la méthylcyclohexanedione-3.4; la cycloheptanone fournit la cycloheptanedione-1.2; par contre, la cyclooctanone ne donne pas la cyclooctanedione, mais sans doute l'éthoxy-8-cyclooctane-1.2.

Les β-dicétones voient leur groupement méthylénique CH_2, situé entre les deux groupements cétoniques, transformé lui-même en carbonyle CO; par exemple :

Acétylacétone $CH_3.CO.CH_2.CO.CH_3 \longrightarrow CH_3.CO.CO.CO.CH_3$ 2.3.4-trioxopentane

Dans le cas d'une γ-dicétone, il se produit simplement une déshydrogénation affectant les deux CH_2 séparant les carbonyles (23) :

Acétonylacétone $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3 \longrightarrow CH_3.CO.CH{=}CH.CO.CH_3$ diacétyléthylène

Parmi les essais d'oxydation d'aldéhydes autres que celles déjà citées, je signalerai le cas particulier de l'aldéhyde crotonique $CH_3.CH = CH.CHO$; Riley avait montré que, jusqu'à son point de fusion, ce composé n'était pas attaqué par SeO_2; ultérieurement, il a été établi (69) qu'en opérant au sein d'un solvant convenablement choisi, il se produit une oxydation, le solvant participant d'ailleurs à la réaction : en utilisant par exemple un alcool R.OH, on obtient à la fois addition sur la double liaison et transformation du groupe méthylénique voisin en carboxyle, donnant : $CH_3.CHOR.CO.CHO$, le groupement fonctionnel aldéhyde restant une fois encore intact.

Considérons maintenant le cas des acides et des esters.

L'acide acétique n'est pas attaqué à son point d'ébullition par SeO_2; mais l'anhydride acétique $CH_3.CO.O.CO.CH_3$ donne à l'ébullition l'acide glyoxylique CHO.COOH avec un rendement de 17 0/0 par rapport au SeO_2 mis en jeu (9); l'acide propionique $CH_3.CH_2.COOH$ est partiellement oxydé, à température

élevée, en acide pyruvique $CH_3.CO.COOH$ (10). Le malonate d'éthyle (16, 41), où un CH_2 se trouve compris entre deux carbonyles, est transformé en mésoxalate d'éthyle :

$$H_5C_2.OOC.CH_2.COO.C_2H_5 \longrightarrow H_5C_2OOC.CO.COO.C_2H_5$$

De façon analogue, un groupe méthylénique encadré par COOR et un groupement aryle, sera oxydé, ainsi :

$$\underset{\text{phénylacétate d'éthyle}}{C_6H_5.CH_2.CO.O.C_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{benzoylformiate d'éthyle}}{C_6H_5.CO.CO.O.C_2H_5} \quad \text{(Rendement 34 0/0)}$$

il en sera de même, et encore plus facilement, d'un groupement alcool secondaire situé de façon analogue; c'est ainsi que le phénylglycolate d'éthyle $C_6H_5.CHOH.COO.C_2H_5$ fournira le même benzoylformiate d'éthyle, mais avec un rendement de 60 0/0.

Une chaîne de deux groupements méthyléniques $CH_2.CH_2$ ainsi enclavé entre deux éléments activants subit seulement une déshydrogénation analogue à celle qui se produit avec les γ-dicétones; ainsi (11) :

$$\underset{\text{β-phénylpropionate d'éthyle}}{C_6H_5.CH_2.CH_2.CO.O.C_2H_5} \longrightarrow \underset{\text{cinnamate d'éthyle}}{C_6H_5.CH{=}CH.CO.O.C_2H_5}$$

avec un rendement d'ailleurs faible (8 0/0). De même (16) :

$$\underset{\text{succinate d'éthyle}}{\begin{matrix}CH_2.CO.O.C_2H_5\\ |\\ CH_2.CO.O.C_2H_5\end{matrix}} \longrightarrow \underset{\text{fumarate d'éthyle}}{\begin{matrix}CH.CO.O.C_2H_5\\ \|\\ CH.CO.O.C_2H_5\end{matrix}} \quad \text{(Rendement : 29 0/0)}$$

Action sur les alcools.

J'ai déjà signalé en chemin l'oxydation de groupements fonctionnels alcooliques primaires et secondaires, voisins d'un groupement activant aryle ou carbonyle. Que vont donner, en présence de SeO_2, les autres alcools ?

L'alcool éthylique (16) n'est pas oxydé à l'ébullition par SeO_2; il en est de même pour les alcools aliphatiques supérieurs et également pour les polyalcools tels que le glycol ou la glycérine, dont aucune des fonctions primaire ou secondaire n'est attaquée. Ce n'est qu'en opérant en autoclave, vers 200°, que l'attaque peut se produire; elle donne d'ailleurs des produits séléniés, en général complexes : seul l'alcool éthylique agissant en grand excès, fournit 5 0/0 environ de glyoxal. Le menthol (4) est lui aussi péniblement oxydé et donne de la menthone, qui peut, comme nous l'avons vu, s'oxyder elle-même en camphre de Bucco.

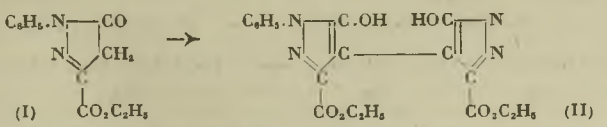
Action sur les composés organo-métalliques.

Les composés organomercuriques, organoarséniés et organostibiés réagissent avec SeO_2 en donnant d'une part des composés séléniés, d'autre part, des composés oxydés qui proviennent d'ailleurs souvent de la décomposition des dérivés organo-séléniés primitivement formés (33).

Action condensante et action catalytique.

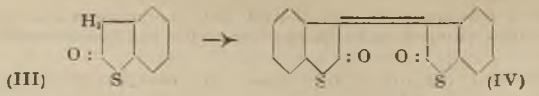
Je terminerai ce tableau d'ensemble en signalant deux points particuliers mis depuis peu en évidence :

1° D'une part, récemment ont été publiés les résultats d'oxydations par SeO_2 dans lesquelles, à l'attaque déshydrogénante d'un groupement méthylénique voisin d'un carbonyle dans un cycle, s'ajoute un effet condensant; c'est ainsi (81) qu'un composé à noyau pyrazolique (I) se transforme en un produit (II) à deux noyaux :



(I) (II)

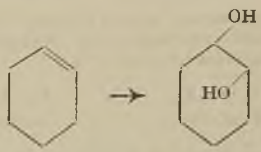
et que, de façon analogue, l'α-hydroxythionaphtène (III) conduit à l'isothioindigo (IV) (Rendement : 35 0/0) (56) :



(III) (IV)

Remarquons toutefois que des produits de condensation sont souvent obtenus dans les essais d'oxydation par SeO_2, mais ces produits, à la différence de ceux que nous venons de citer, contiennent du sélénium : on se reportera par exemple à l'action de SeO_2 sur la méthone (72); des produits d'addition cycliques organoséléniés peuvent être également obtenus sans oxydation, en particulier par action de SeO_2 sur certains carbures diéniques (77).

2° D'autre part, il vient d'être signalé que SeO_2 peut être utilisé comme catalyseur dans certaines oxydations par l'eau oxygénée : son emploi a ainsi permis de passer notamment du cyclohexène au cyclohexanediol *trans* pur (68) :



alors que d'autres catalyseurs ne permettent d'obtenir qu'un mélange d'isomères *c* et *trans*.

Mécanisme de l'oxydation.

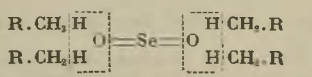
Que conclure de tous les exemples d'oxydation que nous venons de voir? On peut dire que, d'une façon générale, l'anhydride sélénieux attaque la molécule organique au point où les atomes d'H sont activés par le voisinage d'un groupe tel que $-CH = CH-$, $-CO-$, ou $-N = C =$ et l'oxydation se porte sur un chaînon carboné situé en α par rapport à ce groupe activant.

Plusieurs auteurs (6, 11, 18, 33, 36 à 39, 53) ont essayé de mettre en évidence le mécanisme de cette action oxydante; l'isolement de composés organoséléniés intermédiaires d'une part, l'étude des vitesses d'oxydation d'autre part, ont servi de bases à ces conceptions. Les interprétations qui ont été ainsi données sont d'ailleurs assez fragmentaires et ne concernent, suivant les cas, que tel ou tel type de corps.

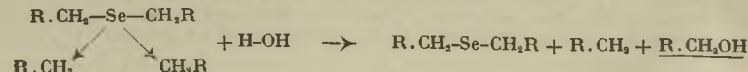
Citons, à titre d'exemple, la façon simple dont on peut interpréter l'oxydation d'un composé à fonction alcool (36) : la formation de sélénite d'alcoyle ayant été mise en évidence dans cette oxydation, il est légitime de penser que c'est là un stade intermédiaire de la réaction qui peut se décomposer en les deux suivantes :

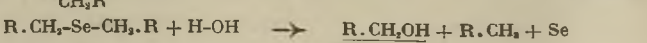
$$2\,R.CH_2OH + SeO_2 \longrightarrow (R.CH_2)_2SeO_3 + H_2O$$
$$(R.CH_2)_2SeO_3 \longrightarrow 2\,R.CHO + H_2O + Se$$

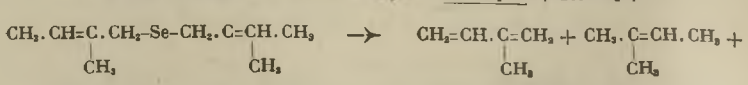
Citons également le mécanisme un peu plus complexe qui a été proposé pour expliquer l'oxydation ou la déshydrogénation d'un carbure éthylénique (6) : $R.CH_3$ (R étant : $CH_3.CH = C(CH_3)-$ par exemple) :



$$\longrightarrow (R.CH_2)_4Se + 2H_2O$$







avec, comme réactions secondaires, l'oxydation de l'alcool en aldéhyde ou cétone, suivant le mécanisme cité précédemment.

Il est d'autre part remarquable que les oxydations par SeO_2 aient souvent pour terme la production de corps eux-mêmes très réagissants et souvent facilement oxydables : c'est le cas, en particulier des nombreuses réactions où SeO_2 conduit à l'obtention d'aldéhydes. Riley (11), s'appuyant sur différentes considérations et notamment sur l'étude spectrographique des flammes obtenues par réduction de SeO_2 à haute température, pense que l'oxyde sélénieux possède la propriété de fournir aux composés organiques des atomes d'oxygène dans un état d'énergie très faible, peut-être leur état fondamental. Une telle hypothèse, ajoute-t-il, expliquerait la possibilité de préparer par cette méthode de nombreux composés relativement instables. J'ajouterai moi-même que, pratiquement, c'est là le principal intérêt de l'utilisation de SeO_2 : quoique réagissant souvent énergiquement, il le fait, si je puis dire, avec mesure, donnant comme produit final de la réaction un composé qui ne peut parfois même pas être entrevu dans une oxydation effectuée à l'aide des autres oxydants minéraux classiques.

L'utilisation de SeO_2 comme oxydant.

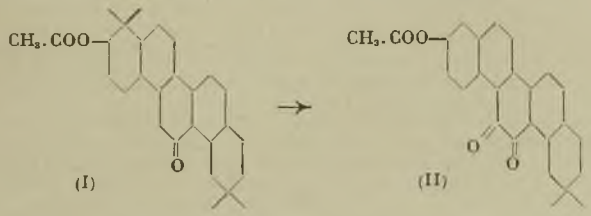
Quels services peut donc rendre en définitive SeO_2, en tant qu'agent oxydant, au chimiste organicien?

Tout d'abord, il a permis et permettra sans doute encore de préparer des composés nouveaux : citons par exemple le diacétyléthylène obtenu pour la première fois par action de SeO_2 sur l'acétonylacétone (23) et le cétohydrosuccinate d'éthyle obtenu de même à partir du tartrate d'éthyle (17).

Ensuite, il fournit de nouveaux modes d'accès à des composés déjà connus, modes d'accès souvent plus avantageux que ceux utilisés jusqu'à présent : ainsi, il permet de préparer par voie oxydante un assez grand nombre d'aldéhydes : parmi elles, je citerai le phénylglyoxal $C_6H_5.CO.CHO$ qui peut se préparer actuellement avec un rendement satisfaisant par l'action de SeO_2 sur l'acétophénone $C_6H_5.CO.CH_3$ (40); d'autre part, le passage du camphre à la camphoquinone s'effectue maintenant le plus aisément et le plus rapidement par action de SeO_2 au sein d'anhydride acétique (67).

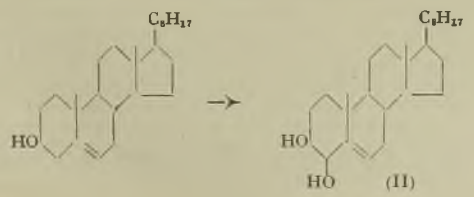
Enfin, grâce à son action spécifique, l'anhydride sélénieux peut être avantageusement utilisé pour modifier des chaînons dans des enchaînements complexes sans toucher à la structure d'ensemble de la molécule : ceci a été surtout mis à profit jusqu'ici dans l'étude des polyterpènes et des stérols.

Donnons quelques exemples de son emploi dans la série des triterpènes : il permet de passer de l'acétate de β-amyranonol (I) à l'acétate de β-amyranedionol (II), obtenu à l'état cristallisé, tandis que l'action d'autres oxydants, en particulier de l'anhydride chromique, ne donne que des produits amorphes, non caractérisables (58) :



Son action déshydrogénante fournit, à partir du β-amyrène $C_{30}H_{50}$, le déhydro β-amyrène $C_{30}H_{48}$ (83). L'oxydation par SeO_2 d'un ester du lupéol est susceptible de donner un ester d'un aldéhyde-alcool, le lupénalol (89), ou d'un dialcool le lupène-diol ou enfin d'un alcool-cétone le céto-lupéol (84).

Nous trouvons de même dans la série des stérols et de leurs dérivés de nombreux exemples d'utilisation de l'anhydride sélénieux comme oxydant de groupements voisins d'une double liaison ou d'un carbonyle; je citerai parmi eux : le passage du cholestérol (I) à l'oxy-4-cholestérol (II) (46, 49) :



celui de l'androsténediol à l'androsténetriol (85), la transformation de la cholestanone en cholestanedione-2.3 (47) et enfin la déshydrogénation des acides α- et β-apocholiques (45); il faut signaler, au sujet de cette dernière transformation, que l'action de SeO_2 sur l'acide α-apocholique a permis d'isoler l'acide α-dihydroxycholadiènique dextrogyre, tandis que les acides dihydroxycholadièniques obtenus par d'autres méthodes sont presque toujours des mélanges des deux isomères optiques.

Technique de l'emploi de SeO_2.

Je donnerai pour terminer quelques indications pratiques sur la technique utilisée pour ces oxydations.

1° *Mode opératoire.* — Parfois, on peut se borner à chauffer le corps à oxyder, en présence de SeO_2; mais ceci n'est indiqué que lorsque le composé est bien fluide à la température de la réaction et lorsque d'autre part les produits de départ et d'arrivée sont relativement résistants : il est alors bon de pulvériser finement SeO_2 au préalable et, pendant l'opération, d'assurer une agitation énergique. Mais ce chauffage direct est un procédé assez brutal et le plus souvent, pour modérer la réaction, on doit opérer au sein d'un solvant ou d'un diluant; à vrai dire, on peut employer parfois comme « diluant » un excès du corps même à oxyder. Les solvants les plus employés jusqu'ici ont été : l'alcool éthylique, le benzène, l'eau, l'acide acétique, l'anhydride acétique, le dioxan et le xylène. Ces solvants limitent naturellement par leur point d'ébullition la température à laquelle on peut opérer; si l'oxydation est susceptible de s'effectuer au-dessous de 80°, c'est l'alcool éthylique qu'il est en général le plus avantageux d'utiliser, car il n'est pas du tout attaqué à cette température par SeO_2. Si l'on doit opérer à température plus élevée, c'est souvent l'acide acétique ou l'anhydride acétique qu'il est le plus indiqué de choisir : l'acide acétique a l'avantage de ne pas être attaqué, lui non plus, à sa température d'ébullition par SeO_2; c'est cependant très souvent l'anhydride acétique qui est le solvant de choix; si en effet ce composé est partiellement transformé, comme nous l'avons vu, en acide glyoxylique, il permet par contre d'opérer à température plus élevée que l'acide; d'autre part, il est susceptible dans certains cas de fixer rapidement le composé à obtenir, au fur et à mesure de sa formation, empêchant une oxydation ultérieure non souhaitée : c'est notamment ce qui a lieu lorsque le produit d'oxydation est un alcool, qui est immédiatement fixé sous forme d'ester.

Lorsque la température d'ébullition des solvants que nous venons d'indiquer se trouve inférieure à celle à laquelle l'oxydation est susceptible de se produire, on peut opérer soit en phase gazeuse, soit en autoclave.

En phase gazeuse, on fait passer des vapeurs du corps à oxyder sur de l'anhydride sélénieux placé dans un tube chauffé à la température voulue : l'inconvénient de ce procédé est que le sélénium qui se sépare dans l'oxydation recouvre au bout de peu de temps l'anhydride qui n'a pas encore réagi et arrête la réaction.

L'utilisation d'un autoclave n'a guère été jusqu'ici appliquée que par Riley et ses collaborateurs (11) dans leurs essais d'oxydation des alcools, où ils ont opéré vers 200° sous une pression de 30 atmosphères environ; il serait sans doute intéressant d'étendre ces essais à d'autres types de composés.

2° *Récupération de l'anhydride sélénieux.* — On peut utiliser pour ces opérations le produit pur commercial : c'est évidemment un produit assez cher (actuellement, il vaut de 800 à 1.000 francs le kilog), mais il n'en est besoin, dans un laboratoire où l'on effectue ces oxydations, que d'une quantité assez limitée, car il est aisé de régénérer la plus grande partie de l'anhydride utilisé dans différentes opérations en réoxydant le résidu de sélénium qu'elles laissent. On peut à cet effet dissoudre le sélénium dans l'acide nitrique concentré, évaporer à sec et sublimer le résidu. Mais le procédé qui convient le mieux au laboratoire lorsqu'on a une quantité assez importante de sélénium à récupérer est le suivant : on opère la combustion du sélénium dans un courant d'oxygène chargé de vapeurs nitreuses (pour l'appareil, très simple, voir (6)); on aura eu soin auparavant d'éliminer par lent chauffage à l'air jusqu'au point de fusion de Se (c'est-à-dire vers 220°), les petites quantités de matières organiques qui peuvent être mélangées au résidu de Se, ceci naturellement dans un endroit bien ventilé.

3° *Précautions à prendre.* — L'utilisation de l'anhydride sélénieux n'offre ainsi aucune difficulté sérieuse; je dois toutefois signaler quelques précautions à prendre dans la manipulation de ce réactif. Il faut tout d'abord éviter avec soin de respirer des poussières d'anhydride sélénieux; il convient donc de se couvrir le nez et la bouche d'un linge lors du broyage et du tamisage de ce corps. D'autre part, l'introduction d'anhydride sélénieux sous les ongles cause des brûlures particulièrement désagréables : la douleur n'apparaît que plusieurs heures après et dure environ 24 heures. Il faut aussi éviter soigneusement de laisser tomber sur les mains une goutte de solvant contenant SeO_2 : ceci serait surtout fâcheux si le point de chute se trouvait sur un ongle, car on ne s'en apercevrait pas au moment même; or, au

bout de quelque temps, lorsque le solvant évaporé laisse de l'anhydride finement divisé au contact intime de l'ongle, celui-ci est attaqué de façon fort douloureuse pendant plusieurs heures et quelquefois plusieurs jours.

Mais, en définitive, ces petits inconvénients peuvent être facilement évités, lorsqu'on en est prévenu, en prenant un minimum de précautions.

Conclusion.

En résumé, l'anhydride sélénieux est un corps susceptible d'exercer une action oxydante sur des composés organiques de types variés. Le caractère spécifique essentiel de cette action semble maintenant avoir été bien dégagé : la molécule organique est attaquée au point où les atomes d'hydrogène sont activés par le voisinage d'un groupe tel que –CO–, –CH = CH–, ou –W = C = : l'oxydation peut, ou bien se borner à une simple déshydrogénation, ou bien s'arrêter au stade alcool ou aldéhyde, ou enfin, mais plus rarement, aller jusqu'au terme d'acide. Le fait qu'en général cette oxydation respecte les liaisons multiples ainsi qu'une fonction aussi oxydable que la fonction aldéhyde, rend notamment l'anhydride sélénieux précieux pour l'obtention, par un processus oxydant, de corps eux-mêmes assez facilement oxydables.

Bibliographie

Si nous n'avons pu, au cours de notre exposé, citer tous les essais d'oxydation, déjà effectués, de composés organiques par SeO_2, nous pensons faire œuvre utile en donnant ici les références des publications qui se rapportent à ce sujet et que nous avons dépouillées. On trouvera à la fin de cette liste un classement sommaire de ces références, fondé sur la fonction chimique principale ou la caractéristique essentielle des composés soumis à l'oxydation.

(1) H. L. Riley, J. F. Morley et N. A. C. Friend, *J. Chem. Soc.*, 1932, 1875. — (2) H. L. Riley et N. A. C. Friend, *J. Chem. Soc.*, 1932, 2342. — (3) I. G. Farbenindustrie *Akt. Ges.*, *E. P.*. 347.743. 1931. — (4) J. Allard, *Thèse Sciences Bordeaux*, 1933, 88. — (5) E. Dupin, *Thèse Pharmacie Paris*, 1937, 19. — (6) A. Guillemonat, *Ann. Chim.*, 1939, **11**, 143. — (7) P. Wierzchowski, *Roczncki Chem.*, 1936, **16**, 451. — (8) R. Truchet, *C. R.* 1933, **196**, 706. — (9) J. J. Postowsky et B. P. Lugowkin, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1935, **68**, 852. — (10) J. F. Deupree et R. E. Lyons, *Proc. Indiana Acad. Sc.*, 1937, **46**, 101. — (11) S. Astin, L. de V. Moulds et H. L. Riley, *J. Chem. Soc.*, 1935, 901. — (12) L. Monti, *Gazz. chim. italiana*, 1938, **68**, 608. — (13) E. Schwenk et E. Borgwardt, *Ber. dtsch. Ges.*, 1932, **65**, 1601. — (14) G. Dupont et W. Zacharewicz, *Bull. Soc. Chim. France*, 1935, **2**, 533. — (15) E. Borgwardt et E. Schwenk, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 1185. — (16) S. Astin, A. C. C. Neumann et H. L. Riley, *J. Chem. Soc.*, 1933, 391. — (17) S. Astin et H. L. Riley, *J. Chem. Soc.*, 1934, 844. — (18) N. N. Melnikow et M. S. Rokizkaja, *J. Chim. gén. Russe*, 1937, **7**, 2738. — (19) G. Cauquil, *C. R.*, 1939, **208**, 1156. — (20) M. Godchot et G. Cauquil, *C. R.*, 1936, **202** 326. — (21) W. C. Evans, J. M. Ridgton et J. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 1934, 137. — (22) P. Piutti, *Gazz. chim. italiana*, 1936, **66**, 276. — (23) K. F. Armstrong et R. Robinson, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1650. — (24) E. Urion, *C. R.*, 1934, **199**, 363. — (25) E. Dane, J. Schmitt et Rautenstrauch, *Ann.*, 1937, **532**, 29. — (26) J. Tabuteau, *C. R.*, 1936, **200**, 244. — (27) W. Zacharewicz, *Roczncki Chem.*, 1936, **16**, 290. — (28) J. J. Postowsky, B. P. Lugowkin et G. T. Mandryk, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1936, **69**, 1913. — (29) L. Monti, *Atti X^e congr. intern. chim.*, 1939, **3**, 255. — (30) L. Monti, *Atti. Lincei*, 1938, **18**, 505. — (31) L. Monti, *Atti Lincei*, 1938, **28**, 96. — (32) L. Monti, *Atti Lincei*, 1936, **24**, 145. — (33) N. N. Melnikow, M. S. Rokitzkaja, *J. Chim. gén. Russe*, 1938, **8**, 834. — (34) G. Dupont, J. Allard et R. Dulou, *Bull. Soc. Chim. France*, 1933, **53**, 599. — (35) R. Delaby et E. Dupin, *Bull. Soc. Chim. France*, 1938, **5**, 931. — (36) N. N. Melnikow et M. S. Rokitzkaja, *J. Chim. gén. Russe*, 1937, **7**, 1532. — (37) N. N. Melnikow et M. S. Rokitzkaja, *J. Chim. gén. Russe*, 1938, **8**, 1369. — (38) N. N. Melnikow et M. S. Rokitzkaja, *J. Chim. gén. Russe*, 1939, **9**, 1158. — (39) N. N. Melnikow et M. S. Rokitzkaja, *J. Chim. gén. Russe*. 1939, **9**, 1808. — (40) R. Bousset, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 986. — (41) R. Muller, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1933, **66**, 1668. — (42) M. Henze, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1934, **67**, 750. — (43) W. Borsche et H. Hartmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 839. — (44) R. K. Callow et O. Rosenheim, *J. Chem. Soc.*, 1933, 387. — (45) R. K. Callow, *J. Chem. Soc.*, 1936, 462. — (46) O. Rosenheim et W. W. Starling, *J. Chem. Soc.*, 1937, 377. — (47) E. T. Stiller et O. Rosenheim, *J. Chem. Soc.*, 1938, 353. — (48) E. Montignie, *Bull. Soc. Chim. France*, 1932, **53**, 144. — (49) A. Butenandt et Hausmann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1937, **70**, 1154. — (50) A. R. Gray et R. C. Fuson, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 739. — (51) H. Rupe et A. Tomasi di Vignano, *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 1081. — (52) R. C. Fuson, J. F. Matuszeski et A. R. Gray, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 2099. — (53) N. N. Melnikow et M. S. Rokitzkaja, *J. Chim. gén. Russe*, 1940, **10**, 1439. — (54) Y. Asahina, M. Ishidate et T. Momon, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1934, **67**, 1432. — (55) L. M. Joshel et S. Palkin, *J. amer. chem. Soc.*, 1942, **64**, 1008. — (56) P. Chovin, *C. R.*, 1942, **215**, 419. — (57) F. Weygand et K. Schroder, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 1844. — (58) L. Ruzicka et O. Jeger, *Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 1178 et 1236. — (59) L. Ruzicka, M. Brenner et E. Rey, *Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 161. — (60) L. Ruzicka, O. Jeger et J. Norymberski, *Helv. Chim, Acta*, 1942, **25**, 457. — (61) L. Ruzicka, P. A. Plattner et J. Pataki, *Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 425. — (62) M. Ishidate et T. Sano, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 1194. — (63) R. Kuhn et G. Wendt, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1936, **69**, 1549. — (64) W. Borsche, W. Doeller, *Ann.*, 1938, **537**, 41. — (65) G. Hahn et

O. Scales, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1934, **67**, 1816. — (66) L. Ruzicka, A. Grob et F. C. van der Sluys-Veer, *Helv. chim. Acta*, 1939, **22**, 788. — (67) J. Vene, *C. R.*, 1943, **216**, 772. — (68) P. Seguin, *C. R.*, 1943, **216**, 667. — (69) L. Rappen, *J. prakt. chem.*, 1941, **157**, 177. — (70) W. D. Stallcup et J. E. Hawkins, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3339. — (71) G. Dupont, W. Zacharewicz et R. Dulou, *C. R.*, 1934, **198**, 1699. — (72) H. Stamm et K. Gossran, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1933, **66**, 1558. — (73) C. H. Fisher, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, **56**, 2056. — (74) G. Dupont et W. Zacharewicz, *C. R.*, 1935, **200**, 759. — (75) S. N. Chakravarti et M. Swaminathan, *Current Science*, 1934, **2**, 472. — (76) S. N. Chakravarti et M. Swaminathan, *J. indian. chem. Soc.*, 1934, **11**, 715. — (77) H. I. Backer et L. Srating *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1934, **53**, 1113. — (78) H. S. Mahal, H. S. Rai et K. Venkataraman, *J. chem. Soc.*, 1935, 866. — (79) K. Alder, G. Stein, *Ann.*, 1933, **504**, 205. — (80) E. Montignie, *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, **1**, 290. — (81) H. Ohle, G. A. Melkonian, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 398. — (82) W. P. Campbell et G. C. Harris, *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2721. — (83) L. Ruzicka, G. Muller et H. Schellenberg, *Helv. Chim Acta*, 1939, **22**, 767. — (84) L. Ruzicka et G. Rosenkranz, *Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**. 778. — (85) L. Ruzicka et P. A. Plattner, *Helv. Chim. Acta*, 1937, **20**, 809. — (86) J. Vene, *Bull, Soc. Scient. Bretagne* (à l'impression). — (87) M. Ishidate, H. Kawahata et K. Nakazawa. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 1707. — (88) L. Ruzicka et G. Rosenkranz, *Helv. Chim, Acta*, 1940, **23**, 144. — (89) L. Ruzicka et G. Rosenkranz, *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**. 1311. — (90) L. Ruzicka et M. Brenner, *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1325. — (91) L. Ruzicka, M. Brenner et E. Rey, *Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**.

Composés auxquels les références se rapportent

Acides et leurs dérivés : 9, 10, 11, 16, 41, 75, 76.
Alcools : 4, 5, 11, 16, 17, 36.
Aldéhydes : 1, 38, 63, 69.
Carbures aromatiques et leurs dérivés : 3, 4, 7, 9, 11, 12, 30, 32, 72, 73, 82.
Carbures non saturés cycliques : 4, 6, 13, 14, 15, 24, 25, 26, 27, 34, 55, 68, 70, 71, 74, 79.
Carbures éthyléniques : 2, 5, 6, 9, 35, 77.
Carbures acétyléniques : 2, 8, 9.
Cétones acycliques : 1, 18, 22, 23, 37, 39, 40, 50, 52, 53, 65.
Cétones cycliques : 1, 4, 18, 19, 20, 21, 37, 43, 51, 54, 57, 62, 67, 78, 86, 87.
Composés azotés : 11, 28.
Composés organo-métalliques : 33.
Composés hétérocycliques : 29, 30, 31, 32, 42, 43, 56, 64, 81.
Stérols et leurs dérivés : 44 à 49, 61, 80, 85, 88 à 91.
Triterpènes et leurs dérivés : 58, 59, 60, 66, 83, 84.

N. B. — Cette bibliographie présente sans doute quelques lacunes, en raison notamment de l'impossibilité de consulter actuellement certains périodiques. L'auteur serait reconnaissant aux chercheurs, dont les travaux y auraient été omis, de bien vouloir les lui signaler pour lui permettre de compléter, par un addenda, la liste des références.

LE PROBLÈME DES RAPPORTS CONSTITUTION-ACTIVITÉ VITAMINIQUE ET LES NOTIONS D'ISOMORPHISME ET D'ISOSTÉRIE

EXPOSÉ D'ACTUALITÉ

fait devant la Société Chimique de France, le 24 Novembre 1944,

Par P. MEUNIER

I. — *Introduction.*

« Pourquoi, disait un jour un détracteur de Pasteur, faire tant de bruit pour de petites facettes à peine visibles à la loupe? Qu'elles existent ou n'existent pas, qu'elles soient tournées à droite ou à gauche, que m'importe? »

Ce à quoi Joseph Bertrand répondait : « Les microbes sont plus curieux que vous. La position des facettes ne les laisse pas indifférents; ils respectent ou détruisent les cristaux qui les portent, suivant les résultats de l'analyse qu'ils en font, tout aussi bien que M. Pasteur fier de s'accorder avec eux. »

Nous verrons dans cet exposé que les microbes sont intéressés également par d'autres considérations cristallographiques, et que pas plus que l'*énantiomorphie*, l'*isomorphisme* et l'*isostérie* ne les laissent indifférents. Car le terme de vitamine est pris ici dans son sens le plus large, applicable non seulement aux espèces animales, mais encore à toutes les bactéries incapables d'en faire la synthèse. Rappelons d'ailleurs qu'il s'agit des mêmes substances chimiques.

Il apparaît, au premier examen, que le problème des rapports activité constitution doive revêtir un aspect particulièrement complexe dans le cas des vitamines. Devant leurs structures chimiques si diverses, tout à fait imprévisibles d'ailleurs, d'innombrables altérations des édifices moléculaires se présentent à l'esprit. On peut modifier les groupes fonctionnels, les radicaux de multiples façons. Mais si nous voulons mettre un peu d'ordre dans ces recherches et déterminer dans quelles limites les changements de structure depuis les plus simples jusqu'aux plus profonds retentissent sur l'activité vitaminique, nous sommes amenés tout naturellement à envisager l'isomorphisme. C'est ce que nous montrerons tout d'abord.

II. — *Remplacement d'un atome par un isotope.*

Bien qu'il s'agisse là d'un procédé déjà très exploité en biochimie, pour suivre le sort de divers composés « marqués » dans l'organisme (composés à deutérium, à phosphore radioactif, etc.), il ne semble pas, à ma connaissance du moins, qu'une telle méthode ait été appliquée à l'étude des vitamines. Il s'agit là, en tout cas, d'une sorte de cas limite, qui très probablement ne modifierait en rien l'activité physiologique des vitamines. C'est au moins ce que l'on a toujours admis implicitement dans les études sur le métabolisme à l'aide de corps marqués.

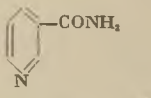
III. — *Addition ou enlèvement d'hydrogène.*

L'addition ou l'enlèvement d'hydrogène entraîne un remaniement moléculaire qui n'est autre qu'une réduction ou une oxydation. Nous n'insisterons pas sur cette transformation dont les conséquences physiologiques sont en général aisément prévisibles : si le phénomène est réversible, l'activité est conservée (cas de l'acide ascorbique et de l'acide déhydroascorbique, tous deux également antiscorbutiques); si le phénomène est irréversible, l'activité disparaît (cas de perhydrovitamine A par exemple, où toutes les doubles liaisons sont saturées par des H).

IV. — *Passage à un homologue. Influence du radical méthyle.*

Après l'atome d'hydrogène, le radical méthyle ou le chaînon méthylène représente le groupement le plus léger auquel on puisse s'adresser pour modifier la structure d'un composé organique quelconque.

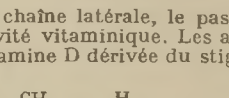
Mais les conséquences physiologiques d'une si simple altération apparente peuvent être considérables. Ainsi l'amide nicotinique, vitamine antipellagreuse, perd son activité par addition d'un méthyle en 2. (Dornow, 1).



Amide de l'acide β-pyridine-carbonique

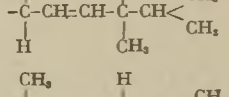
Même relatif à une simple chaîne latérale, le passage à l'homologue supérieur peut abaisser beaucoup l'activité vitaminique. Les activités comparées antirachitiques du calciférol et de la vitamine D dérivée du stigmastérol en témoignent (2) :

Chaîne latérale du calciférol



Vitamine très active

Chaîne latérale du stigmastérol



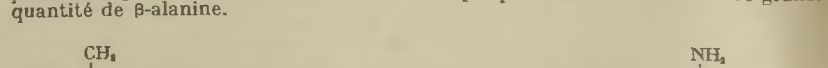
Peu active

De même, le passage de la 2-méthyl-naphtoquinone à la 2-éthyl-naphtoquinone correspond à un abaissement de 1 à 1/500 de l'activité vitaminique K (3).

Par contre, si l'on ajoute un méthyle à l'aneurine (vitamine B_1), on accroît légèrement l'action antinévritique (4).

Ce qui prouve d'ailleurs que la vitamine naturelle ne correspond pas nécessairement à la disposition structurale la plus active. La vitamine K en fournit un autre exemple (voir plus bas).

En somme, on ne peut énoncer de règle générale sur le sens de la modification de l'activité vitaminique par addition d'un seul méthyle. Mais voici plus surprenant encore. Prenons la β-alanine, acide aminé constituant de l'acide pantothénique lui-même facteur de croissance (c'est-à-dire vitamine) pour la levure. Si, au lieu de ce corps, on ajoute au milieu de culture synthétique de l'acide β-aminobutyrique, on inhibe la croissance de la levure (5). Celle-ci ne peut plus synthétiser son acide pantothénique, qui pourra ne se former alors que par addition ultérieure de grande quantité de β-alanine.



Ac. pantothénique — β-alanine — Ac. β-amino-butyrique

Il ne s'agit plus là, comme on le voit, d'un abaissement d'activité ou même de sa disparition complète par addition d'un méthyle mais d'un véritable renversement de l'action vitaminique, puisque son effet essentiel est d'augmenter considérablement les exigences d'un organisme en la vitamine correspondante. On a affaire en somme à deux composés qui forment un véritable *couple antagoniste* au point de vue physiologique. et qui sont chimiquement très voisins. C'est ici qu'il faut s'arrêter un instant.

Sans doute, leur ressemblance chimique est évidente, puisque ces deux composés ne diffèrent que par un méthyle, que leurs groupements fonctionnels sont par ailleurs inaltérés. Mais ils n'ont plus le même encombrement spatial ni la même forme moléculaire, car en introduisant un méthyle dans la molécule primitive, nous avons au moins augmenté une de ses dimensions, CH_3 ayant un rayon de 2,0 Å (6). Certes, pour un gros édifice comme celui d'un stérol ou de l'aneurine (vitamine B_1), la forme générale de l'ensemble sera peu affectée; mais il n'en sera évidemment plus de même pour une petite molécule telle que la β-alanine. Alors, si nous voulons, comme il est naturel dans une première série d'expériences, éviter de trop grandes déformations moléculaires, conserver une certaine *ressemblance de forme* avec la vitamine naturelle, où devons-nous nous arrêter dans la voie des altérations de structure? Quelles seront les transformations, substitutions chimiques permises? Toute réponse sera forcément arbitraire, si nous ne définissons pas la ressemblance elle-même; nous devrons nous contenter de présomptions vagues et incertaines, si nous ne cherchons pas un critère précis pour comparer les formes et les dimensions moléculaires. Or, nous trouverons un tel critère dans l'*isomorphisme*, notion d'origine cristallographique.

V. — *L'isomorphisme des composés organiques.*

Parmi tous les composés organiques qui sont au moins miscibles à l'état liquide ou en fusion, il y en a très peu qui soient miscibles à l'état solide, c'est-à-dire susceptibles de fournir des cristaux mixtes. Cela implique une certaine analogie de forme et des dimensions voisines entre les molécules. Et même la syncristallisation de 2 substances A et B n'apparaît le plus souvent qu'entre certaines limites de composition du mélange A/B (miscibilité restreinte ou imparfaite). Lorsque cette miscibilité à l'état solide existe pour toutes proportions du mélange, nous avons affaire à l'isomorphisme (miscibilité parfaite). Il s'agit bien là d'une notion expérimentale. Pratiquement la miscibilité à l'état solide et l'isomorphisme seront décelés par le tracé des diagrammes d'analyse thermique de leurs mélanges. La méthode consiste essentiellement à construire les courbes des points de fusion commençante et des points de solidification commençante en fonction de la composition du mélange A-B. (Voir Duhem, *loc. cit.*)

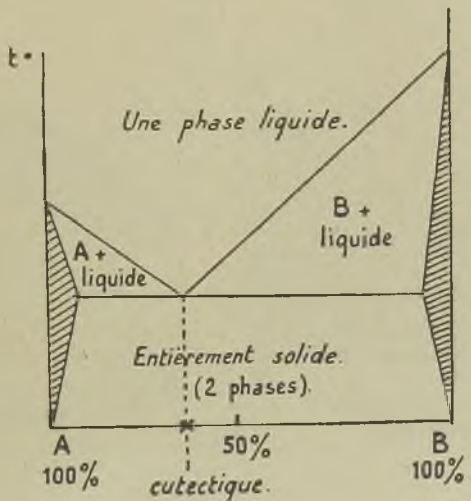
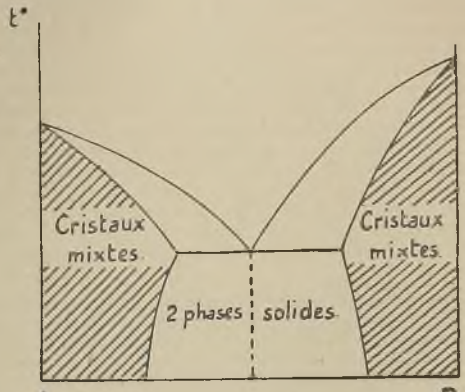


Fig. 1

Dans le cas le plus général, on obtient un diagramme à eutectique du type de la figure 1 par exemple. Le domaine des cristaux mixtes est pratiquement négligeable (zone hachurée sur les bords). Dans le cas de miscibilité restreinte, il s'étendra par exemple comme sur la figure 2, tandis que le domaine des 2 phases solides se resserrera. Ce dernier disparaîtra enfin complètement dans le cas de l'isomorphisme

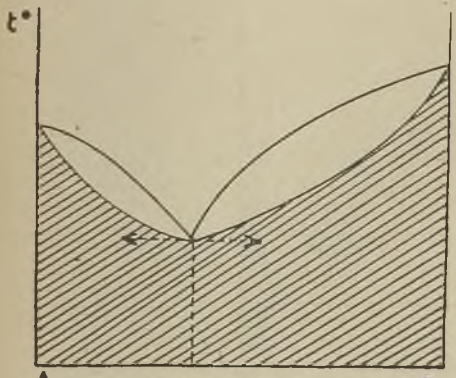
pur (fig. 3), où l'état solide ne comporte plus pratiquement que des mélanges à une seule phase. On a décrit diverses techniques pour la détermination de ces diagrammes. Au laboratoire, nous utilisons celle de Rheinboldt et Kirschein (7).

Nous allons donc prendre comme fil conducteur l'*isomorphisme* et rechercher ce que devient l'activité vitaminique lorsque l'on fait subir aux composés naturels des changements compatibles avec la syncristallisation en toutes proportions.

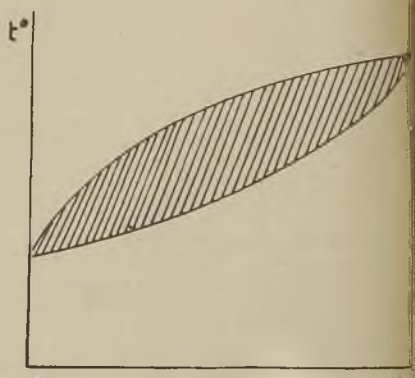


miscibilité restreinte.

Fig. 2



miscibilité complète.
Isomorphisme.

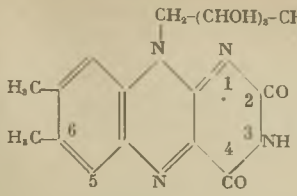


Isomorphisme.

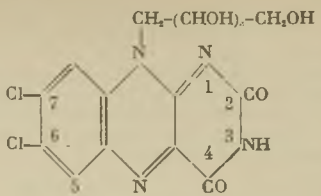
Fig. 3

VI. — *Substitution de groupes conservant l'isomorphisme.*

A la suite des observations de Grimm (voir à ce sujet l'exposé général de Lettré, *loc. cit.*), on sait que la substitution d'un chlore à un groupe méthyle conserve en général l'isomorphisme de la molécule. Si nous réalisons avec R. Kuhn une telle transformation sur les 2 groupes méthyles de la lactoflavine, nous aboutissons à un corps capable de s'opposer à l'action de la lactoflavine elle-même sur la croissance d'un bacille lactique de *steptobacterium plantarum* (9) :



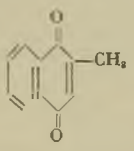
Lactoflavine



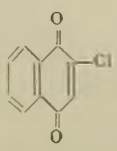
Dichloroflavine (6.7)

Il s'agit bien là d'un nouvel exemple d'*antagonisme :* la croissance de *s. plantarum* empêchée par 10^{-4} de dichloroflavine est rétablie par 10^{-8} de lactoflavine dans un milieu synthétique.

Dans notre laboratoire, Mlle Vinet a tenté la même expérience à partir de la méthyle-naphtoquinone, et de la chloronaphtoquinone, dont elle a d'abord vérifié l'isomorphisme (8) :



Méthyl-2-naphtoquinone



Chloro-2-naphtoquinone

On sait que le premier de ces composés peut être considéré comme un facteur de croissance pour le Bacille de Jones (10) et pour le Bactérium Coli (11). Mlle Vinet a même pu retrouver une légère action favorable pour l'Aspergillus Niger à partir de 10^{-6}. Mais ce même corps est un *bactériostatique* à des concentrations légèrement supérieures : à partir de 10^{-7} pour l'Aspergillus Niger et 2×10^{-5} pour le Bacterium Coli, l'effet inhibiteur est déjà sensible. Si nous passons à la chloro-naphtoquinone, l'effet inhibiteur est beaucoup plus intenee. Nous pouvons diviser cette concentration limite par 5. Mais là, on n'a pu mettre en évidence un *antagonisme* entre ces deux composés, sans doute à cause de l'effet rapidement inhibiteur de la 2-méthyl-naphtoquinone elle-même. On trouve un parallélisme assez remarquable de cette action comparée de la méthyl et de la chloro-naphtoquinone lorsque l'on s'adresse au phénomène de la coagulation. La méthyl-naphtoquinone est la plus active des vitamines K, c'est-à-dire des vitamines antihémorragiques. Si l'on fait ingérer à un lapin de 2 kg, 50 mg de chloro-naphtoquinone, on obtient déjà un ralentissement très net de la coagulation. Mais cet effet peut être obtenu avec des doses légèrement plus fortes (100 mg) de 2 méthyl-naphtoquinone *per os* (Voir *Bull. Soc. ch. biol.* sous presse, 1945).

Cet exemple est propre à nous faire sentir la parenté qu'il y a entre un facteur de croissance ou une vitamine et un inhibiteur ou une « antivitamine » : le renversement de l'action peut être obtenu, soit par un excès de vitamine elle-même, soit à une concentration plus faible par certains corps chimiquement très voisins. La seule différence est que ce second corps est incapable de remplacer le premier dans son action vitaminique proprement dite : ainsi chez le Poulet carencé en vitamine K, la chloronaphtoquinone est incapable de raccourcir le temps de coagulation, même à doses élevées (10 mg) (la méthyl-naphtoquinone agissant à partir de 0,001 mg (*).

On peut reprendre ici une vieille image due à H. Fisher et comparer la vitamine ou le facteur de croissance à une bonne clé qui ouvre une serrure, tandis que l'anti-vitamine ou l'agent bactériostatique ne l'ouvre pas; c'est seulement une *mauvaise clé* qui entre bien dans la serrure, dont elle *bloque le mécanisme* sans pouvoir l'ouvrir Mais la bonne clé peut encore *chasser la mauvaise.* On se représente ainsi qu'une certaine analogie de forme soit nécessaire entre deux corps antagonistes. Nous venons de voir que cette conformité des structures peut être exactement représentée par l'isomorphisme.

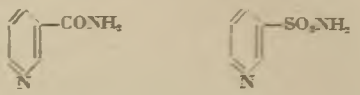
On peut également retrouver l'isomorphisme en examinant l'exemple désormais classique de l'antagonisme sulfanilamide-acide *p*-aminobenzoïque (vitamine H') découvert par Woods (12) et Fildes (13). Dans ce cas, l'anti-vitamine fut connue avant le facteur de croissance qu'elle inhibe. (Tréfouel et Mme, Nitti et Bovet, 1935.) (14).

(*) Il y a même des cas où cette différence peut manquer; plus bas on verra l'acide pyridine-sulfonique agir tantôt comme antagoniste, tantôt en synergie avec l'amide nicotonique. (Erlenmeyer et collaborateurs, *Helv.*, 1942, **25**, 1066.)

La sulfanilamide et l'acide *p*-amino-benzoïque ne sont pas isomorphes, mais, comme R. Kuhn l'a montré (voir R. Kuhn, conférence 1942) leurs éthylates-méta-acétylés le sont.

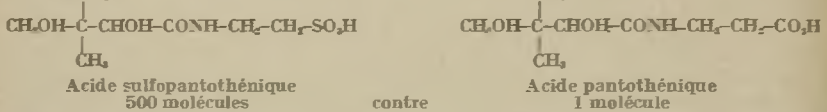
Comme précédemment, on constate que la vitamine H' elle-même à doses suffisantes (1 0/0) est bactériostatique (voir Auhagen) (15).

Sur ce même modèle d'antagonisme, on a cherché à en constituer d'autres. C'est ainsi que, pour l'opposer à l'amide nicotinique (vitamine P.P.), on a préparé la pyridine-3-sulfonamide :



Lwoff et ses collaborateurs (16) n'ont pu mettre en évidence l'antagonisme de ces deux corps sur la croissance bactérienne du Proteus ni de B. Coli, trouvé cependant par Mc Ilwain (17) dans le cas de B. Coli. Cet antagonisme est donc assez restreint comme il ressort des nouvelles expériences d'Erlenmeyer, Bloch et Kiefer (25), qui l'ont constaté avec Staphylococcus Aureus. Chez ce dernier, d'ailleurs, seul l'amide est bactériostatique et non l'acide sulfonique lui-même.

D'autre part, R. Kuhn, Wieland et Möller (19) ont préparé l'acide sulfo-pantothénique qui s'est comporté comme un antagonisme de l'acide pantothénique vis-à-vis de *Strept. plantarum*.



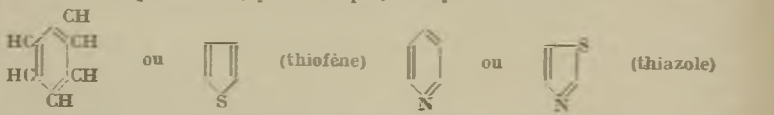
Acide sulfopantothénique 500 molécules contre Acide pantothénique 1 molécule

Aucune action inhibitrice de l'acide sulfo-pantothénique n'a pu, par contre, être mise en évidence encore sur le Rat pour lequel l'acide pantothénique est une vitamine.

Nous allons envisager dans le cadre de l'isomorphisme la substitution de cycles entiers dans des molécules actives.

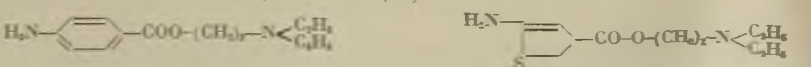
VII. — *Substitution de cycles entiers « aromatiques » - Isostérie.*

On a tendance aujourd'hui à réserver le nom d'*isostérie* à l'équivalence des propriétés physico-chimiques de composés comprenant l'un ou l'autre des cycles à *caractère aromatique*. Citons, par exemple, les cycles suivants :

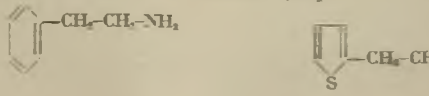


Dans ces exemples, on passe d'un cycle hexagonal à l'« isostère » pentagonal en remplaçant un –CH = CH– par *S*. On admet aujourd'hui avec Hückel que tous ces cycles renferment 6 électrons de la seconde espèce en cycle fermé. (Soit 3 doubles liaisons, soit 2 doubles liaisons et un doublet disponible sur l'hétéroatome ici le soufre.) Tous ces cycles sont plans. Leurs dérivés correspondants sont presque toujours *isomorphes*.

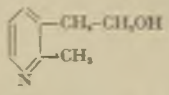
Or, cette équivalence des propriétés physico-chimiques de composés bâtis sur l'un ou l'autre de ces cycles aromatiques a déjà été étendue à leurs propriétés physiologiques. La pharmacologie en fournit déjà de nombreux exemples. Citons, par exemple, la novocaïne et son isostère thiofénique, qui ont le même degré d'activité comme anesthésiques locaux (20) :



De même, Barger et Lasson (21) ont montré que la phényléthylamine et la thio-phényléthylamine possèdent des propriétés sympathomimétiques très voisines.

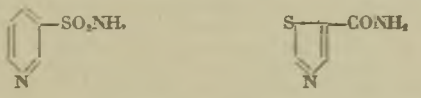


La première recherche de vitamines « isostères » paraît due à Schmelkes (22) en 1939, qui prépare une vitamine B_1 encore active en remplaçant le noyau thiazole par un noyau pyridinique portant les mêmes substitutions :

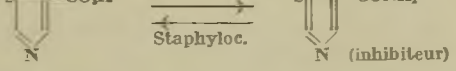


Dans ce même travail, l'acide thiazole-5-carbonique et son amide étaient déjà mentionnés comme isostères de l'acide et de l'amide nicotinique respectivement (vitamines P.P.). L'isostère thiofénique a environ 1/10.000 de l'activité anti-pellagreuse de l'amide nicotinique sur le Chien carencé (Elvehjem) (23). Mais il faut s'arrêter un instant aux effets extrêmement curieux de cet « isostère » de l'amide nicotinique sur la croissance de bactéries diverses. Notons d'abord que ces deux isostères ne sont pas des isomorphes au sens strict, comme l'analyse thermique l'a révélé à Erlenmeyer, Schmid et Kleber (24).

Sur *Staphyl. aureus*, le dérivé thiophénique est non seulement incapable de remplacer l'amide nicotinique, mais encore présente une action antagoniste vis-à-vis de celle-ci. On voit donc là apparaître un renversement d'action d'un isostère à l'autre, comme avec le passage d'un dérivé méthylé à un dérivé chloré isomorphe (lactoflavine et chloroflavine). Mais, par contre, chez *Proteus vulgaris*, l'amide thiophénique est capable de neutraliser l'effet bactériostatique du dérivé sulfonique déjà signalé, l'amide de l'acide pyridine-3-sulfonique :



Cette remarque a conduit Erlenmeyer et ses collaborateurs (25) à préparer l'acide *thiazole-5-sulfonique* qui offre relativement au précédent un nouveau renversement d'action sur la croissance de Staphyl. aureus et devenir de ce fait un véritable facteur de croissance. Il peut, en effet, remplacer l'amide nicotinique.

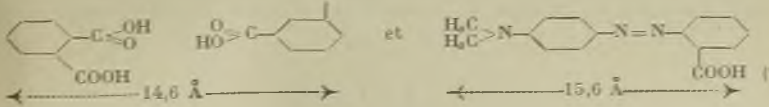


(f. de croissance)

Dans tous les exemples précédents, on voit que c'est l'*ensemble de la molécule* avec sa forme et ses dimensions, qui compte au point de vue physiologique plutôt que la nature même des atomes constitutifs. Mais il nous faut envisager maintenant des cas où seule, une *partie* de la molécule demeure *intacte* ou *seulement isomorphe* avec le composé primitif.

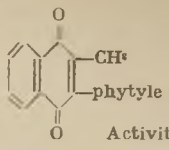
VIII. — *Autres modifications ne laissant intacte qu'une partie de la molécule.*

On a décrit des phénomènes de syncristallisation entre des substances dont la parenté chimique est peu évidente, mais où cependant une partie des molécules est commune, par exemple, acide phtalique et rouge de méthyle.

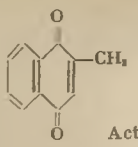


Il en est de même de la spécificité physiologique qui peut s'accommoder de changements en apparence tout à fait quelconque à condition qu'ils laissent cependant intacte une certaine partie de la molécule. C'est, par exemple, le cas de la vitamine K_1 naturelle, dont la grande chaîne phytyle en 3 s'est révélée non seulement inutile mais même légèrement nuisible à l'activité.

(*) L'association de 2 molécules d'acide phtalique a des dimensions très voisines de celle du rouge de méthyle. (Neuhaus, *Zeit. Krist.*, 1941, **103**, 297.)



Activité : 1



Activité : 3 à 4

Prenons garde d'ailleurs de ne pas généraliser un tel fait, car la grande chaîne phytyle du tocophérole est au contraire tout à fait indispensable à l'activité vitaminique E.

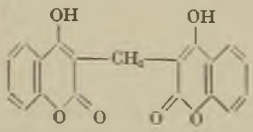
Si l'on se tourne maintenant vers le groupe des inhibiteurs de la croissance bactérienne et singulièrement des anti-vitamines H′ c'est-à-dire des antagonistes de l'acide paramino-benzoïque dont le nombre et la variété sont considérables, on concluera à une spécificité physiologique beaucoup moins étroite. Le tableau suivant où sont classés sous trois rubriques les anti-vitamines H′ en témoigne; on y reconnaîtra les principaux médicaments sulfamidés actuels. (Voir tableau page suivante).

Au simple examen de ce tableau, on voit qu'il ne saurait plus être question d'*isomorphisme*, entre vitamine et antivitamine, loin de là. Cependant, la partie commune des sulfones mixtes par exemple, et de l'acide *p*-amino-benzoïque saute encore aux yeux. Ce qui est encore plus curieux, c'est de voir certains corps comme la sulfa-pyridine présenter une sorte de double antagonisme, l'un vis-à-vis de l'acide *p*-amino-benzoïque, l'autre vis-à-vis de l'amide nicotinique. West a pu montrer en effet (28) que la sulfa-pyridine pouvait s'opposer chez le Chien pellagreux à sa guérison par la vitamine PP. Voilà donc un corps dont les propriétés physiologiques peuvent s'interpréter par sa double face chimique, qui en fait à la fois une antivitamine H′ et une antivitamine PP. Cela peut nous inciter à envisager une hypothèse relativement à l'activité remarquable de diverses molécules doubles, symétriques, comme la diphényl-sulfone, par exemple, la plus active de toutes les antivitamines H′ (29).

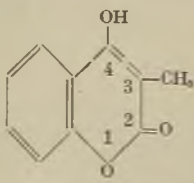
Peut-être l'activité privilégiée de la molécule double réside-t-elle avant tout dans la probabilité accrue qu'elle possède de pénétrer « dans la serrure » par l'une ou l'autre de ses faces identiques?

IX. — *Les antivitamines K, molécules doubles.*

En tout cas, la considération des molécules doubles nous a conduits avec Ch. Mentzer, à de curieuses constatations à propos de ce que nous avons appelé les antivitamines K. On sait que le poison du « mélilot gâté » responsable de la maladie hémorragique contractée par les animaux (Lapins en particulier) qui ingèrent ce fourrage est une molécule symétrique dérivée de la coumarine, la méthylène-bis-oxycoumarine (30).



L'action de cette substance est exactement opposée à celle des vitamines K : elle abaisse, par ingestion, la teneur en prothrombine du sang circulant. Nous avons reconnu au laboratoire que cette action pouvait être partiellement inhibée par des doses suffisantes de vitamine K ou même par la méthyl-3-oxy-4-coumarine (31) :



Malheureusement, nous n'avons pu encore vérifier si ce dernier produit possédait vis-à-vis du Poulet carencé une certaine activité vitaminique K. En tout cas, frappés par le véritable renversement d'activité que provoque ici le doublement

Tableau des principales anti-vitamines H'

Vitamine H'

Activité désignée par nombre de molécules d'antivitamine bloquant 1 molécule de vitamine H' (50 0/0 d'inhibition sur la croissance du *Strepto plantarum*. Chiffres de R. Kuhn et coll,. 26-27).

Dérivés *p*-amino sulfurés

Ac. sulfonique (5.000)

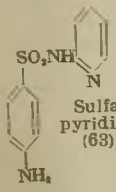
Sulfonamide (150)

Dérivés *p*-amino carbonylés

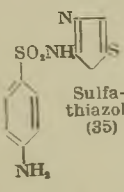
(12.700)

Dérivés *p*-nitro

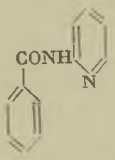
(2.900)



Sulfapyridine (63)



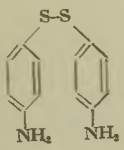
Sulfathiazole (35)



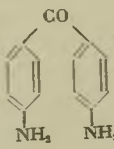
Carbopyridine (48.000)

Molécules symétriques

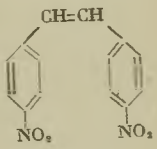
Activité croissante

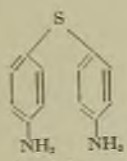


Disulfure

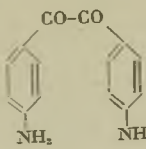


(1.600)

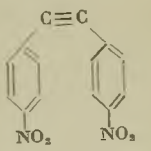




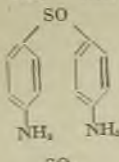
Sulfure



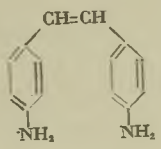
(60)



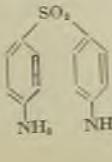
Très peu active



Sulfoxyde

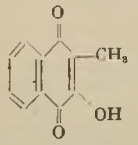


Inactif

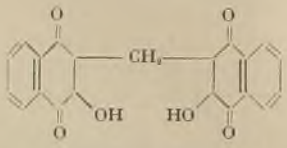


Sulfone (28)

de la molécule, nous avons cherché à généraliser ce fait; nous nous sommes adressés au phtiocol, première vitamine K connue, la méthyle-2-oxy-3-naphtoquinone-1.4 (3) et en préparant la méthylène-bis-oxy-3-naphtoquinone, nous avons retrouvé un produit abaissant la prothrombine, c'est-à-dire une antivitamine K (32) :



Vitamine K



Anti-vitamine K

C'est là le premier exemple d'un couple antagoniste vitamine-antivitamine auquel des animaux supérieurs (*) sont sensibles.

Il est curieux de constater que dans des domaines si différents, celui de la croissance microbienne, et celui de la coagulation sanguine, une transformation chimique du même type, le doublement moléculaire, aboutit à un même renversement des actions physiologiques.

IX. — *Conclusions.*

Nous voici au terme d'un exposé forcément incomplet dont le but essentiel était de mettre un peu d'ordre dans le vaste problème des rapports activité vitaminique et constitution chimique. Nous nous sommes astreints à n'envisager que les modifications de structure qui respectaient d'aussi près que possible l'isomorphisme, c'est-à-dire en fait l'encombrement et la forme générale de la molécule. Nous avons vu comment cette notion d'origine physique très précise s'est révélée tantôt un principe de classification, qui a permis de comprendre dans un même groupe la *p*-amino-phénylsulfamide et l'acide *p*-aminobenzoïque, tantôt une hypothèse de travail, qui a suggéré par exemple à R. Kuhn l'essai de la dichloroflavine, isomorphe de la vitamine B_2. Avec l'isomorphisme nous voyons ainsi se concrétiser les liens qui unissent la chimiothérapie à la biochimie des vitamines, nous comprenons mieux l'appui mutuel que ces deux sciences encore jeunes peuvent se prêter. Nous voyons comment orienter la recherche chimique de nouveaux agents antibactériens. Il nous faudra modeler en quelque sorte sur les vitamines naturelles des composés divers, parmi lesquels se trouveront sans doute un jour d'interessants médicaments.

Mais du point de vue biochimique pur, il n'y a pas moins de profit à prendre en considération l'isomorphisme et ses conséquences physiologiques. On sait que l'emploi des inhibiteurs des diastases a fait faire un grand pas à la connaissance des systèmes enzymatiques. (Voir McIlwain, 1943, *loc. cit.*) La possession des « antivitamines » accroîtra encore le progrès dans ce sens. Déjà les sulfamidés ont permis d'entrevoir le rôle de l'acide *p*-amino-benzoïque dans la respiration bactérienne. (Voir Nitti, loc. cit.) Quant au fait que deux corps de formes et de dimensions très voisines puissent être doués d'une action physiologique opposée et se comporter en véritables antagonistes, il dépasse singulièrement le domaine des vitamines; dans les phénomènes diastasiques, il n'est pas nouveau (33). Il s'agit là d'une concurrence entre deux corps « adaptés » au même réactif. Mais une fois engagé dans le cycle des réactions vitales, l'un d'eux, l'antivitamine est incapable d'en assurer le déroulement normal. C'est que toujours en biologie les réactions sont enchaînées les unes aux autres. Et ce sont bien des réactions enzymatiques auxquelles on a affaire ici. Nous savons bien aujourd'hui que les vitamines sont pour la plupart des constituants des systèmes diastasiques : la vitamine PP est un constituant de la co-zymase, la vitamine B_1 de la cocarboxylase, la vitamine B_2 du ferment jaune respiratoire. Que ces processus enzymatiques comprennent eux-mêmes plusieurs stades, c'est bien ce que vient confirmer l'existence des antivitamines, capables sans doute de fixer le substrat, mais en tout cas incapables de le « métaboliser » jusqu'à son terme normal, jusqu'à l'état où doit le prendre un autre système diastasique. Les exemples précédents montrent que la forme générale et les dimensions moléculaires jouent un rôle essentiel dans le premier stade de la réaction diastasique, la fixation du substrat très probablement. Même si nous avons dû

(*) En cours de rédaction, j'ai connaissance d'un travail de Woolley et Krampitz (*Journ. exp. Medi.*, 1943, **78**, 333, analysé au *Journ. Am. med. Assos.*, 1944, **124**, 1137), et où l'acide gluco-ascorbique est décrit comme producteur de scorbut chez le Rat et la Souris. C'est là un nouvel exemple d'action vitaminique inversée chez des animaux supérieurs par un faible changement de constitution chimique. L'acide gluco-ascorbique ne diffère de la vitamine C que par l'adjonction d'un chaînon –CHOH.

sortir du cadre strict de l'isomorphisme, avec les antivitamines H' si diverses nous n'avons eu aucune peine à reconnaître la partie commune seulement isomorphe de la vitamine H' et de ses inhibiteurs. Reprenant l'image si commode de la clé, nous dirions que dans une clé, il n'y a qu'une partie essentielle, c'est celle qui pénètre dans la serrure.

Mais de toute évidence, nous ne pouvons nous contenter de considérations spatiales pour interpréter les variations d'activité en fonction de la constitution chimique. Il faudra bien pouvoir rendre compte de la différence entre une vitamine et une antivitamine correspondante. Sans doute, la substitution d'un chlore à un méthyle (cf vitamine B_2) a chimiquement des conséquences évidentes. Le cas de la molécule double est également très suggestif. Mais déjà la substitution d'un SO_3H à un radical COOH, également acide, est plus difficile à interpréter. Quant au groupe de l'amide nicotinique, il nous a fourni des exemples remarquables, dans lesquels nous n'apercevons aucune prévision raisonnable touchant le sens même de l'activité de tel ou tel *isostère* de la vitamine naturelle.

Cela pourrait paraître un peu humiliant pour les biochimistes. Mais cette position n'est que provisoire. En attendant, pour se consoler, on serait tenté d'invoquer à nouveau les microbes eux-mêmes, comme J. Bertrand lorsqu'il défendait Pasteur et de dire que ceux-ci aussi s'y trompent. C'est même grâce à cela que nous sommes parfois vainqueurs dans la lutte entreprise contre eux.

1° *Ouvrages et exposés généraux* (ordre alphabétique).

P. Casparis, Les anti-vitamines comme médicaments. *Zeit. f. Vitaminnfor.*, 1942, **12**, 362. — P. Duhem. Thermodynamique et chimie. 1 vol., Paris. — K. Jensen et K. Schmith. Rapports entre constitution chimique et activité bactériostatique des sulfonamides. *Zeit. f. Immun. Forsch.*, 1942, **102**, 261-299. — R. Kuhn. Vitamines et médicaments. *Die Chemie*, 1942, p. 1 à 20. — Lettre. Isomorphie, racémie partielle et spécificité physiologique. *Ergeb. d. Enzymfor.*, 1943, **9**, 1-13. — Mac Ilwain H. Biochemistry and chemotherapy. *Nature* (Londres), 1943, **151**, 270-273. — Ch. Mentzer. L'évolution actuelle de la biochimie et ses conséquences thérapeutiques. *Rev. Scientif.*, 1943, p. 461-465. — F. Nitti. Sulfamides et anti-sulfamides. *Bull. Soc. Philomath.*, 1942, **124**, 124 à 144. — Wagner-Jauregg. Les nouvelles conceptions de la biochimie et les problèmes de la chimiothérapie. *Naturwis*, 1943, **31**, 344.

2° *Travaux originaux* (par ordre de citation).

(1) Dornow, *Ber.*, 1940, **73**, 78. — (2) Lettre et Inhoffen, *Sterine, Gallensaüre u. Verwandte Naturstoffe*, 1 vol., Stuttgart. 1936. — (3) L. Fieser, M. Tishler et W. L. Sampson, *Journ. biol. Chem.*, 1941, **137**, 659-692. — (4) F. Schultz, *Zeit. Physio. Chem.*, 1940, **265**, 113. — (5) Nielsen, *Naturwis*, 1943, **31**, 146 et 235. — (6) Pauling, *Forts. der chem. organ. Naturstoffe* (Vienne), 1939. **111**, 203-235. — (7) Rheinboldt et Kircheisen, *J. prakt. Chemie*, 1926, **113**, 199 et 348. — (8) Mlle A. Vinet, *C. R. Soc. biol.*, Fév. 1945, sous presse. — (9) R. Kuhn, Weygant et Moller, *Ber.*, 1943, **76**, 1044. — (10) Woolley et McCarter, *Procee. Soc. exp. Biol. Medi.*, 1940, **45**, 357. — (11) Schmidt et Büsing, *Klin. Wochen.*, 1942, **1**, 411. — (12) Woods, *Brit. Journ. exp. Path.*, 1940 (avril), **21**, 84, aussi McIlwain, *id.*, **21**, 136 (juin 1940). — (13) Woods et Fildès, *Chem. and Indu.*, 1940, p. 133 et *Nature*, 1940, **146**, 838. — (14) Trefouel et Mme, F. Nitti et D. Bovet, *Comp. rend. Soc. Biol.*, 1935, **120**, 756. — (15) E. Auhagen, *Zeit. physiol. Chem.*, 1943, **277**, 197. — (16) Matti, Nitti et collaborateurs, *Ann. Inst. Pasteur*, 1941, p. 118. — (17) McIlwain. *Brit. Journ. exp. Patho.*, 1940, **21**, 136. — (18) H. Erlenmeyer et Wurgler. *Helv. chim. Acta*, 1942. **25**. 249. — (19) R. Kuhn, Wieland et Moller, *Ber.*, 1941, **74**, 1605. — (20) Steinkopf et Ose, *Ann. Chem.*, 1926, **448**, 205. — (21) Barger et Lasson, *Chem. Soc.* (Londres), 1938, p. 2100. — (22) Schmelkes, *Science*, 1939, **90**, 113. — (23) Elvehjem, *Physiol. Rev.*, 1940, **20**, 249. — (24) Erlenmeyer, Schmid et Kleber, *Helv. chim. Acta*, 1942, **25**, 375. — (25) Erlenmeyer, Bloch et Kiefer, *Helv. chim. Acta*, 1942, **25**, 1066. — (26) R. Kuhn, Wendt et Beinert, *Ber.*, 1942, **75**, 713. — (27) R. Kuhn, Moller et Wendt, *Ber.*, 1943, **76**. 405. — (28) R. West, *Proc. Soc. exp. Biol. Medi.*, 1941, **46**, 369. — (29) Fourneau, Tréfouel et Mme, Nitti et Bovet, *Bull. Ac. Méd.*, 1937, **118**, 210 et aussi Buttle, Stephenson, Smith, Dewing et Foster, *The Lancet*, 1937, **232**, 1331. — (30) Stahmann, Huebner et Link, *Journ. biol. Chem.*, 1941, **138**, 513. — (31) P. Meunier et Ch. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1942, **24**, 371. — (32) P. Meunier et Ch. Mentzer, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1943, **25**, 384. — (33) Quastel et Wooldridge, *Bioch. Journ.*, 1928, **22**, 689.

(Laboratoire de Chimie biologique
de la Faculté des Sciences de Paris,
Pr M. Javillier.)

EXTRAITS DES PROCÈS-VERBAUX DES SÉANCES

SÉANCE DU VENDREDI 25 MAI 1945.

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

En ouvrant la séance, M. Henry GAULT, vice-président fait part du décès de notre Président, M. Marc TIFFENEAU, membre de l'Institut.

La *Société chimique de France* vient d'être de nouveau frappée, et combien cruellement en la personne de son Président, le Professeur Marc TIFFENEAU, Officier de la Légion d'Honneur, Professeur honoraire à la Faculté de Médecine, ancien Professeur à la Faculté des Sciences, membre de l'Académie des Sciences et de l'Académie de Médecine.

Il n'est pas un de nous qui n'ait ressenti une peine profonde, en apprenant hier, sa mort et les circonstances tragiques qui l'ont entourée.

Nous étions nombreux, il y a deux semaines, à nous presser autour de lui, le jour où, remettant à G. Dupont l'œuvre d'art que ses amis lui offraient en souvenir de son septennat, il lui adressait en termes délicats et qui venaient du cœur, les remerciements de la Société chimique. Il présidait encore il y a 15 jours, la séance de notre Société. Qui donc, en l'écoutant, eût pu se douter que ses jours étaient comptés et que son sourire, ce sourire amène avec lequel il accueillait tous ses amis, allait si tôt s'éteindre. Comment aurais-je pu moi-même penser que j'aurais aujourd'hui le triste privilège de rappeler, devant vous, brièvement, les principales étapes de sa vie, vie toute de travail et de simplicité, couronnée des succès les plus éclatants et les plus mérités, et aussi les grandes lignes de son œuvre scientifique.

M. TIFFENEAU était né à Mouy (Oise), en 1873. Après ses études secondaires à Beauvais, il entre à l'École supérieure de Pharmacie de Paris et devient, en 1895, préparateur des Travaux pratiques de chimie.

Licencié ès-sciences physiques, il obtient successivement en 1899, le diplôme de pharmacien; en 1907, le grade de docteur ès-sciences physiques; en 1910, le diplôme de docteur en médecine. Agrégé de pharmacodynamie la même année, il est aussi pharmacien en chef de l'hôpital Boucicaut puis de l'Hôtel-Dieu.

Il est appelé en 1924 à la chaire de chimie du P. C. N. et revient définitivement en 1926, comme professeur de pharmacologie, à la Faculté de Médecine, dont il est élu doyen en 1937.

Lauréat à deux reprises de l'Académie des Sciences, lauréat de la Faculté de Médecine, il entre à l'Académie de Médecine en 1927 et à l'Académie des Sciences en 1939.

La part active qu'il prenait à la vie scientifique de notre Société lui valut d'être appelé à notre Conseil dès 1913.

Secrétaire-adjoint en 1920, il devint Vice-Président en 1938 et fut élu à l'unanimité il y a trois mois, à la présidence de notre Société, présidence qu'il avait commencé d'exercer avec tant d'autorité et d'urbanité.

Ses travaux scientifiques se sont étendus à des domaines très divers.

Travaux de chimie organique pure et je veux rappeler ici avant tout ses études devenues classiques sur les phénomènes de transposition moléculaire auxquels son nom demeure attaché, sur la stéréochimie, la synthèse asymétrique, les dérivés organo-magnésiens, les halohydrures, les époxydes.

Travaux d'histoire de la chimie, et qui ne se souvient de la publication qu'il a faite de la correspondance de Gerhardt?

Travaux de pharmacodynamie relatifs, entre autres, aux relations entre la constitution chimique et l'activité pharmacodynamique.

Travaux enfin d'ordre biochimique et pathologique qui ont trait plus spécialement aux toxines microbiennes.

L'œuvre de M. Tiffeneau est considérable et variée. Marquée de toutes ses qualités innées : la clarté, la sincérité et le jugement critique, elle a attiré autour de lui de nombreux disciples dont plusieurs sont, à leur tour, devenus des maîtres.

Pour mener cette œuvre à bien, il n'a reculé devant aucun effort, devant aucune fatigue et son activité n'a eu d'autres limites, que celles de sa résistance physique.

Affable, bienveillant, secourable à tous, il se dépensait sans compter et n'a-t-il pas payé de sa vie l'immense labeur auquel il s'adonnait sans relâche.

Son érudition profonde, la sûreté de ses méthodes, l'ampleur et l'intérêt des résultats de ses recherches; l'inscrivent au premier rang des savants de notre pays; et ne dois-je pas rappeler aussi, qu'ouvert à toutes les créations de l'esprit, il s'associait avec enthousiasme aux manifestations les plus pures de l'Art.

Au nom de la Société Chimique de France, au nom de tous les amis qu'il comptait j'exprime à Mme Tiffeneau nos sentiments de profonde affliction et de respectueuse sympathie; je l'assure elle et ses fils, que le nom et la noble figure de celui qui fut notre Président, resteront gravés dans notre mémoire et dans nos cœurs.

M. Henry Gault annonce également la mort survenue en Allemagne de notre collègue André Wahl.

Le jour même où la *Société chimique de France* prend le deuil de son Président, nous recevons la confirmation officielle de la mort de notre collègue, le Professeur André Wahl, assassiné au camp d'Auschwitz. Cette fin tragique dans la chambre à gaz nous consterne et nous remplit d'horreur et je ne puis trouver de mots pour qualifier l'abominable forfait et les bourreaux qui n'ont pas craint de l'accomplir.

Leur victime était un homme pondéré, juste et doux. Il a succombé sous le poids de la haine aveugle alors qu'ayant surmonté la terrible crise qui avait failli l'emporter il y a 10 ans, il pouvait espérer poursuivre encore, dans la paix de son laboratoire, une œuvre scientifique riche et féconde.

André Wahl était né à Colmar en 1872.

Il fit toutes ses études à Nancy où sa famille était venue se fixer en 1883. Licencié ès-sciences physiques, diplômé de l'Institut de chimie de Nancy, il fut, après un court séjour dans le laboratoire de A. Haller, engagé comme chimiste de recherches à la Clayton Aniline Co où il travailla sous la direction de Green. Il revint à Nancy en 1900 comme préparateur de chimie tinctoriale et après avoir conquis brillamment son grade de docteur ès-sciences physiques avec un remarquable travail sur la nitration des esters acycliques, travail inspiré par L. Bouveault, il suivit ce dernier à Paris en qualité de préparateur. Il fut promu, en 1905, maître de conférences de chimie appliquée à la Faculté des Sciences de Lille, en 1907, maître de conférences de chimie tinctoriale à la Faculté des Sciences de Nancy, et enfin, en 1910, à cette même Faculté, professeur de chimie appliquée.

En 1913, il est appelé à la Direction du Service des Recherches de la Société des Matières colorantes de Saint-Denis, poste qu'il se verra contraint d'abandonner en 1940, en même temps que les lois raciales l'arrachaient à sa chaire de chimie tinctoriale au Conservatoire des Arts et Métiers, qu'il occupait depuis 1918.

A. Wahl, lauréat de l'Académie des Sciences en 1912 et en 1927, avait été nommé Officier de la Légion d'Honneur en 1934. Il avait été membre du Conseil de notre Société en 1913 et en 1928.

Les travaux de A. Wahl appartiennent surtout au domaine de la chimie organique générale et à celui de la chimie tinctoriale.

Dans le premier groupe, je citerai celles de ses études qui ont trait à l'obtention de dérivés nitrés acycliques, par nitration directe d'esters à fonction éthylénique ou cétoniques, d'esters α.β-dicétoniques et d'α.β-dicétones par sa méthode classique de nitrosation, d'esters β-cétoniques et celles aussi qui portent sur les chlorotoluènes, les chloroxylènes, les arylaminonaphtols et les dérivés naphtoquinoniques.

Dans le deuxième groupe, ses recherches sur les colorants indigoïdes, les colorants du stilbène, du triphénylméthane, sur l'emploi des acides naphtolsulfoniques à la production sur fibres de colorants azoïques, sont bien connus de tous les spécialistes de matières colorantes.

L'ensemble de ces recherches fera l'objet d'une notice qui sera publiée ultérieurement dans le Bulletin de la Société chimique.

A. Wahl, par ses éminentes qualités de chercheur, par la précision et la clarté de son enseignement et de ses exposés scientifiques, était l'un des maîtres écoutés de la chimie tinctoriale. Il s'y adonnait avec ardeur, et loin de limiter son activité aux problèmes industriels, il se passionnait pour les études relatives à la constitution des matières colorantes et à l'interdépendance de la couleur et de la structure atomique des molécules.

Je veux enfin rappeler la participation de A. Wahl à la diffusion de tous les travaux portant sur les matières colorantes et les industries d'application annexes.

Il dirigeait, en effet, depuis 1928, la Revue générale des Matières colorantes, teinture, blanchiment et apprêts, et tous les spécialistes de ces branches industrielles lui sont reconnaissants d'avoir contribué, par son autorité et ses efforts incessants, à maintenir et à développer la vieille revue de Lefèvre.

Au nom de la Société Chimique de France, en mon nom personnel, car j'étais son ami de longue date, je lui rends aujourd'hui le dernier hommage; sa mémoire sera fidèlement conservée parmi nous, j'en donne l'assurance à ses filles et à son fils; puisse le chagrin qui les accable être adouci par le retour au foyer de cette jeune femme, Mme H. Wahl, qui décida volontairement de lier son sort à celui

du malheureux déporté d'Auschwitz et qui, récompensée de son dévouement sublime, du moins a pu, elle, résister à l'effroyable épreuve.

Le Rédacteur en chef du bulletin lit ensuite la notice suivante rédigée par notre collègue M. Rossillon.

Le 11 février 1942, notre collègue Roger Netter mourait au camp de concentration de Compiègne, tristement célèbre « camp de la mort lente ».

Roger Netter était né à Neuilly-sur-Seine en 1904, d'une famille lorraine ayant opté pour la France en 1871.

Il fit ses études au collège Chaptal, puis à l'Ecole de Physique et Chimie de Paris, de 1923 à 1926.

Pendant son service militaire, il entra au laboratoire de Charles Moureu, au Collège de France où il resta jusqu'en 1930 et travailla sous la direction de Charles Dufraisse, sur l'isomérie stéréochimique des α-bromo-β-éthoxybenzalacétophénones, et sur l'addition des amines sur les cétones α.β-éthyléniques halogénées.

En 1930, il quitta le laboratoire du Collège de France et la chimie organique pure.

Le reste de sa trop brève carrière fut entièrement consacré à la chimie biologique, et il partagea son activité entre la recherche scientifique et le travail industriel. Il entra d'abord aux laboratoires Octave Bailly, où il travailla sur l'adrénaline et sur la vitamine D. Avec M. Octave Bailly, il réussit à confirmer la présence de carotène dans les surrénales du Bœuf, en en réalisant effectivement l'extraction et à montrer que ce carotène était riche en carotène β et qu'il était localisé dans la zone corticale des capsules surrénales.

En 1932, il quitta les Laboratoires Octave Bailly et devint le collaborateur de Mme Randoin au laboratoire de physiologie de la nutrition, avec qui il publia en 1933, une revue de remise au point sur la question, alors assez obscure de la vitamine C.

Il reprit alors ses études sur le carotène et précisa (toujours avec Mme Randoin) le seuil d'activité du carotène pur et montra que ce seuil est le même pour le carotène végétal et pour le carotène animal.

Roger Netter et Mme Randoin étudièrent également les rôles respectifs des vitamines A et E et montrèrent que s'il paraît assez difficile d'entraver l'échéance des accidents de l'avitaminose A autrement que par l'administration à dose convenable de substances spécifiques, on peut cependant réaliser un régime totalement dépourvu de vitamines A, D et E assurant la survie du Rat pendant 8 à 12 mois (mais n'assurant pas la reproduction), ce qui montre le rôle important de l'équilibre alimentaire. Ce régime a même un effectif curatif sur l'avitaminose A. Ils montrèrent aussi qu'à certain moment de la croissance du jeune Rat, la vitamine A n'est pas absolument nécessaire alors que la vitamine B l'est.

En 1933, R. Netter entrait aux laboratoires Choay, tout en continuant à collaborer avec Mme Randoin.

En 1934, il mit au point une technique pour obtenir d'une manière régulière des animaux atteints d'hypoglobulie expérimentale chronique, par intoxication saturnine. Il avait l'intention d'utiliser ces animaux à l'étude de l'activité des extraits hépatiques, mais il dût interrompre ses travaux pour se soigner pendant plusieurs mois dans un sanatorium. Sa méthode a été depuis employée par d'autre auteurs, sans que la priorité de Netter soit mentionnée dans les publications principales.

Il travailla également sur l'insuline, étudia sa précipitation par l'acide chlorhydrique, et sa cristallisation sous forme de sels de nickel et de cobalt.

Après la catastrophe de 1940, R. Netter rentra à Paris, négligeant les conseils de prudence qui lui furent donnés et reprit son poste. Il fut arrêté le 7 décembre 1941 et interné à Compiègne alors qu'il était déjà très affaibli par la maladie ; les démarches de ses amis ne réussirent pas à le faire libérer. Son mauvais état de santé ne lui permit pas de résister longtemps au régime de famine auquel il était soumis et il mourut le 11 février 1942.

C'était un esprit curieux, fin, d'une grande culture générale, excellent chimiste, persévérant. Débordant d'intelligence et d'imagination, il se laissait facilement entraîner hors de son sujet. Il défendait ardemment, mais courtoisement ses opinions.

Le travail accompli par lui au cours de sa trop courte carrière doit nous faire déplorer sa fin prématurée. Nous pouvions attendre de lui de nouvelles et importantes contributions à la science chimique.

La Société Chimique de France adresse à sa famille ses condoléances attristées.

La séance est suspendue en signe de deuil.

Elle est reprise à 18 heures.

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. Hessel et Jean-Paul Mathieu.

Sont présentés pour être nommés Membres :

M. Christophe Deissenberg, ingénieur de l'École Polytechnique de Lwow et de l'École française de Papeterie, assistant à l'École de Papeterie, 41, Grande Rue, La Tronche (Isère), présenté par M. Dupont et M. Chene.

M. Hiong Ki-Wei, docteur de l'Université de Paris, 25, rue Tournefort, Paris (5e) et M. René Royer, 6, rue Mendelsohn, Paris (20e), présenté par MM. Buu-Hoï et Paul Cagniant.

Les plis cachetés suivants ont été déposés : le n° 912 par MM. Maucuer, Collardeau et Beuneche le 12 mai; les nos 913, 914, 915, 916 le 15 mai et le n° 917 le 22 mai par M. Pasquali.

M. M. Mathieu fait un exposé d'actualité sur la *Structure et l'activité catalytique*. Cette conférence fortement documentée intéressa vivement l'auditoire. Elle sera publiée au *Bulletin*.

On a souvent décrit des réactions qui se passent au sein de la structure de fibres comme la cellulose ou la nitrocellulose, et qui, en général, n'altèrent pas les caractères essentiels de la structure cristalline des fibres. De telles réactions peuvent se rencontrer dans d'autres phases solides que des fibres naturelles. C'est à de telles réactions que l'on doit, dans certains cas, la formation de phases susceptibles de jouer le rôle de catalyseurs.

Le réactif enlève certains atomes, ou certains groupes d'atomes de la structure initiale; des espaces vides, des lacunes, sont ainsi laissés; ces lacunes ont une distribution plus ou moins régulière dans la structure.

L'activité catalytique de la phase solide est supposée *une conséquence de l'existence de ces lacunes*. La grandeur, la symétrie des lacunes, l'activité chimique de leurs parois seraient en relation avec la spécificité de l'action catalytique.

Cette idée est une généralisation de l'idée de Balandin et des expériences de Rideal. Ces auteurs ont montré qu'il existe une relation entre *l'arrangement* des atomes en certains « points actifs » de la surface d'une phase solide active d'une part et, d'autre part, *les dimensions et la symétrie* des radicaux et des molécules mis en jeu dans la réaction.

On a étudié particulièrement la structure des « hopcalites » qui donne un exemple de « structure à trois dimensions » d'un catalyseur. La structure est celle de la calcite fortement déformée dans laquelle des lacunes sont laissées par suite du départ de 1 molécule de CO_2 et une oxydation par 1 atome d'oxygène par maille cristalline (soit par 2 groupes CO_3). Les lacunes doivent donc avoir la forme et la dimension d'un groupe CO.

D'autres exemples, actuellement à l'étude, peuvent être mentionnés, en particulier les sesquioxydes-β et les argiles montmorillonites activés par attaque acide.

Séance du vendredi 8 juin 1945.

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

Le Procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société : MM. Deissenberg et Hiong Ki-Wei.

Sont présentés pour être nommés Membres de la Société :

M. Jacques Lugan, ingénieur agricole, 15, rue du Pont, Arles (Bouches-du-Rhône), présenté par MM. Delaby et Champetier.

M. Jean Guy, pharmacien, licencié ès sciences physiques, 29, rue Pierret, Neuilly-sur-Seine, présenté par MM. Jean Lecomte et Delaby.

M. Pierre Malangeau, pharmacien des Hôpitaux psychiatriques, 17 rue Béranger, Paris (3e), présenté par MM. Cheramy et Harlay.

M. P. Vernin, ingénieur chimiste aux Parfumeries de Seillans (Var), M. Vladimir Tabakoff, ingénieur-chimiste, 3 *bis*, boulevard de la Saussaye, Neuilly-sur-Seine, présentés par MM. Palfray et Sabetay.

M. Théophile Yvernaut, assistant à la Faculté des Sciences de Strasbourg (Bas-Rhin) présenté par MM. Dupont et Kirrmann.

M. Gilbert Kremer, préparateur temporaire à la Faculté des Sciences de Strasbourg (Bas-Rhin) présenté par MM. Kirrmann et Laurent.

M. Besson Jean, assistant à la Faculté des Sciences, 38, rue Dunois, Paris (13e), présenté par MM. Hackspill et Jolibois.

La Société a reçu la thèse de Doctorat ès Sciences Physiques de M. Paul Lacombe, attaché au Laboratoire central des traitements chimiques (C. N. R. S.) : *Etude physico-chimique de la décomposition de quelques solutions solides d'aluminium*, Paris, 1943.

Le Président fait part du décès de notre collègue Hubert Cerf de Mauny et donne la parole à M. Ch. Prévost qui lit la notice suivante :

Hubert Cerf de Mauny est mort d'épuisement le 22 janvier 1945, dans les bagnes allemands. Arrêté le 8 juin 1944, il y a juste aujourd'hui un an, par la milice dite française, il fut, malgré l'intervention de ses amis, remis aux Allemands qui l'envoyèrent à Buchenwald et à la mort.

Né le 4 décembre 1907 à Angers, Hubert Cerf de Mauny fit toutes ses études à la Faculté des Sciences de Paris. Elève de notre regretté président Edmond Blaise, il se distingua tout d'abord par de nombreux travaux sur les alcools nitrés. Docteur ès Sciences, il fut nommé assistant à la Faculté des Sciences (P. C. B.) puis muté en 1942 au poste d'assistant de la Maîtrise de Conférences de Chimie Organique.

Il est l'auteur de nombreux travaux sur les amino-alcools, les thiols, les amines. Fils de médecin, il orienta également son activité vers des questions de chimie Médicale et de Chimie Biologique, en particulier sur le métabolisme du cholestérol dans les cas pathologiques; il avait lui-même commencé des études tardives de médecine qu'il ne put achever.

Il était membre de notre Société depuis 1930.

Hubert Cerf de Mauny n'est pas une de ces nombreuses victimes innocentes de la trahison vichyssoise et de la barbarie allemande; il n'est pas de ceux que l'ennemi a choisis au hasard ou pour des raisons raciales ou politiques.

L'armistice et la démobilisation n'avaient pas ralenti son action au service du pays. Soldat de la Résistance depuis 1940, il est tombé à son poste de combat. Les lois humaines eussent voulu que l'ennemi le considérât comme un prisonnier de guerre, les lois de la guerre sont certes plus rigoureuses, mais seule la brutalité teutonne pouvait le condamner à accomplir des travaux bien au-dessus de ses forces, et à mourir de froid, d'épuisement et de faim, privé de soins et de lumière.

La Société Chimique honorera sa mémoire. Je prie ses chers parents, sa femme, ses deux petites filles de trouver ici l'expression de notre douloureuse sympathie.

M. Henry Gault s'associe aux paroles que vient de prononcer M. Ch. Prévost et rend un hommage personnel à l'activité de H. Cerf de Mauny dans les organismes de résistance.

M. Robert Lantz expose « *les mécanismes des réactions de sulfonation et de désulfonation des substances organiques non saturées* ».

L'auteur a cherché à expliquer le comportement de la réaction de sulfonation, en présence d'acide sulfurique, des produits organiques non saturés et en particulier des dérivés aromatiques et le comportement de la réaction inverse de désulfonation. Il semble qu'on peut leur attribuer une première phase analogue consistant essentiellement en la fixation 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 du corps à sulfoner ou de l'anion de l'acide sulfonique que l'on désulfure. 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.

M. Didier Bertrand communique sur la « *Fluorescence visible et la structure chimique* ».

I. *Anilines non substituées.* — Toutes les anilines étudiées ont le même type de spectre visible de fluorescence. Les intensités varient dans un rapport de 1 à 135.000. Ce type de spectre n'est pas caractéristique, puisqu'on le retrouve pour les phénols d'acide benzoïque, mais ne peut pas être attribué au noyau benzénique.

II. *Amines aliphatiques et aromatiques extranucléaires.* — En dehors d'une publication de Ley 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 même 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. Le spectre typique pour chaque cas : amine primaire, secondaire ou tertiaire est différent de celui des anilines.

III. *Double liaison à l'azote et chlorhydrates d'amines.* — Les bases azotées dans lesquelles l'azote est engagé dans une double liaison présentent un spectre de fluorescence différent de celui des amines. La comparaison de divers corps permet de dire que la formule de Korner seule s'accorde avec les résultats pour le noyau pyridique.

Les chlorhydrates de ces bases permettent non seulement de distinguer les différentes amines, mais aussi de mettre à part la quinoléine et l'isoquinoléine.

IV. *Influence d'un groupement carboxyle sur le spectre de fluorescence visible des amines.* — Contrairement à la conception classique le groupe carboxyle ne peut pas être considéré comme diminuant, en général, fortement l'intensité de la fluorescence, il l'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'ultra-violet au visible.

V. *Influence du groupement hydroxyle sur la fluorescence des amines et aminoacides.* — 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'onde n'est pas générale et représente l'exception pour les substances étudiées ici.

VI. *Étude de quelques dérivés de l'indol et de la carboline.* — Outre la confirmation des points acquis dans les cinq 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 prepre compte.

VII. *Spectres en solution.* — 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 et est due en réalité à l'apparition d'une nouvelle bande de fluorescence sans disparition de l'ancienne, ce qui joint au fait que le carbazol 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.

VIII. *Premières conclusions.* — 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 qu'il expose et qu'il justifie par quelques exemples nouveaux.

M. Didier Bertrand communique ensuite : *Sur la configuration spatiale de la benzidine.*

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.

M. E. Bourland, au nom de M. G. Vavon et au sien fait un exposé sur « *la coupure des éthers-sels par les magnésiens* ».

Quand on oppose en présence de fer, C_6H_5MgBr à différents éthers-sels (benzoates, butyrates, isobutyrates, pivalates d'allyle ou de cinnamyle) on obtient une coupure analogue à celle que donnent les éthers-oxydes :

$$C_6H_5MgBr + RCO_2C_3H_5 \rightarrow C_6H_5{-}C_3H_5 + RCO_2MgBr$$

Dans le cas du benzoate d'allyle si l'on ajoute des quantités croissantes de Cl_3Fe

de 0,1 à 2 0/0, le rendement passe de 16 à 60 0/0 pour l'allylbenzène et de 2 à 85 0/0 pour l'acide benzoïque.

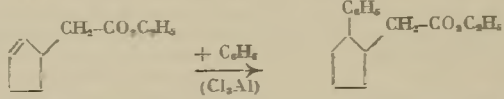
Lorsque le magnésien aromatique présente un empêchement stérique suffisant (α-bromonaphtalène, bromomésitylène), les rendements en carbures de soudure sont bons, même en l'absence de fer qui augmente seulement la vitesse sans changer l'orientation de la réaction.

Avec les magnésiens aliphatiques, le fer catalyse la réaction, augmente le rendement en acide, mais il y a surtout dismutation plutôt que soudure des deux radicaux.

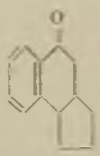
Ici, comme pour les éthers-oxydes, le fer ne donne aucune catalyse avec les esters d'alcools saturés, quel que soit le magnésien employé.

M. Buu Hoï, en son nom et celui de M. P. Cagniant, communique sur : *Sur l'arylation des dérivés Δ_1-cyclopenténiques et son application, à la synthèse des dérivés du cyclopenténo-1.2 phénanthrène et du cyclopenténo-1.2 naphtalène.*

Les auteurs décrivent quelques réactions d'arylation de dérivés Δ_1 et Δ_2-cyclopenténiques, conduisant à des combinaisons polycycliques intéressantes. Le benzène se condense par exemple sur le Δ_1-cyclopenténylacétate d'éthyle pour donner le 2-phényl-cyclopentylacétate d'éthyle. L'acide correspondant est susceptible d'être



cyclisé en oxo-1 cyclopentano-3.4 tétraline-1.2.3.4. Cette réaction peut être généralisée à d'autres combinaisons aromatiques benzéniques et naphtaléniques.



M. Buu Hoï, en son nom et celui de M. P. Cagniant, communique sur : *Empêchement stérique dans la réaction de Pfitzinger (suite).*

Il est montré que l'isatine ne réagit sur les alcoyl-aryl-cétones R–CO–CH_2-R′ (R′ = chaîne linéaire) que jusqu'à R′ = C_2H_5. Les corps dans la formule desquels R′ est supérieur à C_2H_5 sont rigoureusement inertes. On a étudié ces phénomènes à travers plusieurs séries de cétones mixtes dans la formule desquelles R = phényl, naphtyl, acénaphtyl-, thionaphténYl-, fluorényl-, etc. On a étudié aussi la réactivité des naphtisatines vis-à-vis de ces cétones.

M. D. Dervichian et F. Lachampt, communiquent sur : *Du rôle des couches superficielles dans les phénomènes d'émulsion de moussage et de mouillabilité,*

Les propriétés d'émulsionner, de mousser et de mouiller présentées par certaines substances sont directement liées à la présence d'une couche adsorbée soit à la surface libre de leurs solutions soit sur les interfaces. C'est la nature et par suite l'état physique de cette couche qui détermine l'une des trois propriétés à l'exclusion d'un ou deux des autres. La présence de la couche se manifeste par un abaissement de la tension superficielle ou interfaciale, mais ce n'est là qu'un phénomène concommittant.

Les couches d'adsorption jouissent des mêmes propriétés que les couches monomoléculaires étudiées par ailleurs, sauf que la densité moléculaire sur la surface est fonction de la concentration dans la masse. En général la densité moléculaire dans la couche adsorbée n'atteint son maximum que lorsque la solution est saturée. Avec les substances analogues aux savons que sont les émulsionnants et les moussants, la couche d'adsorption est à son maximum de densité dès que la concentration atteint la valeur pour laquelle apparaissent les micelles colloïdales.

Les propriétés particulières des substances mouillantes, moussantes et émulsionnantes, peuvent se comprendre facilement si l'on envisage les cristaux de ces substances comme la superposition d'un réseau paraffinique (arrangement des parties hydrocarbonées) et d'un réseau polaire (arrangement des parties ioniques ou

dipolaires). Mis en présence de l'eau ou de l'huile chacun de ces réseaux est soumis aux actions antagonistes de l'affinité, qui entraîne à la dissolution, et de la cohésion, qui maintient la structure cristalline. Le rôle de l'affinité apparaît le plus nettement dans la mouillabilité; le mécanisme de l'action des mouillants sera analysé dans une autre communication. Pour les émulsions et les mousses la stabilité ne peut être assurée que si les couches qui enrobent les gouttelettes en suspension, comme celles qui tapissent les parois des bulles, ne s'accollent pas lorsqu'elles viennent en contact : il faut que la solubilité du réseau intéressé l'emporte sur la tendance à la cristallisation.

Ces conditions, comme celles qui commandent la mouillabilité, sont exactement les mêmes que celles qui règlent le prélèvement et l'empilement des couches monomoléculaires sur des surfaces solides par la méthode de Langmuir et de Blodgett. En plongeant une lame de verre ou de métal au travers d'une couche étalée sur l'eau la surface solide se tapisse d'une première couche. Lors du second passage à travers la surface, en retirant la lame, une seconde couche peut être prélevée qui s'empile sur la première ou, au contraire la couche fixée lors de la première opération peut se réétaler sur l'eau. Chacune des deux alternatives est conditionnée par *l'état physique de la couche* et par *l'affinité* vis-à-vis de l'eau, il ne peut y avoir empilement que si la cohésion entre les deux couches l'emporte sur leur affinité pour l'eau. Les conditions d'équilibre des émulsions et des mousses correspondent donc à celles qui s'opposent à l'empilement dans l'expérience de Langmuir et Blogdett. Mais, s'il faut que l'affinité l'emporte sur la cohésion afin de rendre les surfaces mouillables et « insolubles », une certaine cohésion est cependant nécessaire lorsqu'il s'agit des couches tapissant les bulles de la mousse : ou les grains de l'émulsion il faut que la couche soit dans un état déterminé particulier. Celui-ci dépend aussi bien de l'affinité des groupements polaires pour l'eau que de la nature et de l'importance de la partie hydrocarbonée de la molécule. Pour les émulsions, il s'agit plus exactement de couche interfaciale. Il faut donc, dans ce cas, envisager aussi bien l'affinité de la partie hydrocarbonée de la molécule pour la phase huile que celle du groupe polaire pour l'eau. L'une et l'autre peuvent se ramener à des questions d'analogie et d'adaptation avec la structure de chacune des phases intéressées. Cette affinité se répercute finalement sur l'état de condensation de la couche interfaciale.

Revue rapide des différents états physiques des couches monomoléculaires en relation avec la température et la nature de la substance étudiée.

II. — *Structure moléculaire et rôle des émulsionnants,*

Types d'émulsions huile dans l'eau et eau dans l'huile et rôle général de l'émulsionnant. Importance de l'état physique particulier de la couche d'émulsionnant enrobant chacune des gouttelettes de l'émulsion. Relation entre l'importance relative de l'affinité de l'une ou de l'autre partie de la molécule de l'émulsionnant pour l'eau et l'huile et le type d'émulsion que l'on peut obtenir. Importance de la concentration de l'émulsionnant dans la détermination de l'un ou de l'autre des types d'émulsion. Critique de l'opinion énonnée sur le rôle que peut jouer l'importance relative de la quantité d'huile ou d'eau sur le type d'émulsion obtenue. Longueur de chaîne optimum permettant d'obtenir une émulsion à une température donnée. Rôle de la nature du cation et son interprétation. Classification générale des différents émulsionnants suivant la nature de leurs groupes hydrophiles et suivant la structure de leur partie hydrocarbonnée.

I. — *Nature de la partie hydrophile.*

1° Groupes hydrophiles ionogènes; *a*) anion actif; *b*) cation actif; *c*) groupe amphotère;

II. — *Nature de la partie lipophile.*

Cas des chaînes grasses paraffiniques. Noyau naphtalénique avec substitution de chaînes plus ou moins ramifiées. Compatibilité avec la nature de la phase huileuse émulsionnante.

Séance du vendredi 22 juin 1945.

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

Le procès-verbal de la séance précédente est adopté.

Sont nommés Membres de la Société :

MM. Lugan, Guy, Malangeau, Vernin, Yvernaut, Kremer et Besson

Est présenté pour être nommé Membre de la Société :

M. Fernand Pirsoul, Ingénieur-chimiste de l'Institut chimique de Liége 75, avenue du Général-Berheim, Etterbeek-Bruxelles (Belgique), présenté par MM. Delaby et Champetier.

Le pli cacheté n° 918 a été déposé par M. Ricol le 21 juin.

M. Rumpf fait un exposé d'actualité intitulé : *Les bases expérimentales de la notion de mésomérie.* Cette conférence fortement documentée et applaudie intéressa vivement l'auditoire. Elle sera publiée au *Bulletin* et dont voici le résumé :

C'est dans les laboratoires de chimie qu'est née la science des structures moléculaires. Les formules développées ne furent tout d'abord qu'un mode d'écriture abrégé qui a permis de coordonner les résultats de patientes recherches sur les possibilités de transformation de la matière.

Il y a longtemps que la chimie organique aromatique ou hétérocyclique et aussi l'étude de certains dérivés éthyléniques de la série grasse ont montré qu'il n'est pas toujours possible d'exprimer par une seule représentation structurale toutes les réactions d'un même composé défini. Aujourd'hui, grâce à l'emploi intensif de nombreuses méthodes physiques d'investigation, le problème de la structure des corps a pu être envisagé sous ses aspects les plus divers et l'ensemble des faits connus fait éclater les cadres trop rigides de la symbolique chimique. Dans une multitude de cas, nous ne pouvons ni choisir, une fois pour toutes, un type de formules déterminé et rejeter les autres, ni accepter l'idée d'un véritable équilibre entre plusieurs formes tautomères distinctes.

La *notion de mésomérie* permet d'échapper à cette apparente contradiction. Elle revient à admettre que la plupart des propriétés de l'état réel d'un assemblage d'atomes, c'est-à-dire de l'état qui correspond à un maximum de stabilité, sont intermédiaires entre celles que permettent de prévoir les diverses formules plausibles, pourvu que celles-ci satisfassent à certaines conditions stériques et énergétiques. Ce point de vue trouve, dans la théorie électronique de la valence, une expression commode, amplement justifiée par les conceptions, d'origine expérimentale, sur lesquelles repose la mécanique ondulatoire.

Société chimique de France. — Section de Lyon.

Séance du 16 décembre 1944.

Présidence de M. Lichtenberger, *Président.*

En ouvrant la Séance, le Président fait part du décès de Jacques Barbiere, Vice-Président de la Section lyonnaise, prématurément disparu au seuil d'un avenir industriel et scientifique plein de promesses, et rend hommage à sa mémoire.

Barbière, ainsi que Mme Barbière, ont été parmi les victimes du bombardement de Lyon du 6 août 1944, et ont trouvé une fin d'autant plus tragique qu'une déplorable fatalité les avait amenés dans un quartier apparemment peu menacé

Barbière était sorti, en 1928, de l'École Polytechnique, et était entré au corps des Ingénieurs des Poudres; après divers séjours en poudreries, il avait été affecté, en 1935, au Laboratoire central à Paris; il y était Ingénieur principal en 1939, et avait, peu après le début de la guerre, pris la tête de la mission du Service des Poudres aux États-Unis.

Après l'armistice, Barbière, de retour en France, avait été, durant deux années, Directeur technique des Carburants, puis était entré en juillet 1943 au service de la Rhodiacéta à Lyon. Il y avait été chargé de la direction du Service des recherches sur le nylon, ce qui lui avait donné l'occasion de fréquents contacts avec l'Institut de Chimie de Lyon.

Barbière s'était donc, dès sa sortie de l'École Polytechnique, orienté du côté de la chimie, vers laquelle l'attiraient ses goûts. Il avait, à plusieurs reprises, été détaché à l'Institut Pasteur, au Laboratoire du professeur Fourneau, et avait eu le mérite de préparer, entre 1936 et 1942, en marge de ses absorbantes fonctions, une thèse de Doctorat ès sciences, brillamment soutenue en 1943, sur la nitration

des amino-alcools. Il avait exposé à la Section lyonnaise une partie de ce travail, et en réservait la suite pour une communication ultérieure.

Tous les collègues et collaborateurs de J. Barbière garderont mémoire de la constante affabilité de son commerce personnel, de son grand désir d'obliger chaque fois qu'il en avait l'occasion, et de sa grande compétence scientifique et technique.

Le Président se fait l'interprète de la Section lyonnaise pour adresser aux parents de Jacques Barbière et à ceux de Mme Barbière, ainsi qu'aux dirigeants de la Rhodiaceta, l'expression douloureuse de ses condoléances bien attristées.

Sur la chlorométhylation des polyols (II).

MM. J. Lichtenberger et L. Martin ayant poursuivi l'étude de la chlorométhylation des polyols (procès-verbal de la Séance de juin 1944 de la Société Chimique de France, Section lyonnaise) communiquent les résultats obtenus dans le cas du glycérol et du pentaérythritol.

Chlorométhylation du glycérol.

Ainsi qu'il a été dit antérieurement, la chlorométhylation du glycérol conduit à deux dérivés : le formol cyclique chlorométhylé $C_5H_9O_3Cl$, et le dérivé trichlorométhylé $C_6H_{11}O_3Cl_3$.

En vue de déterminer la structure du premier d'entre eux, celui-ci a été soumis à une hydrolyse ménagée, et a fourni un composé présentant toutes les caractéristiques du formol cyclique (α–β) du glycérol décrit par ROON (*Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1929, **48**, 173) : Eb_{20} : 90-91/20 mm; n_D 20,5 = 1.4425; D_{17}^{20} = 1,203

Calculé RM 22,88 Trouvé RM. 23,08

Calculé CH_2O 28,84 Trouvé CH_2O 29,3

Par action ultérieure du chlorure de benzoyle sur ce composé, on n'obtient pas de benzoate solide, ce qui, d'après les données de ROON, confirme sa nature d'acétal α-β.

Par ailleurs, le dérivé chlorométhylé a été mis en réaction vis-à-vis de l'alcoolate de sodium d'une part, du bromure d'éthyl-magnésium d'autre part. Ont été obtenus respectivement :

— le triformal éthylique du glycérol, $C_{12}H_{24}O_6$, n_D^{23} = 1,4149; D_{17}^{38} = 1,006 :

Trouvé RM 66,5 Calculé RM 67,4

— et le triéther propylique du glycérol : $C_{12}H_{26}O_3$, n_D^{23} = 1,4109; D_{17}^{97} = 0.880;

Trouvé RM 61,8 Calculé RM 62,5

Comme dans le cas des diols, l'action sur la fibre de rayonne viscose du sel de pyridinium du dérivé trichlorométhylé du glycérol a été examinée. Après traitement en solution tamponnée et séchage de 15 min. à 130°, le gonflement de la fibre passe de 91 0/0 à 56 0/0 : la résistance de 99 à 130; l'allongement n'est pas modifié. Ces résultats sont très analogues à ceux obtenus avec les sels de pyridinium des dérivés des diols.

Chlorométhylation du pentaérythritol.

L'acide de l'action chlorhydrique gazeux sur un mélange de pentaérythritol et de trioxyméthylène, maintenu à basse température, conduit à trois composés distincts séparables par distillations fractionnées répétées et laborieuses :

— le diformal cyclique du pentaérythritol : $C_7H_{12}O_4$ déjà décrit (Schulz-Tollens, Ber., 1894, **27**, 1892) qui cristallise dans l'eau en gros prismes; P. F. 51°;

— le formal cyclique dichlorométhylé du pentaétythritol : $C_8H_{14}O_4Cl_2$ — liquide épais, Eb_{10} : 170°-175°; n_D^{13} = 1,4836 ; D_5^{16} = 1,321 :

Trouvé RM 53,0 Calculé RM 53,2

Analyse :

Trouvé Cl 27,9 Calculé 28,9
Trouvé CH_2O 36.1 Calculé 36,7

— le dérivé tétrachlorométhylé du pentaérythritol : $C_9H_{14}O_4Cl_4$, solide facilement recristallisable dans le benzène en losanges, P. F. 82°-86°; Eb_{16} : 213°-220°.

La grande sensibilité de ce produit vis-à-vis de l'humidité de l'air rend son analyse très délicate. Les pourcentages trouvés en chlore et en formol sont, par suite assez peu concordants :

Trouvé Cl 39,5 41 43,5 Calculé Cl 43
Trouvé CH_2O 37,7 33,2 Calculé CH_2O 36,4

Pour confirmer cependant d'une manière certaine sa constitution, il a été mis en réaction vis-à-vis du bromure de méthyl-magnésium, et a conduit avec un rendement de 83 0/0 à l'éther tétraéthylique du pentaérythritol, $C_{13}H_{28}O_4$ déjà décrit (Gustavson, Popper, *J. Prakt. Chem.*, 1897 (2), 56-95) :

Eb_{768} : 229° $n_D^{13} = 1{,}4185$; $D_4^{14} = 0{,}910$;

Calculé RM 68,7 Trouvé RM 68,6

* * *

M. Fromageot présente *quelques remarques sur les différentes méthodes de dosage au soufre total dans les matières organiques.*

(Un Mémoire paraîtra à ce sujet au Bulletin.)

* * *

Sur le dosage des acides du phosphore (II);
par MM. René Paris et Pierre Tardy.

La méthode thermique de dosage des mélanges d'acides hypophosphoreux, phosphoreux et orthophosphorique, exposée par les auteurs dans une communication précédente (Séance du 25 mars 1944), est trop imprécise dans le cas des solutions diluées (à partir de N/5). Comme il ne peut être question de concentrer ces solutions, sans risque d'oxydation des acides inférieurs, les auteurs proposent d'utiliser une méthode *potentiométrique*, en suivant au moyen d'une électrode de verre, la neutralisation du mélange d'acides par la soude. La courbe potentiométrique présente trois inflexions traduisant, comme dans le cas de la méthode thermique, la neutralisation des acidités forte, moyenne et faible du mélange. Les abscisses inégales de ces trois sauts de potentiel fournissent les éléments du calcul d'analyse.

Pourtant, la méthode appliquée ainsi demeure très imprécise, surtout pour les faibles teneurs en acide phosphorique, par suite de la petitesse de la troisième inflexion. (La plupart des recherches potentiométriques sur l'acide orthophosphorique n'en font même pas état, et c'est grâce à l'emploi de l'électrode de verre, permettant l'exploration correcte de la zone de *p*H élevés, que les auteurs ont pu la mettre en évidence.)

Pour rendre le dosage précis, en donnant à cette troisième inflexion potentiométrique de l'acide orthophosphorique la même importance qu'aux deux premières, on peut ajouter, après celles-ci, un excès de nitrate d'argent qui précipite un phosphate *triargentique*, libérant le dernier H acide, et transformant ainsi la troisième acidité faible de PO_4H_3 en acidité forte, suivant l'équation ionique :

$$PO_4H^{--} + 3Ag^+ \longrightarrow PO_4Ag_3 + H^+$$

En présence des acides *réducteurs* hypophosphoreux et phosphoreux, le nitrate d'argent ne peut convenir, car il subit une réduction plus ou moins complète en argent métallique. On l'a remplacé par le chlorure de baryum qui précipite, en effet, PO_3HBa et $(PO_4)_2Ba_3$ tandis que l'hypophosphite de Ba reste dissous. La libération d'acide fort se fait alors suivant l'équation ionique :

$$2PO_4H^{--} + 3Ba^{++} \longrightarrow (PO_4)_2Ba_3 + 2H^+$$

D'une façon générale, tout réactif précipitant un *phosphate neutre* sans toucher aux ions $PO_2H_2^-$ et PO_3H^{--} permet de libérer le troisième hydrogène acide de l'acide orthophosphorique qui subit ensuite la neutralisation par la soude comme un acide fort.

Grâce à cet artifice, les auteurs ont pu doser, en *solution diluée*, les mélanges d'acides précités, avec la même précision, toujours supérieure à 1 0/0, que les dosages potentiométriques habituels.

Les auteurs donnent ensuite quelques exemples de courbes potentiométriques ainsi obtenues, avec une électrode de verre et un potentiomètre à pentode. La durée d'un tel dosage d'acides n'excède pas 20 minutes. Si l'on veut doser le mélange des sels correspondants, en acidifiant pour revenir au cas précédent, le dosage est naturellement plus long puisqu'il faut le compléter par la détermination du phosphore total, ou du pouvoir réducteur total (qui donne la somme de PO_2H_3 et PO_3H_3).

Composition du Bureau de la Section lyonnaise
pour l'année 1945.

Président	J. COLONGE.
Vice-Présidents	G. CHAPAS et LEDERER.
Secrétaire	R. PARIS.
Trésorier	P. PIERRON.

Société chimique de France. Section de Lille.

SÉANCE DU 23 JUIN 1944.

Contribution à l'étude des chlorobromures stanniques $SnCl_3Br$ et $SnClBr_3$;
par Mlle DELWAULLE et M. F. FRANCOIS.

BESSON, en 1897, prépare le premier les chlorobromures stanniques par action du brome sur le chlorure stanneux. Il dit avoir séparé par distillation fractionnée les trois chlorobromures. Ses conclusions sont mises en doute par RAEDER en 1927. En 1930, TRUMPY fait le spectre Raman de mélanges de chlorure et de bromure stannique. Ces deux halogénures réagissent partiellement l'un sur l'autre en donnant des mélanges des trois chlorobromures. Dans les spectres très compliqués qu'il obtient, il attribue deux raies à chacun des deux chlorobromures $SnCl_2Br$ et $SnClBr_3$. Ces molécules doivent avoir comme spectre Raman 6 fréquences. Disposant d'un spectrographe très dispersif, et ayant comme guide l'étude antérieure que nous avons faite sur les chlorobromures de carbone, nous avons repris la question.

Quel que soit le mode de formation des chlorobromures on a toujours affaire à des équilibres et il est impossible de les séparer. Nous avons opéré comme TRUMPY mais nous avons soumis à l'effet Raman une gamme de mélanges bien plus complète que celle qu'il avait étudiée et nous avons de plus, pour chacun, fait varier les temps de pose. Nous avons ainsi pu mettre en évidence que pour des mélanges suffisamment riches en AX_4 et grâce à des poses courtes on pouvait obtenir un spectre attribuable seulement à AX_4 et AX_3Y. Le spectre de AX_4 étant connu il devenait possible d'identifier celui de AX_3Y. De fait 3 seulement des raies de AX_3Y se détachaient bien de celles de AX_4. Les autres sont trop voisines de certaines des raies de AX_4 pour qu'on puisse les en séparer, mais leur présence est rendue évidente par l'altération du spectre de AX_4. Par rapport aux raies restées non perturbées dans AX_4, les autres sont devenues plus larges ou plus intenses. L'élargissement rend d'ailleurs la raie dissymétrique, ce qui permet de fixer très approximativement la place de la raie de AX_3Y.

Nous avons ainsi pour le spectre de $SnCl_3Br$ identifié 5 raies dont l'une est peut-être un doublet, ce qui porterait au chiffre prévu. Ces raies sont en cm^{-1} : 91, 118 à 125, 270, 375 et 396. Même résultat pour $SnClBr_3$: 68 à 74, 105, 235, 283 et 380. Nous pensons pouvoir identifier aussi les raies de $SnCl_2Br_2$, une note paraîtra aux Comptes rendus.

Facteurs influençant l'oxydation du β-naphtol par MnO_4K en milieu acide.

MM. A. LEMAN et M. DELANNOY communiquent :

En ajoutant d'emblée une quantité excédentaire de MnO_4K dans un volume constant de solution de β-naphtol et en dosant ensuite, soit par l'acide oxalique, soit par le sulfate ferreux, le pouvoir oxydant du MnO_4K en excès et des peroxydes de Mn formée, nous avons pu étudier l'influence de certains facteurs sur le taux d'oxydation du naphtol.

Le taux d'oxydation est moins élevé pour une concentration 0,1 .N de MnO_4K que pour des concentrations plus élevées, où le taux devient constant de 0,15 à 0,4 N.

L'acidité du milieu influe assez fortement : alors que dans nos conditions opératoires le taux est de 32 0/0 en milieu de *p*H 7, il passe à 90 0/0 à *p*H 1,9 et décroît ensuite jusqu'à 65 0/0 à *p*H 0.

La température influe beaucoup sur le taux d'oxydation qui, pour une durée de 10 minutes, et *p*H 1,8, passe de 47 à 70 et 95 0/0 pour des températures de 15, 50 et 80°.

De nombreux essais effectués à des températures, *p*H et temps variables, nous pouvons conclure à l'existence d'un palier dans les taux d'oxydation vers 66-70 0/0, palier qui n'est pas dépassé à 15°, est atteint en 5 minutes à 50° et dépassé lentement, surtout en milieu très acide, est atteint en 2 minutes à 80° et dépassé rapidement en *p*H 1,8.

Le pouvoir hypnotique de certaines benzoxazolones substituées ;
par A. LESPAGNOL et Mme LEFEBVRE.

Les auteurs ont préparé des benzoxazolones méthylées et allylées sur l'atome d'azote d'une part, sur le noyau benzénique, d'autre part. Ils ont constaté, en étudiant le pouvoir hypnotique sur le poisson, que le dérivé méthylé sur le noyau était le plus actif. Il résulte de leurs recherches que les chaînes aliphatiques attachées au noyau benzénique apportent les propriétés hypnotiques qui leur sont particulières. Dans la série étudiée le groupe méthyle paraît avoir une activité privilégiée en accord avec ce que FLORENCE a remarqué chez les dérivés substitués de l'acétophénone (1).

(1) FLORENCE, *Bull. Sci. Pharmac.*, 1933, **40**, 325.

SÉANCE DU 12 JANVIER 1945.

Composition du Bureau pour l'année 1945-1946.

Président	M. LESPAGNOL.
Vice-Présidents	MM. FRANCOIS et WIEMANN.
Secrétaire	M. MICHEL.
Secrétaire-adjoint	M. l'abbé PUCHE.

Facteurs influençant l'oxydation du dinaphtol par MnO_4K en milieu acide :

MM. A. LEMAN et M. DELANNOY communiquent :

En étudiant l'oxydation *progressive* du dinaphtol en milieu acide de *p*H initial variant de 1,8 à 0 par MnO_4K N/1 versé peu à peu nous avons constaté l'influence très nette de l'acidité sur l'oxydation qui est plus active à froid et ralentie à l'ébullition. Le taux d'oxydation varie, à chaud, de 70 à 50 0/0 quand le *p*H varie de 1,8 à 0.

Nous avons ensuite étudié l'oxydation *massive* par un volume excédentaire de MnO_4K, dont nous dosons l'excès soit par l'acide oxalique, soit par SO_4Fe, en prenant comme facteurs variables soit le *p*H initial (1,8 à 0), soit la température de réaction (15° à 80°), soit la durée de réaction (1 à 120 minutes).

La *température* de réaction est un facteur d'activation : avec un *p*H de 1,4, par exemple, le taux d'oxydation est voisin de 65 0/0 au bout de 60 minutes à 15°, de 85 0/0 à 50° et de 100 0/0 à 80°. La température accroît donc nettement la vitesse d'oxydation : le taux de 65 0/0 est atteint en 10 minutes à 50° et en moins de 10 minutes à 80°. Ce taux de 65 0/0 correspond d'ailleurs à un palier qui n'est pas dépassé à 15° quelle que soit l'acidité; nous retrouvons le même résultat qu'avec le β-naphtol.

Au début de l'oxydation l'*acidité* est un facteur d'activation : ainsi pour des *p*H variant de 1,8 à 0 le taux d'oxydation à 15° après 10 minutes passe de 50 à 59 0/0. Au contraire, quand le taux de 65 0/0 est atteint, l'acidité retarde l'oxydation à chaud : à 50°, par exemple, les taux d'oxydation sont voisins de 70 0/0 au bout de 10 minutes, puis ces taux s'écartent au fur et à mesure que la réaction se prolonge et atteignent au bout de 60 minutes 94 à 79 0/0.

Dosage rapide de l'anhydride acétique en présence de pyridine.

M. A. LEMAN communique :

Dans les acétylations pyridiniques il faut doser finalement l'anhydride acétique en excès. En vue d'éviter l'ébullition en présence d'eau ou le contact d'un excès de HONa qui provoquent l'hydrolyse des groupements acétyles faiblement liés au reste de la molécule nous avons recherché les facteurs conditionnant le dosage d'anhydride acétique en présence de pyridine.

Utilisant des mélanges à 33 0/0 ou 50 0/0 d'anhydride nous avons obtenu les

mêmes chiffres de dosage par HONa N/1 soit après addition d'eau froide ou bouillante, avec ou sans chauffage de 15 minutes au bain-marie, soit sans addition d'eau mais en n'ajoutant la phénolphtaléine que vers le milieu du dosage; par contre les chiffres trouvés au virage sont inférieurs si on ajoute la phénolphtaléine avant addition d'eau ou de HONa : ce manque est dû à la fixation d'une partie de l'anhydride par acétylation de la phtaléine et de son solvant, l'alcool.

Nous avons alors étudié le dosage de l'anhydride lui-même, seul ou en présence de pyridine ajoutée au moment du dosage, avec ou sans addition d'eau froide ou bouillante, avec ou sans chauffage au bain-marie. En présence d'un volume égal de pyridine on obtient immédiatement le chiffre exact, avec un virage très net, si l'on a agité quelques instants pour faciliter la mise en solution de l'anhydride, tandis qu'en présence d'eau seule on obtient le chiffre exact si l'on agite soigneusement avec de l'eau chaude pendant assez longtemps, mais le virage est peu net et s'étale sur 0,15 à 0,20 cm³.

On peut donc doser très exactement l'anhydride acétique en ajoutant à une prise d'essai d'environ 2 g 2 cm³ de pyridine puis 25 cm³ d'eau froide. Après avoir agité et laissé refroidir quelques minutes on ajoute une goutte de solution de phénolphtaléine; le virage est net, surtout si on ajoute une seconde goutte d'indicateur vers la fin.

Nous avons vérifié cette rapidité d'hydrolyse de l'anhydride acétique en présence d'un volume égal de pyridine en recherchant le taux d'hydrolyse grâce à la fixation par l'aniline de l'anhydride non hydrolysé : une solution à 5 0/0, renfermant environ une demi-molécule par litre, est complètement hydrolysée en moins de une minute.

Sur l'utilisation du chlorure de calcium pour la remise en état des terres inondées à l'eau de mer ;
par G. DELOFFRE.

Au contact de l'eau de mer, l'argile calcique du sol normal est transformée en argile sodique, celle-ci se peptise très facilement et présente un pouvoir d'inhibition élevé. Ces deux propriétés fâcheuses déterminent une altération de la structure du sol. Pour que cette altération ne s'étende pas en profondeur, il faut éviter de travailler profondément les terres humides et essayer de retransformer l'argile sodique en argile calcique par des apports d'amendements à base de chaux. Cette recalcification, réaction d'équilibre limitée par la réaction inverse, sera facilitée par une élimination aussi complète que possible des ions Na, et par une élévation de la teneur en Ca dans la solution du sol. Il convient donc d'abord d'assécher les terres, de remettre en état les canaux, fossés, drains pour assurer un lessivage du sol et une élimination rapide des sels sodiques; ensuite d'employer des amendements calciques très solubles : le chlorure de calcium 400 fois plus soluble que le sulfate aura une action beaucoup plus efficace et devra être utilisé de préférence.

Vue d'ensemble sur les dérivés tétrahalogénés purs et mixtes des éléments de la famille du carbone ;
par Mlle M.-L. DELWAULLE et F. FRANCOIS.

L'étude des chlorobromures de silicium et de titane a complété l'étude déjà exposée des chlorobromures de carbone et d'étain.

1° Du point de vue chimique :

Comme ceux du carbone les tétrahalogénures purs de silicium sont sans action l'un sur l'autre; les chlorobromures de silicium existent cependant et peuvent être isolés à l'état de pureté. Les tétrahalogénures de titane réagissent l'un sur l'autre et il se forme comme dans le cas de l'étain des chlorobromures, en équilibre entre eux et avec les halogénures non transformés. La séparation des chlorobromures est donc impossible;

2° Du point de vue de l'effet Raman :

a) Nous avons obtenu le spectre du tétrabromure de titane, non encore signalé.

Si on trace les courbes donnant les quatre fréquences soit des tétrachlorures, soit des tétrabromures de carbone, de silicium, de germanium et d'étain en fonction des masses atomiques des éléments, on constate qu'on obtient des courbes régulières. Les fréquences du titane s'écartent de ces courbes. L'écart est faible pour les vibrations de valence. Il est beaucoup plus important pour les vibrations de déformation. En particulier les deux premières raies du spectre du titane sont, par rapport aux spectres des autres éléments, beaucoup plus près l'une de l'autre. Il était intéressant de vérifier que ces différences existent aussi bien pour le spectre du bromure de titane que pour celui du chlorure;

b) Nous avons obtenu les spectres Raman de chacun des chlorobromures de

silicium et de titane. Ces spectres seront publiés aux Comptes rendus et dans un mémoire d'ensemble;

c) On peut remarquer que l'effet Raman semble l'une des méthodes les plus sûres pour les études de ce genre, où l'on a affaire soit à des corps en équilibre qu'il est donc impossible de séparer, soit à des corps isolables mais par des fractionnements assez délicats. En ce qui concerne l'établissement des spectres Raman de chacun des chlorobromures il semble indispensable, pour éviter les erreurs, de ne pas se borner à l'étude d'un seul chlorobromure mais d'étudier tous les chlorobromures d'un même élément et même de comparer les spectres obtenus avec ceux des autres corps de la même famille. L'étude de la dépolarisation des raies devra être faite chaque fois qu'elle est possible. Lors de fractionnement il faudra suivre l'opération par l'examen des spectres Raman des différentes fractions.

A titre d'exemple, la critique du spectre de $SiCl_3Br$ décrit par Hemptine, Vouters et Feys a été présentée.

Le dosage direct de l'oxygène dans la houille ;
par MM. Henri Lefebvre et Constantin Georgiadis.

La méthode utilisée par les auteurs est une adaptation de celle de Ter Meulen et Heslinga, qui consiste à distiller la houille à 1000° dans une atmosphère d'hydrogène, et à craquer et hydrogéner catalytiquement les gaz dégagés dans des conditions telles que tout l'oxygène engagé dans la prise d'essai dans une combinaison organique se retrouve à l'état d'eau, facile à doser.

Les difficultés et le temps nécessaire sont du même ordre que pour l'utilisation de la grille organique classique, mais l'appareillage est un peu plus compliqué. De nombreux essais de contrôle ont été effectués, et ont montré que la précision relative du dosage direct de l'oxygène est comparable à celle du dosage du carbone.

C'est une erreur de croire que le dosage direct de l'oxygène dans les matières organiques est plus malaisé que celui des autres éléments, et le « dosage par différence », dont on se contente trop fréquemment, même quand on n'a pas dosé tout le reste, est une simplification qui ne se justifie généralement pas.

Le dosage direct de l'oxygène a été fait dans un très grand nombre d'échantillons de houille, dont les principales propriétés ont été également étudiées. Des résultats déjà acquis, dont le détail sera communiqué ultérieurement, se dégage cette conclusion : la teneur en oxygène, à égale teneur en matières volatiles, exerce une influence considérable et systématique sur le comportement de la houille au cours de sa cokéfaction.

Société Chimique de France. — Section de Marseille.

Séance du 3 février 1945.

Présidence de M. E. Raymond, *Président.*

Action antioxygène de quelques substances sur les esters méthyliques d'acides gras;
par P. Dubouloz et M. F. Hedde.

Les essais ont été pratiqués en mesurant l'indice de LEA sur de petites quantités d'esters gras exposés à l'air, à 100°, après incorporation de différentes substances. La mesure de l'indice est faite d'après la technique de Gorbach (1), en remplaçant la lecture du volume écoulé par la pesée de la microburette. On a une précision de 1 à 2 unités en opérant sur 10 mg de produits. Les esters, obtenus à partir de l'huile de palme, passaient entre 130° et 170° sous 1/10 mm de Hg. Les prises d'essai de 10 mg, en solution dans 0,2 cm^3 de chloroforme, étaient introduites au fond de tubes à essai identiques et placées ensuite à l'étuve à 100°.

En l'absence de tout antioxygène, la courbe de l'indice, après avoir montré un temps de latence d'environ 1 heure, passe par une valeur maximum de 180, à la 4e heure, puis décroît.

Les résultats obtenus avec différentes substances sont les suivantes :

Substance	Quantité d'antioxygène ajoutée en microg.	en micromol.	Latence en heure
Hydroquinone	100	0,9	4
Tocophérol	210	0,5	3
α-Naphtol	2	0,014	3
β Naphtol	2	0,014	3
Pyrogallol	1,4	0,011	1 1/2

Le tocophérol utilisé était de l'α-tocophérol Merck de synthèse.

On peut suivre par spectrophotométrie ultra-violette l'hydroquinone mise en expérience : sa courbe disparaît progressivement, sans qu'il apparaisse de quinone. Le noyau benzénique est complètement brisé. La disparition totale de l'hydroquinone coïncide avec la fin de la période de latence.

(1) GORBACH, *Fette und Seifen*, 1940, **47**, 499.

(Laboratoire de Physique
de la Faculté de Médecine de Marseille.)

Recherches sur les antioxygènes naturels de l'huile de palme;
par P. DUBOULOZ, J. LAGARDE et S. LALEMENT.

Les expériences d'OLCOTT et MATTILL ont montré qu'il existait dans l'huile de palme au moins un antioxygène, qu'ils ont décrit sous le nom d'« inhibitol », et qui était très vraisemblablement le tocophérol. Nous avons cherché à mettre en évidence d'autres produits actifs. Nous avons utilisé comme moyen de recherche l'action antioxygène sur la vitamine A (2), en contrôlant le moment venu l'activité des fractions sur les esters méthyliques d'acides gras.

Après saponification de l'huile par HOK alcoolique, on acidifie à chaud par SO_4H_2. SO_4K_2 précipite en phase alcoolique; les acides gras se séparent en entraînant la majeure partie du carotène. Les antioxygènes viennent avec le précipité salin que l'on dessèche par SO_4Na_2, et qu'on extrait à l'acétone.

Le produit brut est fractionné par l'alcool éthylique à titres croissants : 60, 70, 80 et 90°, puis par l'alcool absolu et l'éther de pétrole. On trouve une activité antioxygène dans les portions à 70° et à 90°, les autres étant inactives.

La fraction à 70°, soumise à la chromatographie sur alumine, donne une portion entraînable par l'éther de pétrole à 5 0/0 de méthylal : il s'agit certainement de tocophérol; la courbe d'absorption dans l'ultra-violet présente un contrefort caractéristique vers 2950 Å. La concentration ainsi déterminée est très faible : de l'ordre du cg par kg d'huile; elle correspond à l'activité antioxygène observée sur la vitamine A; elle est trop faible pour permettre la détermination d'activité sur les esters gras. Il n'est pas exclu que la fraction à 70° contienne également un produit faiblement actif sur les esters, autre que le tocophérol.

La fraction venant à 90° est riche encore en caroténoïdes. On l'en débarrasse par ébullition avec du dioxane contenant 5 0/0 d'anhydride maléique, puis neutralisation avec HOK alcoolique et extraction à l'éther. Après chromatographie sur alumine, on obtient au moins trois fractions : l'une, entraînée par l'éther de pétrole à 5 0/0 de méthylal, active; la seconde, entraînée par l'éther de pétrole à 10 0/0 de méthylal, inactive; la troisième, entraînée par l'éther de pétrole à 10 0/0 d'alcool, active. Il y a donc au moins deux antioxygènes dans la fraction à 90°. Les spectres ultra-violets ne sont pas caractéristiques.

Dans une huile rance, la fraction à 90° a perdu toute activité, alors que la fraction à 70° a conservé celle qu'elle possédait sur la vitamine A. Ceci confirme l'observation d'OLCOTT et MATTILL, que le tocophérol peut subsister au moins quelques temps dans les huiles rances (3).

Ce travail est poursuivi grâce à une subvention accordée par l'I. R. H. O., que nous tenons à remercier ici.

(1) OLCOTT et MATTILL, J. *Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1627 et 2204. — (2) DUBOULOZ, HEDDE et GASQUY, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1943, **25**, 1186. — (3) OLCOTT et MATTILL, *J. Biol. Chem.*, 1934, **104**, 422.

(Laboratoire de Physique
de la Faculté de Médecine de Marseille.)

Microdosage du soufre dans les substances organiques par volumétrie,
par C. DUMAZERT et R. SENEQUIER.

La substance organique est détruite soit par combustion dans un courant d'oxygène en utilisant le tube de perles selon PREGL, soit par chauffage en présence de peroxyde de sodium dans un micro-autoclave. Dans les deux cas, on obtient une liqueur aqueuse que l'on acidifie par un excès d'acide chlorhydrique. On ajoute, à

l'ébullition, 2 cm³, exactement mesurés, d'une solution M/40 de chlorure de baryum, puis on évapore à sec au bain-marie pour chasser l'acide chlorhydrique. On reprend par très peu d'eau distillée et par 2 cm³ d'une solution acéto-acétique (acide acétique M et acétate de sodium M, parties égales). On ajoute 2 cm³, mesurés avec précision, d'une solution 0,1 N de chromate de potassium (6,473 g pour 1.000 cm³) et on chauffe pendant 15 minutes au bain-marie bouillant. On filtre sur un petit filtre sans cendres et on recueille le filtrat et les eaux de lavage du précipité, soit 40 cm³ au total. Dans ce filtrat on dose l'excès de chromate par chromométrie (THIVOLLE et SONNTAG, *Bull. Soc. Chim. biol.*, 1939, **21**, 1353). Pour cela, on ajoute 2,5 cm³ d'acide sulfurique à 66 0/0, puis 0,5 cm³ d'une solution à 0,1 g 0/0 de diphénylbenzidine dans 100 cm³ d'acide sulfurique à 66 0/0, et on verse, à l'aide d'une burette graduée en dixièmes de cm³, une solution de ferrocyanure de potassium 0,01 N jusqu'à disparition de la coloration violette. Le virage est d'une netteté satisfaisante quand on utilise *exactement 0,5 cm³* de la solution *fraîchement préparée* de diphénylbenzidine. La teneur en soufre de la prise d'essai est donnée par l'expression : $(V-v).0{,}1067.\alpha$ mg où V cm³ est le volume de la solution de ferrocyanure versé au cours du dosage, v cm³ celui versé à la suite de l'essai témoin et α le coefficient de la solution de ferrocyanure 0,01 N déterminé en prenant la solution de chromate de potassium 0,1 N comme étalon.

Des contrôles effectués à partir d'une solution d'acide sulfurique ont montré que cette nouvelle application de la chromométrie permet de doser de 0,3 à 1,5 mg de soufre avec une précision de ± 0,5 0/0. Les erreurs commises au cours de nombreux dosages de soufre dans diverses substances organiques (sulfonal, cystine, méthionine, et autres) sont de l'ordre de ± 1 0/0. Cette technique paraît supérieure à celle que nous avons proposée antérieurement et se terminent par le titrage iodométrique de l'excès de chromate. En effet, les sels de chrome donnent avec l'hyposulfite de sodium un ion complexe et cette réaction parasite implique alors l'emploi d'un *facteur empirique* dans les calculs du résultat. Tel n'est pas le cas de la présente technique.

Réaction de Sakaguchi et groupements guanidiques libres des protéines ;
par Jean ROCHE et Marcel MOURGUE.

On admet classiquement, à la suite des travaux de KOSSEL et de ses élèves, que le groupement guanidique de l'arginine (acide δ-guanido-α-aminovalérianique) ne participe à aucune combinaison dans les protéines. Cette opinion, basée principalement sur le fait que la nitration des protéines conduit à la formation de nitro-arginine, nous paraît devoir être revue. En effet, s'il est certain que la plus grande partie des groupements guanidiques de l'arginine présente dans les protéines est libre, il est très probable qu'une fraction de ceux-ci est comprise dans des combinaisons relativement labiles.

La réaction de SAKAGUCHI (coloration rosée en présence d'α-naphtol et d'hypobromite de sodium en milieu sodique) permet de caractériser les groupements guanidiques monosubstitués, dont elle est spécifique, et sa mise en œuvre dans des conditions bien définies permet de doser ceux-ci (*). Elle est positive dans les solutions des protéines (édestine, caséine, ovalbumine, etc.), d'où elle disparaît sous l'action du formol en excès et réapparaît lorsque celui-ci en est éliminé, opération qui régénère les groupements guanidiques libres ayant contracté avec le formol une combinaison se dissociant par la suite en l'absence de ce réactif. La réaction de SAKAGUCHI est alors moins intense que ne permet de le prévoir la teneur en arginine des protéines. Tout se passe comme si, dans les protéines naturelles ou ayant subi l'action du formol et après élimination de celui-ci, une partie des groupements guanidiques de l'arginine ne donnait pas la réaction de SAKAGUCHI ou si celle-ci était moins intense lorsque l'arginine est engagée dans des combinaisons peptidiques par des groupements –COOH et –NH_2.

En revanche, l'intensité de cette réaction correspond à la teneur en arginine des protéines après leur hydrolyse partielle (8 à 14 heures de traitement par SO_4H_2 ou ClH à 25 0/0 à ébullition, en passant, après le début de celle-ci (4 à 6 heures) par un maximum supérieur de 10 à 30 0/0 à la théorie. Pareil fait est observé lors de la dégradation des mêmes corps par la papaïne, la pepsine ou la trypsine (ROCHE et JEAN; ROCHE et VIALATTE). Un certain degré d'hydrolyse est donc nécessaire pour que la totalité de l'arginine présente dans les protéines donne quantitativement la réaction des groupements guanidiques monosubstituées (**).

L'hypothèse qu'une partie de ceux-ci n'est pas libre dans les protéines cadre avec le fait suivant. L'action de l'hypobromite de sodium en milieu alcalin sur les protéines détruit les groupements guanidiques donnant la réaction de SAKAGUCHI, mais celle-ci est positive sur les produits de l'hydrolyse acide des protéines ainsi traitées. Dans le cas particulier de l'édestine, la fraction des groupements guanidiques échappant à l'action de l'hypobromite de sodium et présente dans l'hydro-

lysat total correspond à 15-20 0/0 de l'arginine totale. Il est probable qu'elle existe dans l'édestine à l'état d'amide guanidique, de telles liaisons pouvant servir de « pont » entre des chaînes polypeptidiques apportant l'une -COOH et l'autre $H_2N-C(:NH).NH-R$.

Du point de vue pratique, les faits rapportés dans cette note montrent que les dosages de l'arginine basés sur la réaction de Sakaguchi ne sauraient être appliqués correctement aux protéines qu'après une hydrolyse assez profonde de celles-ci. Afin d'éviter toute erreur, il y a lieu de ne les mettre en œuvre que sur les produits de l'hydrolyse acide totale des protéines.

(*) La mesure colorimétrique de l'intensité de la réaction de Sakaguchi et sa détermination au photomètre de Pulfrich ont permis d'utiliser cette réaction pour le dosage de l'arginine et des corps possédant un groupement guanidique monosubstitué (Weber, Jorpes. Dumazert et Poggi).

(**) L'excès observé après une brève hydrolyse ne peut pas être expliqué avec certitude. Il peut tenir soit à l'existence de groupements guanidiques labiles n'appartenant pas à l'arginine et se détruisant par hydrolyse prolongée, soit au fait que certains polypeptides d'arginine donnent une réaction de Sakaguchi particulièrement intense. Cette dernière hypothèse cadre mal avec la possibilité d'effectuer un dosage correct des groupements guanidiques monosubstitués par les méthodes basées sur la réaction de Sakaguchi lorsque l'on applique celle-ci à de très nombreux corps (arginine, agmatine, arcaine, syntaline, etc.), dont certains renferment plusieurs de ces groupements.

Des faits du même ordre ont néanmoins été signalés avec d'autres réactions colorées d'acides aminés, en particulier celles du tryptophane et de la cystéine.

Sur l'action synthétisante des phosphatases ;

par Jean Roche, Nguyen van Thoai et Éliane Danzas.

Divers auteurs, entre autres von Euler, admettent que la synthèse des esters phosphoriques est catalysée dans les cellules par un enzyme, dit phosphatèse, distinct des phosphatases, dont l'activité serait spécifiquement hydrolysante. Le travail résumé dans cette note montre qu'il n'en est pas ainsi et que les faits sur lesquels repose cette hypothèse tiennent à la *présence dans les cellules d'un activateur de la synthèse enzymatique des esters phosphoriques.*

La précipitation alcoolique ou acétonique d'extraits aqueux de muqueuse intestinale (1 heure d'extraction à 25° du tissu n'ayant subi aucune autolyse), celle d'extraits hydroalcooliques de rein, permettent d'obtenir des phosphatases douées d'un pouvoir hydrolytique élevé vis-à-vis des glycérophosphates, mais presque dépourvues d'activité synthétisante. Par contre les extraits aqueux de muqueuse intestinale très fraîche catalysent énergiquement les deux réactions, l'équilibre du système synthétisant un mélange de glycérophosphates à partir de glycérol et d'ions phosphoriques à pH = 8,8 étant atteint en 36 à 48 heures. On pouvait donc penser que la purification des phosphatases brutes en élimine un produit favorisant leur activité synthétisante et non leur pouvoir hydrolytique.

L'activateur naturel de la synthèse des esters phosphoriques, très labile, a été extrait du foie de Chien, de l'intestin de Chien, des amandes douces par macération de 1 heure à 25°, précipité par l'acétate neutre de plomb et régénéré de sa combinaison saturnine par SH_2. Il peut être séparé des extraits d'organe par dialyse de ceux-ci à 37° et se détruit spontanément au cours de l'autolyse des cellules et de leurs produits de macération aqueuse. Il est inactivé par chauffage de 5 minutes à 100°. Il ne présente aucune spécificité d'organe et exerce ses effets aussi bien sur les phosphatases alcalines de l'intestin ou du rein (pH optimum = 8,8) que sur les phosphatases acides du foie ou des amandes douces (pH optimum = 5,6). Lorsque ces enzymes opèrent la synthèse des glycérophosphates en présence de quantités relativement faibles de phosphates, l'activateur se détruit spontanément avant que l'équilibre soit atteint, ce qui se traduit par une rapide régression de la synthèse, laquelle reprend ensuite très lentement (courbe « en cloche » des p. 100 P estérifiés en fonction du temps).

Les ions Mg^{++} et Mn^{++} favorisent la synthèse enzymatique des esters phosphoriques par les phosphatases dialysées pendant 3 jours à 37°, toutefois plus faiblement que l'activateur naturel, lequel n'accélère que de façon minime l'hydrolyse des mêmes corps par les enzymes bruts ou purifiés. Il est probable que l'action de ces cations est due à une *réactivation* tenant à la fixation des métaux, laquelle reconstitue le système enzymatique dont le métal naturel (sans doute Mg) s'est dissocié au cours des opérations de dialyse.

L'action de l'effecteur naturel de la synthèse ne semble pas reposer sur une réaction de transphosphorylation.

Sur le microdosage de la diiodotyrosine :
par Raymond Michel.

La diiodotyrosine chauffée en milieu fortement acide régénère quantitativement la tyrosine que l'on peut doser colorimétriquement par la méthode de Folin et Marenzi (1). Nous basant sur ce principe, nous avons réalisé antérieurement avec J. Roche et M. Moutte (2), le dosage de la diiodotyrosine dans des quantités de protéines iodées renfermant de 1 à 5 mg de cet acide aminé. L'application de la méthode à des quantités de diiodotyrosine inférieures à 1 mg a exigé la mise au point d'une autre méthode que nous décrivons brièvement dans cette note.

Le principe de la méthode est le suivant : le diiodotyrosine chauffée en milieu faiblement alcalin en présence d'hydrazine libère quantitativement son iode en donnant naissance à de la tyrosine (3) dont le dosage est réalisé selon la micro-méthode de Bernhart modifiée (4). Le mode opératoire proposé est le suivant : 0.12 à 3 mg de diiodotyrosine dissous dans 4 cm³. HONa N additionnés de 130 mg de sulfate d'hydrazine sont chauffés pendant 2 heures à 120° C au bain d'huile dans un petit ballon jaugé de 10 cm³ surmonté d'un réfrigérant à reflux. Dans ces conditions la diiodotyrosine est transformée quantitativement en tyrosine. Après refroidissement on ajoute 0.80 cm³ SO_4H_2 10 N puis, avec précaution, par petites portions et agitant 3 cm³ de solution fraîche de NO_2Na à 5 0/0 et 1 cm³ de solution d'urée à 3 0/0. Lorsque le dégagement gazeux est à peu près terminé on complète à 10 cm³ avec de l'eau distillée l'iode libre est alors extrait en 3 fois par 10 cm³ de $CHCl_3$. On effectue ensuite une prise d'essai de la solution aqueuse contenant de 50 à 200 γ de tyrosine qu'on amène à un volume de 20 cm³.

On ajoute 1,50 cm³ de SO_4Hg à 15 0/0 dans SO_4H_2 5 N. Le mélange est chauffé pendant 10 minutes au bain-marie bouillant. Après refroidissement on ajoute 1 cm³ SO_4H_2 7 N puis 1 cm³ NO_2Na à 1 0/0. On agite. Après centrifugation l'intensité de la coloration rouge obtenue est déterminée au photomètre de Pulfrich (filtre S_{50}) en se référant à une courbe d'étalonnage préalablement obtenue sur de la tyrosine pure en tenant compte du fait que 1 mg de tyrosine correspond à 2,46 mg de diiodotyrosine. Le dosage est exact à ∓ 2 0/0 près.

L'application de cette méthode aux protéines iodées artificiellement comporte au préalable l'hydrolyse alcaline de la protéine sans élimination de la thyroxine (*). Pour cela on place 20 mg environ de protéine iodée dans le petit ballon à hydrolyse puis 0,8 cm³ de HONa 5 N. On chauffe à reflux pendant 20 heures à 120° C au bain d'huile. Après refroidissement, on ajoute 3,20 cm³ d'eau distillée et 130 mg de sulfate d'hydrazine. On continue ensuite l'opération comme précédemment.

Les résultats obtenus sur l'iodocaséine sont identiques à ceux déterminés avec des quantités dix fois plus fortes de protéine par la méthode décrite antérieurement.

(1) O. Folin und A. D. Marenzi. *Journ. of biol. Chem.*, 1929, t. 83-89. — (2) J. Roche, R. Michel et M. Mouttet. *Bul. Soc. Ch. de France*, juin 1944, sous presse. — (3) H. Paal und G. Motz. *Biochem. Ztschr.*, 1935, 279, 106. — (4) F. W. Bernhart. *Proc. Am. Soc. Biol. Chemists*, 1938, 32, 10.

(*) Il est à noter que la coloration obtenue, par application de la technique de dosage à des solutions de thyroxine, est insignifiante même pour 1 mg de ce produit.

Caractères des graines et huiles de caméline de Provence ;
par M. Carrière.

La culture de la caméline (*Camelina sativa*) a été reprise en France en même temps que celle du colza, conséquence des difficultés que nous impose la guerre.

Le cycle végétatif de la caméline dure de 90 à 100 jours, le rendement en huile est environ 400 à 450 kg à l'hectare.

La caméline, qui n'est pas très exigeante sur la qualité du terrain, supporte la chaleur et la sécheresse et constitue une culture appropriée à la Provence.

L'huile de caméline est peu connue, aussi avons-nous pensé indiquer les principaux caractères d'une huile provenant de la récolte 1943.

La graine contient de 33,9 à 38,7 0/0 de matières grasses. Un lot de graines nous a donné à l'analyse les caractères suivants :

Humidité	5,9
Matières grasses (éther pétrole) 60-80°	38,7
Matières protéiques	19,22
Cellulose	3,92
Cendres	3,71
Extractif non azoté	28,55

L'huile extraite à l'éther de pétrole 60°-80° a une belle couleur jaune et possède une odeur de choux pas très accusée. Les caractères physiques et chimiques déterminés par les méthodes internationales sont les suivants :

Densité à 20°	0,9239
Indice de réfraction à 20°	1,4768
Viscosité CGS à 34°	0,3213
— 61°,5	0,1385
— 80°	0,0893
— 100°	0,0647
Acidité oléique	2,25
Indice de saponification	186,7
— d'iode	150
— de sulfocyanogène	101,5
— de polybromures	34,3
— de Hehner	95,7
PM des acides gras	292
Indice d'iode des acides gras	158,5

D'après ces caractères : indice de sulfocyanogène supérieur à 90 et indice de polybromure élevé, l'huile contient une assez forte proportion d'acide linoléique et son emploi dans l'industrie des peintures et vernis semble tout indiqué.

Nouvelle synthèse d'aldéhydes-esters à chaîne normale ;
par Pierre BAUDART.

Les termes supérieurs (à partir de C_9) s'obtiennent aisément : il suffit d'ozoniser dans des conditions déterminées, les esters des acides oléique, érucique, undécylénique et ses homologues supérieurs pour obtenir respectivement les aldéhydes esters en C_9, C_{13}, C_{10}, etc... La matière première est abondante et peu coûteuse (NOLLER et ADAMS, *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 1080, 1926; TOMEKO et ADAMS, *Id.*, 1927, **49**, 526). La préparation des termes inférieurs est, par contre, très délicate. Dans le présent travail, j'ai mis au point une méthode de synthèse utilisant comme point de départ les monoesters de diacides. Le principe est le suivant : la fonction acide libre est transformée en fonction nitrile, celle-ci réduite par Cl_2Sn suivant la méthode de H. STEPHEN (*J. Chem. Soc.*, **127**, 1874, 1925 et 2786, 1930) conduit à l'aldéhyde.

Mode opératoire. — 1 mol d'acide-ester est transformée en chlorure-ester par $SOCl_2$ suivant les méthodes habituelles. Celui-ci débarrassé de l'excès de $SOCl_2$ est versé lentement dans une solution d'ammoniaque concentrée maintenue à 0° et agitée mécaniquement. L'amide-ester obtenue, séparée par filtration et séchée est traitée par 1,5 mol de $SOCl_2$ à l'ébullition pendant 30-45 minutes. Le mélange repris par de l'eau glacée, lavé à CO_3Na_2, rectifié dans le vide, fournit un nitrile-ester. 1 mol de ce nitrile est ajoutée à l'huile éthérée » obtenue préalablement en faisant passer un courant de ClH sec dans une suspension de 1,5 mol de $SnCl_2$ anhydre dans 8 à 10 mol d'éther sec jusqu'à disparition de toute particule solide. Le tout est laissé au repos pendant un temps variable suivant le nitrile-ester traité (1 semaine à 1 mois). L'imino-chlorure-ester qui se dépose est séparé par décantation, dissout dans l'eau et la solution chauffée au bain-marie jusqu'à ce que l'aldéhyde se sépare en une couche huileuse que l'on extrait à l'éther de pétrole, lave à CO_3Na_2 et rectifie dans le vide.

J'ai ainsi préparé : l'aldéhyde-ester adipique, obtenant successivement : hexanamide-6-oate-1 d'éthyle F. 75°-76°, hexane-nitrile-6-oate-1 d'éthyle Eb_3 : 103°-105°, hexanal-6-oate-1 d'éthyle Eb_3 : 97°-98° (rendement à partir de l'adipate acide d'éthyle, 50 à 60 0/0.

$n_D^{25} = 1,4418$ 2.4-dinitrophénylhydrazone F. 75°
$d_4^{15} = 1,039$ Semicarbazone F. 86°

L'aldéhyde-ester subérique : octanamide-6-oate-1 d'éthyle F. 63°-64°, octanétrile-6-oate-1 d'éthyle Eb_2 : 130°-133°, octanal-8-oate-1 d'éthyle Eb_3 : 127°-129° (Rt, 40 : à 50 0/0).

$n_D^{25} = 1,4325$ 2.4-dinitrophénylhydrazone F. 64°
$d_4^{25} = 0,978$ Semicarbazone F. 74°

MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE

N° 70. — Action de l'acide periodique sur le saccharose. II. Hydrolyse à 100° de l'acide obtenu après oxydation par l'acide periodique puis par le brome; par MM. P. FLEURY et J. COURTOIS (5.3.43).

Les fonctions α-glycol du saccharose sont oxydées par l'acide periodique qui respecte les trois ponts oxydiques.

Le tétraldéhyde formé a été oxydé par le brome en un tétracide (Fleury et Courtois) (5). Ce tétracide libre est rapidement hydrolysé en donnant naissance à des substances réductrices. Après avoir effectué quelques réactions analytiques sur l'hydrolysat, nous avons confirmé la constitution du tétracide en identifiant les produits formés au cours de l'hydrolyse.

1° Aldéhyde glycolique et anhydride carbonique provenant tous les deux de la décarboxylation spontanée de l'acide hydroxypyruvique libéré primitivement par l'hydrolyse.

2° Acide *d*-glycérique isolé sous forme de sel de strontium.

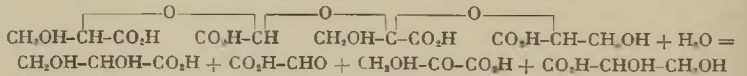
3° Acide glyoxylique identifié :

a) Par oxydation bromée en acide oxalique qui a été isolé;

b) Par condensation avec l'acétophénone en acide diphénylacylacétique qui a été également isolé.

Dans le mémoire précédent nous avons montré que le saccharose était oxydé par l'acide periodique avec rupture de ses fonctions α-glycol, les ponts oxydiques se trouvant respectés. Les données analytiques concordent avec la formation d'un tétraldéhyde, les fonctions aldéhydiques ont été oxydées par le brome et nous avons isolé les sels de baryum et strontium d'un corps qui semble homogène et dont la composition concorde avec celle du tétracide attendu. Afin de confirmer sa constitution nous l'avons hydrolysé. L'hydrolyse des diacides dérivant des hétérosides s'accompagne de la rupture du pont oxydique et de la formation de deux monoacides qui peuvent être identifiés. Jackson et Hudson (6). En tenant compte de leurs résultats, notre tétracide devrait être hydrolysé de la façon suivante : le radical dérivant du fructose donnerait naissance à de l'acide hydroxypyruvique (dont la fonction cétonique représente celle du lévulose primitif) et à de l'acide *d*-glycérique, le radical dérivant du glucose fournirait l'acide glyoxylique (où l'on retrouve le groupement aldéhydique du glucose) et l'acide *d*-glycérique.

Les fonctions alcool portées par les carbones 4-5-6 étant disposées de la même façon dans le glucose et le fructose, les deux corps conduiront au même acide *d*-glycérique.



$$CH_2OH\text{-}CH\text{-}CO_2H \quad CO_2H\text{-}CH \quad CH_2OH\text{-}C\text{-}CO_2H \quad CO_2H\text{-}CH\text{-}CH_2OH + H_2O =$$
$$CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CO_2H + CO_2H\text{-}CHO + CH_2OH\text{-}CO\text{-}CO_2H + CO_2H\text{-}CHOH\text{-}CH_2OH$$

Nous avons d'abord effectué un certain nombre de réactions qualitatives permettant d'identifier ces trois corps, puis nous avons étudié la vitesse d'hydrolyse du tétracide, enfin nous avons séparé et identifié les trois corps.

Etude qualitative du tétracide et de ses produits d'hydrolyse. — A la température ordinaire, le sel de baryum du tétracide ne réduit ni l'acide periodique ni le réactif de Nessler, ni la liqueur de Fehling.

Chauffé avec quelques gouttes de résorcinol à 1 0/0 et de l'acide sulfurique concentré, il donne très nettement la réaction de Möhler-Denigès (2), la teinte rouge grenat avec des traces de corps est beaucoup moins saturée de violet qu'en effectuant la réaction sur l'acide tartrique. Avec le dioxynapthalène en milieu sulfurique à 100° on obtient une coloration marron foncé (réaction d'Eegriwe (3)). Une solution à 2 0/00 de sel de baryum portée 10 minutes à 100° avec 10 0/0 de ClH N libère des composés réducteurs qui, à la température ordinaire réduisent l'acide periodique, le réactif de Nessler et la liqueur de Fehling.

Fischer, Baer et Niedecker (4) ont décrit un certain nombre de réactions réductrices de l'aldéhyde de l'acide tartronique (CHO-CHOH-CO_2H) isomère aldéhydique de l'acide cétonique hydroxypyruvique CH_2OH-CO-CO_2H. Les produits d'hydrolyse du tétracide ne donnent pas ces réactions réductrices; à la température ordinaire ils ne réduisent en milieu acétique ni le nitrate d'argent, ni l'acétate de cuivre, ni le molybdate d'ammonium. A chaud le sel d'argent et le molybdate sont seuls réduits. L'hydrolysat, mélangé à du tryptophane, donne au contact de l'acide sulfurique concentré un anneau violet identique à celui obtenu en substituant de l'acide glyoxylique dilué à l'hydrolysat. Cet hydrolysat donne, avec le

perchlorure de fer dilué, la réaction de Berg des acides alcools. En milieu alcalin le chlorure ferrique ne donne pas naissance à la teinte violette des énols.

Par hydrolyse spontanée à froid du tétracide libre il n'apparaît pas de corps donnant la réaction de Legal.

Ces diverses réactions indiquent la formation par hydrolyse de produits réducteurs, α d'acide-alcool; les réactions des acides glycérique et glyoxylique sont positives; il se forme en outre une autre substance réduisant la liqueur de Fehling à la température ordinaire.

Hydrolyse à 100° en fonction du temps. — Nous avons dosé les substances réductrices en fonction de la durée d'hydrolyse : 0,10 g de sel de baryum du tétracide sont additionnés d'acide sulfurique normal en quantité nécessaire pour insolubiliser exactement le baryum; la solution complétée à 20 cm³ est portée au bain-marie bouillant sous réfrigérant; nous avons déterminé ensuite l'action réductrice : 1° Sur le réactif de Nessler en 24 heures à la température ordinaire; 2° sur la liqueur de Fehling selon la technique de Bertrand. Nos résultats sont réunis dans le tableau I, la rupture du pont oxydique reliant les restes des deux sucres dans le tétracide paraît à peu près aussi rapide que dans le saccharose, l'hydrolyse du tétracide, en effet, est terminée en 15 minutes. Les substances réductrices formées ont le même pouvoir réducteur sur les sels cuivriques et sur les sels mercuriques.

Nous avons suivi polarimétriquement l'hydrolyse du tétracide, le pouvoir rotatoire dextrogyre diminue régulièrement, il devient très faible tout en restant faiblement mais nettement dextrogyre; malheureusement l'apparition de substances brûnâtres rend impossible les lectures polarimétriques après une certaine durée d'hydrolyse.

Tableau I.

Durée d'hydrolyse.....	0	5 min.	15 min.	30 min.	60 min.
Cm³ d'O M/20 fournis par les sels mercuriques.....	0	2,6	5,0	5,0	5,0
Cm³ d'O M/20 fournis par les sels cuivriques	0,14	3,36	4,75	—	5,1

Hydrolyse du tétracide en fonction du temps, d'après le pouvoir réducteur soit sur l'iodomercurate alcalin, soit sur la liqueur cuprototassique.

Au cours de ces divers essais nous avons été frappés par le fait qu'il apparaissait progressivement un dégagement gazeux. Le gaz a été identifié à l'anhydride carbonique, nous avons supposé qu'il provenait de la décarboxylation de l'acide hydroxypyruvique en CO_2 et aldéhyde glycolique (diose).

$$CH_2OH — CO — CO_2H = CH_2OH — CHO + CO_2$$

La formation de diose expliquerait la réduction du réactif de Fehling à la température ordinaire par le tétracide hydrolysé. Nous avons alors dosé l'acide carbonique libéré par hydrolyse.

Dosage de l'anhydride carbonique libéré par hydrolyse. — Le sel de baryum du tétracide est traité par de l'acide sulfurique dilué; le flacon est plongé jusqu'au col dans un bain-marie bouillant, il est traversé par un courant d'air privé d'anhydride carbonique par barbotage préalable dans deux flacons laveurs contenant de la soude et de l'eau de baryte. CO_2 est capté dans deux autres flacons contenant de la baryte titrée additionnée de 20 0/0 de chlorure de baryum, la baryte en excès est titrée à la phtaléine par une solution titrée d'acide chlorhydrique renfermant 20 0/0 de Cl_2Ba, selon la technique de Winkler. Le dernier flacon est relié à une trompe pour assurer le cheminement du courant gazeux.

CO_2 commence à se dégager au bout d'un quart d'heure, il ne provient donc pas de carbonates, on recueille en 1 heure 50 0/0 de la quantité totale dégagée, 40 0/0 dans la 2e heure, 10 0/0 dans la troisième. Le dégagement de CO_2 est bien plus lent que la libération des fonctions réductrices, il provient donc d'une réaction accessoire. Nous avons dosé, après 3 heures d'hydrolyse : *a*) CO_2 dégagé; *b*) l'excès d'acide demeurant en solution; *c*) les substances réductrices libérées à l'aide du réactif de Nessler et de l'hypoïodite. Le sel de baryum ayant une hydratation variable, nous indiquons dans le tableau II les chiffres trouvés et les chiffres théoriques calculés en supposant qu'une molécule de tétracide libère une molécule d'acide carbonique, deux aldéhydes (acide glyoxylique et aldéhyde glycolique) et qu'il disparaît une molécule d'acide monovalent (décarboxylation en aldéhyde glycolique de l'acide hydroxypyruvique).

Nous avons effectué un essai identique sur le sel de strontium du tétracide. Nos divers résultats (tableau II) sont ramenés à 1 g de sel.

Le dégagement d'anhydride carbonique concorde assez bien avec la théorie; par molécule d'anhydride dégagé il a disparu une molécule d'acide monovalent, ce qui indique son origine à partir d'un carboxyle. La concordance des pouvoirs

TABLEAU II.

	Sel de baryum		Sel de strontium	
	Théorie	Trouvé	Théorie	Trouvé
Cm^3 de CO_2 N/10 (M/20) fixés par la baryte	31,1	31,4	36,83	38,3
Diminution d'acidité de la solution (en cm^3 d'acide N/10)	15,5	13,25	18,41	21,0
Aldéhydes M/10 libérés dosés par mercuroréduction	21,2	25,1	—	—
Aldéhydes M/10 libérés dosés à l'hypoïodite	31,1	25,9	36,83	30,8

Décomposition à 100° de l'acide hydroxypyruvique résultant de l'hydrolyse du tétracide.

réducteurs vis-à-vis des sels mercuriques et de l'hypoïodite indique que les substances réductrices sont uniquement aldéhydiques. *A priori* l'acide hydroxypyruvique ne doit pas réduire l'hypoïodite en tant que cétone, mais il pourrait être ioduré en iodoforme car il possède le groupement CH_3OH -CO, nous n'avons pas décelé la formation d'iodoforme. D'autre part il devrait réduire le réactif de Nessler; en effet Schuster (8) a observé que l'hydroxyacétophénone CH_2OH-CO-C_6H_5 réduisait ce réactif à la température ordinaire.

Nous obtenons cependant une quantité de substances réductrices inférieures à la théorie mais l'aldéhyde glycolique semble se polymériser au cours de la réaction car le mélange prend une teinte brune. On ne peut admettre, en effet, que cet aldéhyde a été entraîné par la vapeur d'eau car dans l'essai avec le sel de strontium nous avons eu soin de faire barboter le gaz sortant du flacon dans de l'eau distillée, eau qui a été ajoutée ensuite à l'hydrolysat.

Nous avons alors cherché à identifier séparément les trois corps formés par hydrolyse.

I. — *Identification de l'aldéhyde glycolique.*

Nous avons soumis à l'entraînement par la vapeur d'eau à 100° une solution de tétracide de baryum additionnée d'acide sulfurique. Il passe lentement dans le distillat une substance neutre, réduisant à la température ordinaire la liqueur de Fehling, or, l'aldéhyde glycolique est entraînable par la vapeur d'eau et réduit le Fehling à froid.

D'autre part, on sait que l'acide periodique oxyde rapidement à 20° l'aldéhyde glycolique en aldéhyde formique et acide formique.

$$CH_2OH — CHO + O = HCO_2H + HCHO$$

Cette réaction qui substitue un aldéhyde à un autre ne modifie pas le pouvoir mercuro-réducteur.

Or nous avons constaté que le distillat ne contient qu'un aldéhyde, que les actions réductrices exercées sur le distillat par le réactif de Nessler et par l'hypoïodite sont quantitativement égales et que pour une molécule d'aldéhyde, estimée d'après le pouvoir mercuro-réducteur, il y a réduction d'une molécule d'acide periodique sans qu'il y ait modification du pouvoir mercuro-réducteur. De plus, après nous être assuré que le distillat ne renferme pas d'aldéhyde formique, nous avons pu isoler, après oxydation periodique, la combinaison caractéristique aldéhyde formique-dimédon. Ainsi le distillat contient un aldéhyde réduisant une molécule d'acide periodique en donnant naissance à une molécule d'aldéhyde formique, ces propriétés caractérisent l'aldéhyde glycolique.

Une autre partie du distillat a été oxydée par le brome en présence de carbonate de baryum; après élimination de l'excès de brome la solution ne réduit plus ni l'acide periodique, ni le réactif de Nessler, ce qui concorde avec la formation d'acide glycolique.

Avec le dioxy-1.7-naphtalène en milieu sulfurique il se développe à 100° une coloration violet permanganate caractéristique de l'acide glycolique. Eegriwe (3).

Nous espérions compléter l'identification de l'aldéhyde glycolique par l'isolement d'une combinaison définie, mais le distillat renferme trop peu d'aldéhyde, ce dernier se polymérise par concentration. Nos nombreux essais ont été infructueux, le distillat traité par la phénylhydrazine fournit une petite quantité d'osazone qu'il n'a pas été possible d'obtenir pure, l'osazone de l'aldéhyde glycolique est la dihydrazone du glyoxal. L'osazone obtenue fondait instantanément au bloc à 165°. Un échantillon témoin préparé à partir du glyoxal fondait à 170°-171°.

Oxydée par le brome, la solution d'acide glycolique formée était trop diluée, nous avons pu avoir ainsi des préparations très riches en acide glycolique mais encore impures.

II. — *Identification de l'acide glycérique.*

L'aldéhyde glycolique a été éliminé ne partie par distillation, en partie par dissolution dans l'alcool fort, l'acide glycérique et l'acide glyoxylique ayant été transformés au préalable en sels de baryum insolubles dans l'alcool.

Dans le mélange de ces sels l'acide glyoxylique est oxydé par le brome en acide oxalique, cet acide est éliminé à l'état de sel de baryum, le glycérate de baryum soluble est précipité par l'alcool-éther, privé de baryum par l'acide sulfurique, neutralisé à la strontiane et purifié par cristallisation du sel de strontium. Voici comment nous avons opéré :

1° *Hydrolyse du sel de baryum du tétracide.* — 9,50 g du sel de baryum du tétracide sont triturés au mortier avec 100 cm³ d'eau et 60 cm³ d'acide sulfurique normal. Le mélange est agité pendant 4 heures à la machine, la suspension est transvasée dans un flacon surmonté d'un réfrigérant. Le ballon est porté 3 heures dans un bain-marie bouillant, l'on peut observer un abondant dégagement de CO_2. La solution refroidie est filtrée, neutralisée par l'eau de baryte au rouge de méthyle pour rester en milieu faiblement acide afin de ne pas détruire les aldéhydes. Après filtration nous concentrons sous videjusqu'à 10 cm³;

2° *Séparation du glycérate de baryum d'avec le glyoxylate de baryum.* — Le résidu de la distillation est neutralisé par la baryte en présence de phtaléine et additionné de 500 cm³ d'alcool à 90°, il se forme un précipité recueilli après 24 heures à la glacière,le résidu est repris par 50 cm³ d'eau bouillante et filtré, le précipité A servira à l'identification de l'acide glyoxylique. En effet, le glycérate de baryum est beaucoup plus soluble que le glyoxalate de baryum et se trouve en majeure partie en solution. Pour débarrasser cette solution des petites quantités de glyoxalate qu'elle contient encore, nous l'additionnons de 10 g de carbonate de baryum et en plusieurs fois de 5 cm³ de brome.

Après contact de 4 jours à l'obscurité et agitations fréquentes nous filtrons; le résidu B servira à la recherche de l'acide oxalique. Le filtrat est débarrassé de l'excès de brome par barbotage d'un courant d'air sous pression réduite, le bromure est éliminé par double décomposition avec le carbonate d'argent fraîchement précipité, ce dernier devra être agité mécaniquement avec la solution. Après essorage, le filtrat est débarrassé de traces d'argent par un courant d'hydrogène sulfuré; le sulfure d'argent est éliminé après agitation avec du noir animal et filtration, le filtrat est évaporé à sec, repris par 30 cm³ d'eau de baryte saturée et porté 30 minutes à 100° pour saponifier l'acide glycérylglycérique qui aurait pu se former à partir de l'acide libéré au cours de ces opérations; l'excès de baryte est neutralisé par l'acide sulfurique en présence de phtaléine;

3° *Isolement du glycérate de baryum.* — La solution filtrée est amenée à consistance sirupeuse et précipitée par addition de 100 cm³ d'alcool à 96° puis, après 24 heures, de 30 cm³ d'éther. Le dépôt gommeux repris par 5 cm³ d'eau bouillante est à nouveau précipité par l'alcool-éther. Nous obtenons après dessication 1,491 g d'une poudre blanche; dissoute dans 20 cm³ d'eau, examinée sous 2 dm elle fait dévier à droite de 1°,5' la lumière polarisée. Le baryum est alors précipité par un excès d'acide sulfurique, le précipité de sulfate de baryum correspondait à une teneur de 32,92 0/0 de Ba p. 100 de sel. Théorie pour $(CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CO_2)^2Ba$: 39,48 0/0;

4° *Transformation en glycérate de strontium.* — La solution est neutralisée à la phtaléine par de l'hydrate de strontiane, concentrée au bain-marie, le sulfate de strontium est éliminé et la liqueur surnageante concentrée à consistance sirupeuse, par addition d'un mélange à volumes égaux d'alcool à 96° et d'éther il se dépose une masse gommeuse qui, après deux mois de séjour à la glacière s'est résolue en petits cristaux finement adhérents au verre;

5° *Identification.* — Ces cristaux desséchés à l'air libre renferment 25,05 0/0 de strontium. Théorie pour :

$$(CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CO_2)^2Sr + 2H_2O = 333,6;\ Sr = 26,25\ 0/0.$$

Après une nouvelle recristallisation dans l'alcool-éther nous isolons 0,64 g (rendement 15 0/0) d'un corps contenant 25,13 0/0 de Sr. H 0/0 trouvé : 4,98-5,06. Théorie 4,19. C 0/0 : 21,06-20,36. Théorie 21,58. Ce sel desséché à 100° dans le vide perd 4,90 0/0 de son poids (théorie pour 2 H_2O 10,79 et pour 1 H_2O seul éliminé 5,04). Par séjour à l'air, le sel desséché récupère son hydratation primitive. La composition centésimale du corps isolé concorde assez bien avec celle du glycérate de strontium hydraté.

Nous avons confirmé analytiquement que nous étions en présence du glycérate de strontium :

1° Le sel obtenu donne, d'une façon extrêmement intense, la réaction sulforésorcinique de Möhler-Denigès;

2° Avec le chlorure ferrique il donne la réaction de Berg des acides alcools;

3° Il est oxydé par l'acide periodique de la même façon que l'acide glycérique :

P. Fleury (recherches inédites) a pu constater en effet que l'acide periodique attaque l'acide glycérique en 2 étapes : *a*) Rapidement, l'acide glycérique est d'abord oxydé en acide glyoxylique et aldéhyde formique ; *b*) l'acide glyoxylique ainsi formé est lui-même lentement oxydé en acide formique et anhydride carbonique. L'acide glyoxylique mercuro-réducteur est donc transformé en substances sans action sur le réactif de Nessler.

$$CH_2OH\text{-}CHOH\text{-}CO_2H + IO_4H = HCHO + CHO\text{-}CO_2H + IO_3H$$
$$CHO\text{-}CO_2H + IO_4H = HCO_2H + CO_2 + IO_3H$$

Nous avons étudié l'action de l'acide periodique sur 279,4 mg de notre corps, les résultats sont rapportés à 100 mg de corps. On calcule que 0,10 g de glycérate de strontium à 2 H_2O doivent réduire dans la première étape 6 cm³ de solution M/10 d'acide periodique et donner naissance à 11,9 cm³ de solution M/10 d'aldéhydes et que dans la seconde étape 6 cm³ de solution M/10 d'acide periodique sont réduits en même temps que disparaissent 6 cm³ de solution M/10 d'aldéhydes.

Les résultats du tableau III montrent que l'oxydation periodique de notre corps

TABLEAU III.

	Théorie	Trouvé				Théorie	Trouvé
Durée de l'oxydation à la température ordinaire (en heures)	0,5	0,5	2	24	48	72	72
Cm³ de sol M/10 d'acide periodique réduits	6,0	6,75	9,1	11,4	11,9	12,0	12,1
Cm³ de solution M/10 d'aldéhydes libérés....	12,0	11,0	9,3	7,73	6,9	6,0	6,5

Oxydation periodique de l'acide glycérique extrait des produits d'hydrolyse du tétracide.

s'effectue comme celle de l'acide glycérique, le pouvoir mercuro-réducteur diminue parallèlement à la réduction de la seconde molécule d'acide periodique. C'est au formaldéhyde qu'il faut attribuer l'action réductrice après 72 heures, à ce moment nous avons pu doser une quantité d'aldéhyde formique correspondant à 6 cm³ de solution M/10 par pesée de la combinaison avec le dimédon, ce précipité fondait à 189° en même temps qu'un échantillon préparé à partir du formaldéhyde.

L'oxydation periodique confirme donc que le corps isolé est du glycérate de strontium.

III. — *Identification de l'acide glyoxylique.*

Nous l'avons caractérisé par oxydation en acide oxalique et par condensation avec l'acétophénone en acide diphénylacylacétique (J. Bougault (1)).

a) *Oxydation en acide oxalique.* — Le résidu A obtenu au cours de l'isolement de l'acide g ycérique est constitué principalement de glyoxalate de baryum très peu soluble dans l'eau quand il a été précipité comme nous l'avons observé sur un échantillon préparé à partir de l'acide glyoxylique. Cette fraction insoluble A est fortement mercuro-réductrice, elle est mise en suspension dans 100 cm³ d'eau et additionnée de 10 g de carbonate de baryum et en plusieurs fois de 5 cm³ de brome. Après 4 jours le résidu insoluble est mélangé au résidu B qui provient de l'oxydation bromée de la fraction soluble. Les deux précipités renferment un excès de carbonate de baryum et de l'oxalate de baryum, nous le dissolvons dans le minimum d'acide chlorhydrique dilué, portons à l ébullition pour chasser CO_2 et neutralisons à la soude en présence de rouge de méthyle, l'oxalate de baryum précipite, nous le recueillons après 2 jours et le purifions par redissolution dans ClH et neutralisation au rouge de méthyle. Le précipité est alors trituré avec un large excès d'acide sulfurique dilué ; l'acide oxalique libéré est extrait par agitation mécanique avec de l'éther. La solution éthérée laisse un résidu purifié par deux recristallisations successives dans l'eau distillée. Nous avons facilement isolé 0,15 g d'un corps identifié à l'acide oxalique bihydraté $CO_2H\text{-}CO_2H + 2\ H_2O$. Ce corps fond instantanément à 102° dans son eau de cristallisation, par chauffage progressif il se déshydrate et se sublime vers 150° sans charbonner ni laisser de résidu. Un échantillon témoin s'est comporté de même.

L'acide fournit les réactions de l'acide oxalique avec le sulfate manganeux et le bichromate Malmy (7). 80,8 mg de corps sont neutralisés par 12,53 cm³ de HO Na N/10, théorie 12,8 cm³ et réduisent 13,05 cm³ de permanganate N/10 (théorie 12,8).

Le corps isolé est donc de l'acide oxalique, cependant la formation d'acide oxalique par oxydation bromée des produits d'hydrolyse ne peut être considérée

comme un critère suffisant de la présence d'acide glyoxylique, c'est pourquoi nous avons complété son identification par la formation d'acide diphénylacylacétique.

b) *Condensation en acide diphénylacylacétique.* — 10 g de sel de baryum du tétracide sont triturés au mortier avec 60 cm³ d'eau et 10 cm³ d'acide sulfurique à 20 0/0 en volume. La suspension est placée dans le flacon central d'un appareil à entraînement à la vapeur. Le flacon porté à 100° est traité par un courant de vapeur d'eau bouillante pour éliminer la majeure partie de l'aldéhyde glycolique. Le résidu de l'entraînement est filtré, nous émulsionnons 5 cm³ d'acétophénone par agitation et alcalinisons par 5 cm³ de lessive de soude. Après 4 jours de contact et fréquentes agitations l'excès d'acétophénone est éliminé par épuisement à l'éther. La solution est acidifiée par l'acide sulfurique et il apparaît un louche par suite de la précipitation d'acide diphénylacylacétique. L'aldéhyde glycolique qui n'a pas été entraîné s'est polymérisé en milieu alcalin et a donné des substances de couleur marron foncé. L'acide diphénylacylacétique fixe énergiquement ces substances et il a été impossible de l'en débarrasser par emploi d'adsorbants (norite-alumine), redissolution dans les alcalis et reprécipitation en milieu acide même en répétant cette opération plusieurs fois. Finalement nous l'avons purifié par une série de recristallisations fractionnées dans les alcools à 50° et 70°, les premiers cristaux fixant la substance colorée. Après 4 recristallisations nous avons obtenu un corps jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis dilués et les solvants organiques.

Il fond à 129°,5 au bloc, son point de fusion ne s'élève pas après 2 nouvelles recristallisations. Un échantillon d'acide diphénylacylacétique a été préparé à partir d'acide glyoxylique obtenu en oxydant l'acide tartrique par l'acide periodique, il fondait à 130° et après mélange à notre corps à 129°.

Nous avons déterminé le poids moléculaire du corps isolé en titrant alcalimétriquement à la phtaléine sa solution alcoolique.

Prise d'essai 0,176 g HO Na N/50 utilisé 30,25 cm³. Poids moléculaire trouvé : 290,9. — Calculé pour $(C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2)^2 = CH\text{-}CO_2H$. P. M. 296.

Nous sommes donc en présence d'acide diphénylacylacétique, la formation de ce dernier est caractéristique de l'acide glyoxylique (Bougault (1)).

Conclusions.

Nous avons donc pu identifier les 4 corps formés par hydrolyse du tétracide : anhydride carbonique-aldéhyde glycolique-acide *d*-glycérique et acide glyoxylique.

(1) J. Bougault, *C. R. Ac. Sc.*, 1909, **148**, 1270. — (2) G. Denigès, *Précis de chimie analytique*, Maloine, 1931. — (3) E. Eegriwe, *Z. anal. chem.*, 1932, **89**, 121. — (4) Fischer, Baer et Niedecker, *Helv., Chim. Acta*, 1937, **20**, 1226. — (5) P. Fleury et J. Courtois, *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**, 245. — (6) E. Jackson et S. Hudson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 994. — (7) M. Malmy, *Diagnose des médicaments chimiques*. Le François. — (8) G. Schuster, *J. Pharm. et Chim.*, 1935, **21**, 32.

Laboratoire de Chimie Biologique (professeur : H. Hérissey et professeur : P. Fleury), de la Faculté de Pharmacie de Paris.

N° 71. — Sur les volumes spécifiques des systèmes nitrocellulose-acétone, les chaleurs de dilution et l'état semi-idéal des solutions acétoniques de nitrocelluloses ; par Édouard CALVET (21.11.43).

L'étude calorimétrique de la gélatinisation des nitrocelluloses par l'acétone et celle des tensions de vapeur des gels avaient déjà permis à l'auteur de montrer l'existence d'un changement de structure pour $n=6$ (n étant le nombre de molécules d'acétone fixées par chaînon C_6 de nitrocelluloses). La présente étude des volumes spécifiques des mélanges nitrocellulose-acétone confirme ce résultat : il y a discontinuité très marquée dans la courbe des volumes spécifiques-titres en nitrocellulose pour $n=6$ (titre 0,44 en dinitrocellulose). Les particularités de cette courbe sont interprétées par l'auteur.

Les travaux de Schulz sur les tensions de vapeur et les pressions osmotiques des mélanges nitrocellulose-acétone récemment publiés démontrent aussi un changement de structure pour un titre " voisin de 0,5", ce qui est en bon accord avec nos résultats.

Pour la valeur $n=6$ il y a passage de l'état de gel (structure encore ordonnée) à celui de solution (état désordonné).

L'étude des chaleurs de dilution des solutions nitrocellulose-acétone et celle des volumes spécifiques montrent qu'elles peuvent être classées parmi les solutions semi-ideales, au sens de Guggenheim, à partir de $n=25$ environ.

Dans de précédentes études sur la gélatinisation des nitrocelluloses par l'acétone, nous avons déjà montré expérimentalement l'existence probable d'un complexe de solvatation de composition 6 mol d'acétone par chaînon C6 de nitrocellulose. Ce résultat découle des faits suivants :

1° Nous avons tracé la courbe donnant les quantités de chaleur Q dégagées par la fixation de n molécules d'acétone sur le chaînon C6 de nitrocellulose. Cette courbe présente une discontinuité pour $n = 6$ suivie aussitôt d'un *maximum de* l'*effet thermique* (1);

2° La mesure des tensions de vapeur des gels de nitrocellulose à l'acétone nous a permis de tracer la courbe concentration-activité; l'activité étant mesurée par la valeur du rapport H/Ho avec H = tension de vapeur de l'acétone dans des tubes contenant les gels et Ho = tension de vapeur de l'acétone pure. Cette courbe montre aussi un brusque changement de pente pour $n = 6$ (2).

Nous avions conclu que pour la valeur remarquable $n = 6$ il doit se produire un changement dans l'ordre du système : passage de l'état de gel (encore ordonné) à l'état de solution (état désordonné).

Toutes les constantes physiques du système doivent plus ou moins varier brusquement pour $n = 6$ et notamment le volume spécifique. C'est dans le but de vérifier cette conclusion que nous avons réalisé le présent travail. D'autre part, la connaissance de la variation du volume spécifique en fonction du titre de la solution nous permettra de savoir si les solutions acétoniques de nitrocellulose sont ou non des solutions semi-idéales dans le sens défini par Guggenheim (3) (c'est-à-dire des solutions qui jouissent de la double propriété de se mélanger à température et pression constante sans effet thermique et sans contraction ni dilatation) et, le cas échéant, à partir de quelle concentration elles sont semi-idéales.

Méthode utilisée.

Nous sommes partis de nitroramies à 11,5 0/0 d'azote et d'acétone pure. Nous avons mesuré à 0° et à 15° les densités des gels et des solutions au moyen de picnomètres soigneusement étalonnés avec l'eau et le mercure :

a) Pour les solutions diluées jusqu'à $n = 20$ mol d'acétone par chaînon C6 environ, il n'y a aucune difficulté particulière. Les solutions pouvaient être préparées à l'avance et introduites dans le picnomètre par poussée du liquide. Le picnomètre lui-même était placé dans une atmosphère de vapeur d'acétone dont la tension était celle de la solution, afin d'éviter toute évaporation;

b) Pour les solutions plus concentrées, de $n = 20$ à $n = 5$, il a fallu les préparer à l'intérieur même du flacon à densité et employer des appareils à bouchons très soigneusement rodés. On pesait une certaine quantité de nitroramie placée à l'intérieur du flacon à densité et on ajoutait de l'acétone liquide. De nombreuses bulles d'air restaient alors en suspension. On attendait leur départ et on aidait celui-ci par centrifugation. Il fallait ensuite attendre que la solution devienne parfaitement homogène, ce qui demandait plusieurs journées.

Nous avons opéré aussi de la façon suivante :

On réalisait avec une solution acétonique de nitrocellulose des films sans bulles bien transparents et on les utilisait à la place des nitroramies. On évitait ainsi la formation de bulles d'air au cours de la dissolution;

c) Pour les gels concentrés en nitrocellulose ($n < 6$) on utilisait des films de nitrocellulose privés de solvant résiduel par trempage dans l'eau et évaporation dans le vide en présence de P_2O_5. On laissait ensuite absorber la vapeur d'acétone dans une atmosphère vide d'air mais saturée de vapeur d'acétone jusqu'à obtenir la concentration désirée.

Nous avons aussi opéré en sens inverse en évaporant très lentement des solutions placées à l'intérieur du flacon à densité :

Après pesée du gel on remplissait le flacon à densité avec du mercure à 0° et à 15° et on évaluait le poids du mercure ajouté. On en déduisait le volume du gel. Quel que soit le procédé adopté, nous avons trouvé des résultats concordants.

L'opération présente de sérieuses difficultés. Il faut éviter la formation de bulles, empêcher toute évaporation d'acétone, assurer l'homogénéité du gel, ce qui exigeait une attente variant de quelques jours à 1 mois. On s'assure de l'homogénéité du gel par l'observation directe d'abord et en vérifiant que le volume du gel ne change pas avec le temps (la quantité de mercure nécessaire pour remplir le flacon à densité ne varie plus au cours du temps).

Nous avons largement dépassé les limites ci-dessus indiquées pour chaque procédé de mesure de façon à vérifier que le changement de méthode opératoire n'introduisait pas d'erreurs systématiques.

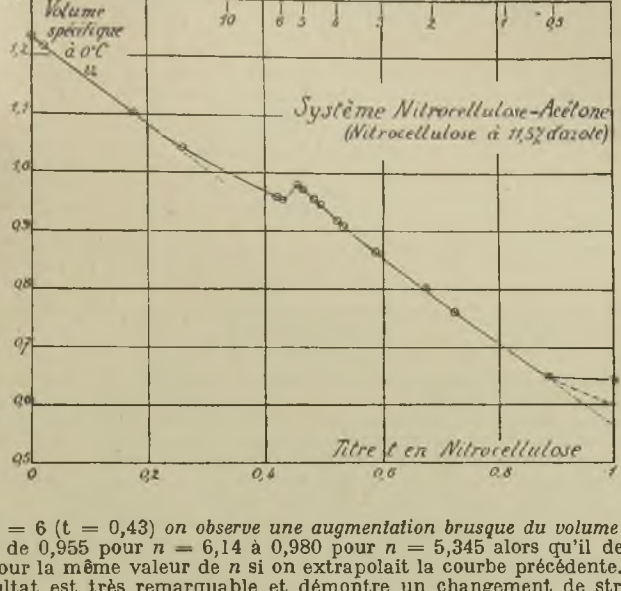
La précision de nos mesures est de l'ordre de 1/1000.

Résultats des mesures.

Le graphique suivant représente les volumes spécifiques Vo des mélanges nitrocellulose-acétone à 0° en fonction du titre en nitrocellulose.

Le volume spécifique Vo varie linéairement avec le titre t en nitrocellulose

depuis $n = \infty$ jusqu'à n voisin de 25, ce qui permet de prévoir que, dans cet intervalle, le système acétone-complexe acétone-nitrocellulose se comporte comme une solution semi-idéale. Puis pour $6 < n < 25$ la courbe $Vo = f_{(n)}$ s'écarte très peu de la droite précédente.



Pour n = 6 (t = 0,43) *on observe une augmentation brusque du volume spécifique* qui passe de 0,955 pour $n = 6,14$ à 0,980 pour $n = 5,345$ alors qu'il devrait être de 0,93 pour la même valeur de n si on extrapolait la courbe précédente.

Ce résultat est très remarquable et démontre un changement de structure au voisinage de $n = 6$; ce que nous avions déjà établi par nos mesures calorimétriques et nos mesures de tension de vapeur.

A partir de $n = 5,5$ environ et jusqu'à $n = 0,5$ on a encore une portion linéaire.

Entre $n = 0,5$ et $n = 0$ le volume spécifique diminue plus lentement avec le titre en nitrocellulose.

Nous n'avons pu réussir à mesurer d'une façon suffisamment précise la densité des films secs ou ayant absorbé moins de 0,5 mol d'acétone par chaînon C6. Ces films présentent des lacunes microscopiques qui apparaissent au cours du séchage et la valeur trouvée pour la densité est trop faible. Nous avions cependant obtenu des films bien transparents à l'œil nu ou à l'examen au microscope à un faible grossissement, mais on se rend compte de leur hétérogénéité sous un fort grossissement. Ces films ont une densité comprise entre 1,53 et 1,55 alors que la densité connue pour les dinitrocelluloses est de 1,66 et pour les trinitrocelluloses de 1,67 (Kast) (4). Avec les films que nous avons obtenus, le volume spécifique Vo varie très peu au cours du séchage et la courbe $Vo = f(n)$ présente une cassure pour $n = 0,5$. Il est à remarquer cependant que même si on adoptait la valeur Vo = 0,60 correspondant à la densité 1,66 on trouverait encore un brusque changement de pente de la courbe $Vo = f(n)$ pour n voisin de 0,5. Enfin si on prolongeait la courbe $Vo = F(n)$ obtenue entre $n = 5,5$ et $n = 0,5$ jusqu'à $n = 0$ on trouverait un volume spécifique de 0,565 correspondant à une densité de 1,77 bien plus élevée que celle qui est habituellement adoptée pour les nitro-celluloses.

Gonflement au cours de l'absorption d'acétone.

Nous définirons le gonflement par le rapport du volume du gel à celui du film sec obtenu après séchage complet du gel.

Si on considère un film sec de nitrocellulose, on constate au cours de l'absorption progressive d'acétone que le *gonflement est constamment croissant.* Il est d'abord lent entre $n = 0$ et $n = 0,5$. Puis il est plus rapide et régulier pour $0,5 < n < 5,5$. *Entre* $n = 5,5$ *et* $n = 6$ *le gonflement est très faiblement croissant, presque stationnaire;* il passe de la valeur 3,63 pour $n = 5,5$ à 3,68 pour $n = 6,0$ (alors qu'il atteindrait la valeur 3,88 si la variation régulière précédente se poursuivait jusqu'à $n = 6,0$. Entre $n = 6,0$ et $n = \infty$ le gonflement croît régulièrement.

Interprétation.

Les résultats précédents sont en très bon accord avec ceux que nous avons pu déduire de nos expériences calorimétriques. Entre $n = 0$ et $n = 0,5$ il y a pénétration des molécules d'acétone dans le réseau de la nitrocellulose sans déformation appréciable de ce réseau. La chaleur dégagée par la formation du complexe nitrocellulose-acétone représente le seul effet thermique (positif) qui se produit.

Puis, l'effet thermique diminue un peu par suite du gonflement qui a lieu jusqu'à $n = 6$ environ.

Au voisinage de la concentration remarquable $n = 6$ il y a écroulement du réseau en même temps que le complexe nitrocellulose-acétone cesse de se former. Il y a passage de la forme ordonnée à l'état dispersé. Au cours de cette transformation le volume spécifique diminue tandis qu'on atteint le maximum de l'effet thermique.

On a ensuite affaire à un mélange du complexe nitrocellulose-acétone avec l'acétone en excès. La solution devient semi-idéale au sens de Guggenheim à partir de $n = 25$ environ, c'est-à-dire que les volumes occupés par les constituants du mélange s'ajoutent sans contraction ni dilatation et que la dilution ne produit pas d'effet thermique sensible.

Nous avons vérifié ce dernier point par de nouvelles mesures calorimétriques.

Nouvelles déterminations des chaleurs de dilution des solutions acétoniques de nitrocelluloses.

Ces expériences sont particulièrement difficiles à réaliser par suite de la lenteur de la diffusion du solvant dans les gels de nitrocellulose. Nous avons dû opérer sur de minces couches de gels et attendre pendant plusieurs heures l'homogénéité de la solution. Les effets calorifiques à mesurer étant faibles, nous avons dû travailler à la limite de la sensibilité du microcalorimètre A. Tian.

Nous poursuivons cette étude et elle fera l'objet d'une publication ultérieure. Mais, dès à présent, nous pouvons donner les résultats suivants :

La dilution se fait toujours avec refroidissement lorsqu'on part d'un gel pour lequel $n > 7$. Le refroidissement est intense pour n passant de 7 à 10 (environ 10.000 calories par C6. Il est plus faible pour n passant de 10 à 25 (environ 8.000 calories). Il est très faible pour n passant de 25 à 50 (environ 150 calories). Il est ensuite extrêmement faible jusqu'à la dilution infinie.

On peut donc conclure que les solutions acétoniques de nitrocellulose deviennent semi-idéales à partir de $n = 25$ environ.

Remarque. — Dans l'intervalle $0,5 < n < 5,5$ le volume spécifique croît plus vite que celui que donnerait l'addition des volumes occupés par les constituants du gel. Ce fait peut être interprété de la façon suivante : les molécules d'acétone qui pénètrent après $n = 0,5$ écartent les chaînes de glucose comme des coins relativement petits pourraient produire l'écartement de gros blocs. L'augmentation du volume total serait évidemment bien supérieure au volume propre des molécules d'acétone qui ont pénétré dans le réseau.

Comparaison de ces résultats avec ceux récemment obtenus par Schulz.

Nous venons d'avoir connaissance d'une étude de Schulz (5) « sur des états de gonflement ordonnés des nitrocelluloses » postérieure à nos publications sur la calorimétrie et les tensions de vapeur des gels de nitrocellulose à l'acétone (*loc. cit.*) Schulz a étudié les tensions de vapeur et les pressions osmotiques du système nitrocellulose-acétone et a établi que l'entropie de gonflement change de signe pour un degré de gonflement « voisin de 3 » correspondant à un titre « voisin de 0,50 ». Cet auteur rapproche ce résultat de ceux de Kratky, Sekora et Treer (6) qui ont trouvé aux rayons X des structures en réseau saisissables jusqu'à un degré de gonflement « d'environ 3 ». Schulz en conclut qu'au delà de cette valeur, le gel passe à l'état de solution.

Or, nous étions arrivé à la même conclusion en fixant à 6 le nombre de molécules d'acétone fixées par chaînon C6 lorsqu'on atteint le maximum des effets thermiques produits au cours de l'absorption progressive d'acétone par la nitrocellulose et à la même valeur lorsqu'on considère le brusque changement de pente des courbes concentrations-activités. Nous retrouvons encore un résultat analogue par l'étude des volumes spécifiques des mélanges nitrocelluloses-acétone.

La valeur $n = 6$ correspond à un titre de 0,43 pour une nitrocellulose à 11,5 0/0 d'azote et à 0,455 pour une nitrocellulose à 14 0/0 d'azote. Le gonflement est alors de 3,6 pour la dinitrocellulose.

Ces valeurs sont effectivement voisines de celles qui ont été repérées par Schulz

et l'on peut dire que nos résultats, établis indépendamment, sont en bonne concordance.

Conclusion. — La présente étude sur les volumes spécifiques des solutions acétoniques de nitrocellulose confirme nos précédentes conclusions sur l'existence d'un changement de structure du système nitrocellulose-acétone pour n voisin de 6. Les gels obtenus avec $n < 6$ représentent un complexe nitrocellulose-acétone qui se disperse dans un excès d'acétone pour $n > 6$ et donne des solutions semi-idéales (au sens de Guggenheim) à partir de $n = 25$ environ.

(1) E. Calvet, *C. R. Ac. Sciences*, 1941, **212**, 542-544; 1942, **213**, 126-128; 1942, **214**, 716-718 et *Ann. Fac. Sciences de Marseille* (série II, t. XV, fasc. 1, 1941, 1-10). — (2) E. Calvet, *C. R. Ac. Sciences*, 1942, **214**, 767-768, et *Ann. Fac. Sciences de Marseille* (série II, t. XVI, fasc. I, 1942, 8-34). — (3) Guggenheim, *Modern thermodynamics* (London, 1933). — (4) Kast, *Zeit. f. ges. Sch. u. Sprengstoffwesen.* — (5) Schulz, *Z. fur. phys. chem.*, **52**, 253-256 (novembre 1932). — (6) Kratky, Sekora et Treer (*Holz als Roh. und Werkstoff*, **4**, *Heft*, **8** (1941).

(Laboratoire de Chimie générale
de la Faculté des sciences de Marseille.)

N° 72. — Le système ternaire : Cl_2Cd–ClNa–H_2O entre 19°3 et 100°; par H. HERING (25.11.43).

Entre 19°,3 et 100°, le système Cl_2Cd–ClNa–H_2O donne lieu à la formation de trois sels doubles : 1° Cl_2Cd, 2 ClNa, 3 H_2O anciennement connu, subsiste jusqu'à 100°. Sa solubilité est congruente dans tout l'intervalle étudié. Aux températures élevées, il dissout du chlorure de cadmium; 2° Cl_2Cd, ClNa, 2 H_2O est nouveau; il existe au-dessus de 37°7 et est recristallisable dans l'eau au-dessus de 38°2; 3° 4 Cl_2Cd, 3 ClNa, 14 H_2O, signalé également par Bassett (*Journ. Chem. Soc.*, 1939, 653), est stable au-dessous de 44°,0 et recristallisable dans l'eau au-dessous de 40°,3. — On a précisé les conditions du dosage électrolytique du cadmium en solution chlorurée; on indique une modification de la méthode des restes permettant d'atteindre la composition des cristaux par une seule expérience.

Le système chlorure de cadmium-chlorure de sodium-eau avait été étudié en 1914 par Sudhaus (18), aux températures de 19°,3, 29°,7, 40°,1 et 54°,5. Mlle Adolff et moi avons repris cette étude en 1932-1933 dans l'intervalle 19°,3-60°; les principaux résultats obtenus avaient été résumés dans une note (1). Depuis lors j'ai étendu le travail jusqu'à 100°. En 1939, Bassett, Henshall et Sergeant (2) ont publié l'isotherme de 25°, sans d'ailleurs citer notre note; nous confronterons leurs résultats avec les nôtres après avoir étudié l'isotherme de 19°,3.

Méthodes analytiques.

L'analyse des solutions ou mélanges a été faite en général par pesée, par dosage d'eau (extrait sec à 160°-180°) et par dosage électrolytique de cadmium. Ce dernier était effectué sur les chlorures eux-mêmes, en milieu cyanuré, entre cathode fixe et anode tournante. La précision obtenue initialement n'était que de ± 0,2 0/0 environ. Les causes en étaient : 1° De légers dépôts cathodiques de carbone provenant de l'oxydation de CN^- probablement par ClO_4^- formé à l'anode (11); ils ont été supprimés par des additions, répétées au cours de l'analyse, de petites quantités de sels d'hydrazine (14); 2° la redissolution du dépôt par le bain d'électrolyse dans le court temps où la cathode retirée de l'électrolyte reste à l'air avant d'être plongée dans l'eau de lavage. Cette redissolution a été rendue insensible par un arrosage immédiat de la cathode au moyen du jet d'une pissette renversée, au moment même où l'on retirait vers le bas le becher contenant l'électrolyte. Dans ces conditions, 0,7 à 1 g de cadmium étaient déposés en 45 minutes, avec un courant de 1,5 amp (densité cathodique 1,8 amp/cm²); la précision dépassait 0,1 0/0.

Lorsque les solutions contenaient du bromate (voir plus loin), le dosage de l'eau par extrait sec n'était pas possible en raison de la décomposition partielle de BrO_3^- à l'étuve. Il était alors remplacé par un dosage pondéral de Cl^-; le bromate d'argent est suffisamment soluble pour que l'élimination de cet ion soit superflue, en raison des faibles quantités présentes.

Le dosage de BrO_3^- s'est fait par iodométrie, avec $S_2O_3Na_2$ env. 0,01 N, en milieu sulfurique environ 0,2 N, et en précense de 0,05 g de molybdate d'ammonium comme catalyseur.

Terminologie.

1° *Solutions constantes.* — On désignera, à la suite de Van t'Hoff, par solutions constantes les solutions appartenant à des systèmes invariants à température

et pression fixes. Ce seront donc pour nous les solutions saturées binaires et les solutions ternaires saturées de deux sels;

2° *Solubilité congruente ou non congruente.* — A une température déterminée, la solubilité d'un sel est dite congruente, lorsque ce sel n'est pas décomposé avec dépôt d'un autre solide sous l'effet d'une petite quantité d'eau. Un pareil sel est recristallisable dans l'eau; les deux termes sont donc équivalents. La réalisation de cette condition se traduit par le fait que la droite représentant les mélanges de ce sel et d'eau (dite *droite de congruence*) coupe la branche d'isotherme figurant les solutions saturées de ce sel (16);

3° *Désignation des sels doubles.* — Pour faciliter la lecture, LES SELS DOUBLES SERONT DÉSIGNÉS PAR LA SUITE DES COEFFICIENTS RELATIFS AU CHLORURE DE CADMIUM, AU CHLORURE DE SODIUM ET A L'EAU. Ainsi Cl_2Cd, 2 ClNa sera 1.2.0.

Modification de la méthode des restes.

J'ai utilisé au cours de ce travail une modification de la méthode des restes consistant à introduire dans les ensembles destinés à fournir le reste, une petite quantité d'un corps suffisamment soluble pour passer entièrement en solution, ne formant pas de cristaux mixtes avec le corps de fond, et facile à doser avec précision. J'ai choisi le bromate de sodium. Déterminant la concentration de BrO_3^- dans la solution et dans le reste, on en déduit la quantité de solution renfermée dans celui-ci; connaissant la composition de l'un et de l'autre, on en tire la composition du solide saturant la solution. On remarquera que l'on obtient ainsi la composition du solide par une seule expérience, alors que la méthode classique (t. 16. p. 39) ne la donne que par intersection de deux droites solution-reste, intersection souvent mal déterminée en raison des imprécisions inhérant à cette méthode d'analyse indirecte. De plus, seule la méthode modifiée permet de conclure dans le cas où le solide à saturation est constitué par des cristaux mixtes, dont la composition varie lorsque varie celle de la solution; l'intersection des deux droites de la méthode classique n'a plus, dans ce cas, aucune signification physique.

Cette méthode que j'ai appliquée depuis 1939 et que je croyais nouvelle, est également mise en œuvre par Bassett (2), qui utilise Hg^{++} comme « indicateur ».

Systèmes binaires et sels doubles antérieurement connus.

1° *Cl_2Cd–H_2O* (t. 13, p. 13 ou 495). Dans l'intervalle de température étudié ici la phase saturante stable est Cl_2Cd, 2 1/2 H_2O jusqu'à 33°,8; au-dessus de cette température, la phase stable est Cl_2Cd, H_2O;

2° *ClNa–H_2O* (5) (7). ClNa cristallise anhydre dans tout l'intervalle de température envisagé;

3° *Cl_2Cd, 2 ClNa–H_2O.* La bibliographie n'indique jusqu'en 1934 (1) que ce seul chlorure double de cadmium et de sodium. Il est obtenu à l'état de trihydrate (1.2.3) par évaporation des solutions (4) (9) (12). Sudhaus (18), qui a déterminé sa solubilité entre 19°,3 et 54°,5, l'a trouvé recristallisable dans l'eau dans tout l'intervalle. Ce même sel double, anhydre, apparaît dans le diagramme de fusion des sels simples (4); sa fusion non congruente s'accompagne d'un dépôt de ClNa.

Nous avons préparé 1.2.3 en quantités importantes par évaporation jusqu'à cristallisation abondante d'une solution renfermant les sels simples en proportion voulue, refroidissement, essorage et séchage à l'air. Ce sel nous a servi à constituer les ensembles concurremment avec l'un ou l'autre des sels simples; on évite ou réduit ainsi la prise en masse résultant de la formation des sels doubles;

4° *4 Cl_2Cd, 3 ClNa, 14 H_2O–H_2O* et *Cl_2Cd, ClNa, 2 H_2O–H_2O*. Ces deux sels doubles étaient inconnus antérieurement à (1). Le premier de ces systèmes est stable depuis au-dessous de 19°,3 jusqu'à 40°,3; le deuxième depuis les températures élevées jusqu'à 38°,2. Les solubilités indiquées dans le tableau numérique résultent de l'intersection d'isothermes ou de polythermes avec les droites de congruence.

Isotherme de 19°,3 (1).

Cette température a été choisie identique à celle de l'une des isothermes de Sudhaus (18). Mais les divergences observées nous ont obligés à reprendre le travail en entier. En effet, l'isotherme de Sudhaus est composée de trois branches relatives à Cl_2Cd, 2 1/2 H_2O, à 1.2.3 et à ClNa. Nous trouvons au contraire quatre branches séparées par trois solutions constantes; il intervient, en plus des solides indiqués par Sudhaus, un sel double nouveau, riche en chlorure de cadmium.

L'existence de trois solutions saturées de deux sels, et de trois seulement, résulte d'une part de l'application de la méthode des ensembles et de celle des restes (16)

les droites solution-ensemble ou solution-reste divergent à partir des points représentatifs de ces solutions ou de leurs environs (fig. 1). L'existence de ces solutions résulte d'autre part de l'observation microscopique qui montre l'identité d'aspect des solides le long de chaque branche.

Les deux branches extrêmes appartiennent nécessairement aux sels simples : Cl_2Cd, 2 1/2 H_2O (af) et ClNa (Ke). La branche *idk* appartient à 1.2.3 comme le montrent un ensemble et un reste (2); sa solubilité est congruente. La composition du sel double a été vérifiée par analyse de cristaux séchés à l'air; on a obtenu :

H_2O par étuvage à 160°-170°	15,14,	15,16,	15,17 ;	calc. :	15,26.
Cl_2Cd dans résidu anhydre	61,23,	61,12,	61,19		61,06.

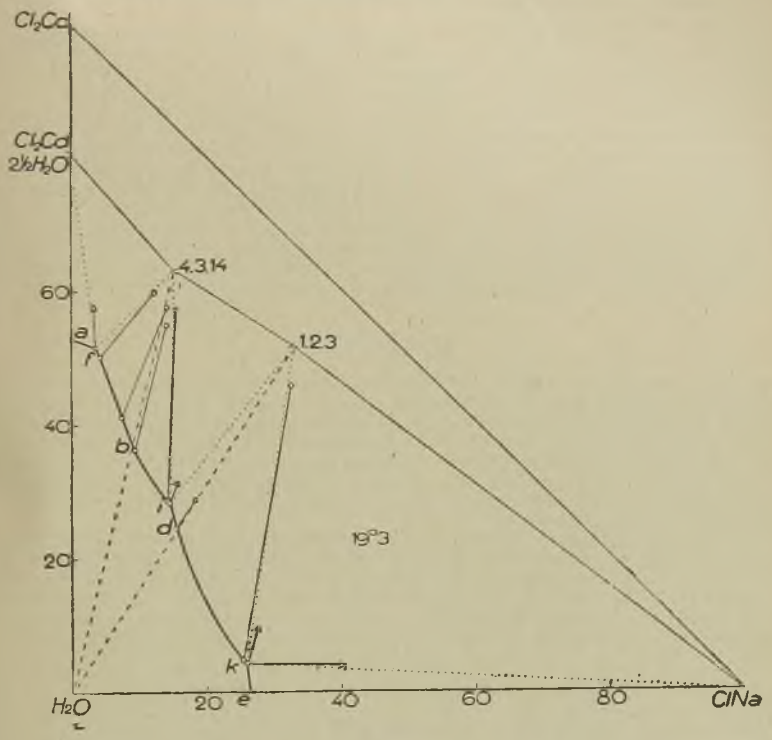


Fig. 1.

Le sel double nouveau répond à la formule 4 Cl_2Cd, 3 ClNa, 14 H_2O. Sa solubilité est congruente (fig. 1 *fbi*). Sa composition a été déterminée à 24° et à 28° par la méthode des restes appliquée à des ensembles voisins de la congruence, et contenant du bromate (3). La moyenne des résultats donne pour le solide : Cl_2Cd 0/0 63,18 (calc. 63,17); ClNa 0/0 15,08 (calc. 15,11); H_2O 0/0 21,74 (calc. 21,72).

Nous avions indiqué antérieurement (1) pour ce même sel double la composition 5.4.17. L'analyse directe de cristaux débarrassés individuellement de leur eau-mère par essuyage n'est pas possible en raison de leur extrême petitesse. Nous nous étions donc basés sur des résultats non toujours très concordants fournis par la méthode des restes sous sa forme primitive; ils paraissaient s'accorder avec le rapport Cl_2Cd /ClNa = 5/4 (4). La teneur en eau résultait d'expériences de déshy-

(1) En collaboration avec Mlle M. G. Adolff (1).
(2) Essoré sur plaque poreuse.
(3) Les solutions obtenues étaient voisines des solutions constantes 4.3.14-1.2.3.
(4) Les ensembles mis en œuvre avaient été constitués avec les deux sels simples et de l'eau ; il y a subsisté apparemment des cristaux de ClNa ou de 1.2.3 enrobés par 4.3.14 au point de n'être pas dissous même par une agitation énergique prolongée durant plusieurs jours. Au contraire, le mélange voisin de *f* (fig. 1) que l'on avait fait passer entièrement en solution par élévation de température avant l'agitation à température constante, a donné un reste s'accordant parfaitement avec 4·3.14.

dratation à température constante dans un courant d'air saturé d'eau à 15°,0 : pour pH_2O = 12,7 mm Hg l'équilibre a été atteint à 20° pour 21,1; 21,3; 21,6; 21,7 0/0 H_2O dans le sel double; à 26° pour 20,3 0/0; à 29° il y a effleurissement (5). Calculé pour 4.3.14 : 21,72 0/0; pour 5.4.17 : 21,02 0/0; pour 5.4.18 : 21,99 0/0.

La figure 1 montre que la solubilité de chacun des sels simples est augmentée par addition de l'autre. Le mélange des solutions saturées de ces sels n'est accompagné d'aucune précipitation, mais le fait que la solubilité des sels doubles soit congruente en permet la préparation facile par évaporation isothermique ou par refroidissement de solutions saturées aux températures plus élevées.

L'isotherme de Bassett, à 25° (2) comprend, comme la nôtre, quatre branches relatives aux mêmes sels solides. Les solutions constantes se placent sensiblement sur nos polythermes (v. fig. 4).

Pour l'identification des solides, Bassett et ses collaborateurs utilisent d'une part la méthode des restes (la précision obtenue par eux est plutôt inférieure à la nôtre); d'autre part ils ont analysé des échantillons de sels doubles débarrassés de leur eau-mère par lavage à l'alcool ou à l'acétone.

Cette méthode, qui s'est montrée excellente dans le cas présent, est d'application moins générale que la méthode des restes modifiée. Elle n'est en effet utilisable qu'aux environs de la température ordinaire; de plus on doit craindre que des sels imbibés d'une solution contenant les sels simples dans un rapport nettement différent du leur, ne soient souillés par les produits de la précipitation provoquée par l'action des solvants organiques (6). Enfin l'évaporation de ceux-ci s'accompagne fréquemment d'une déshydratation plus ou moins importante des cristaux que l'on cherche à obtenir purs. Il paraît donc avantageux de recouper de pareils résultats par ceux que fournit la méthode des restes modifiée qui, on l'a vu, sont excellents lorsqu'on dispose de méthodes de dosage suffisamment précises.

Isotherme de 100°.

L'isotherme de 100° (fig. 2) est, elle aussi, composée de quatre branches, reliées par trois solutions constantes ternaires *f*, *i*, *k*. Ces solutions ont été déterminées par la méthode des additions (6), par introduction de petites quantités de l'un ou l'autre des sels simples dans des solutions saturées de chlorure de cadmium, ou de 1.2.3, jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne provoque plus de modification de la composition de la solution. On montre ainsi que la branche *af* est relative à Cl_2Cd, H_2O; *ik* à Cl_2Cd, 2 ClNa (hydraté ou anhydre); des ensembles sur la branche *ke* indiquent la saturation en ClNa.

La branche *fh* appartient à un sel double nouveau. Le reste et l'ensemble de la figure 2 montrent qu'il a incontestablement la composition Cl_2Cd, ClNa, $x\ H_2O$. La détermination du degré d'hydratation résulte de l'intersection des droites solution-reste avec la droite de congruence de ces sels doubles. Le même composé s'étant retrouvé à des températures inférieures, d'autres restes y ont été faits. Les intersections avec la droite de congruence ont donné les résultats suivants :

t°	100°	60°	45°
Mol. H_2O	1/2	1	1 1/2

Ces résultats rendent probable la formule Cl_2Cd, ClNa, H_2O (1.1.1.) (7). L'indétermination, liée à l'application de la méthode des restes sous son ancienne forme, a été levée en utilisant des solutions contenant du bromate. On a obtenu pour le solide les compositions suivantes :

t°	43°	56°	69°
Mol Cl_2Cd	1,00	1,00	1,00
Mol ClNa	0,97	0,98	0,99
Mol H_2O	1,99	2,06	2,18

Il devient ainsi certain que l'on a affaire au dihydrate (1.1.2.) et non au monohydrate comme nous l'avions pensé antérieurement (1), en nous appuyant sur la méthode des restes classique. On appréciera l'augmentation considérable de précision qu'apporte la détermination du rapport solide/solution dans le reste.

Cl_2Cd, ClNa, 2 H_2O est nouveau. On ne semble connaître aucun autre halogénure de cadmium et d'un élément alcalin représenté par le schéma 1.1.2, mais, par

(5) Ce sel double ne peut être obtenu sec à l'air. En étudiant la variation de poids du sel humide étalé en couche très mince à l'air, on n'a constaté aucun arrêt : il y a effleurissement des parcelles extérieures alors que les parties sous-jacentes restent humides.

(6) On pourrait craindre de même la précipitation d'un hydrate différent.

(7) La valeur obtenue à 100° était, selon toute vraisemblance, trop faible, car il est difficile d'éviter une légère évaporation lorsqu'on sépare des restes de solutions possédant une forte tension de vapeur.

contre, de nombreux sels doubles du type 1.1 n où n est égal à 0, 1/2, 1, 2 1/2 ou 3 1/2.

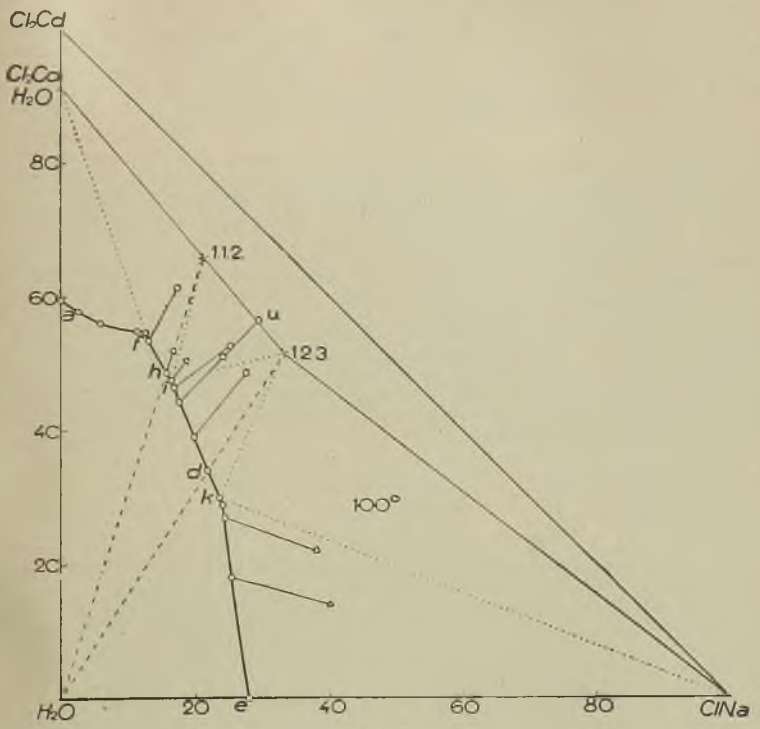


Fig. 2.

Les restes faits pour fixer le degré d'hydratation de Cl_2Cd, 2 ClNa tant à 100° (fig. 2) qu'à 80° font penser que l'on peut avoir affaire au sel anhydre, ou encore qu'il y a formation de cristaux mixtes. La première de ces hypothèses étant beaucoup plus facile à vérifier que la deuxième (8), j'ai recherché par différentes méthodes un point de transition entre 1.2.3. et un hydrate inférieur. Ni l'anaylse thermique, ni la dilatométrie, ni la recherche de l'apparition brusque de solution lorsqu'on chauffe 1.2.3. (9) au-dessus du point de transition n'ont rien donné jusqu'à 105°. De même des cristaux individuels (10) chauffés sous le microscope sont restés transparents après cinq heures à 105°.

Il était donc à peu près certain que le trihydrate subsistait en présence de solution à 100°. La preuve en a été faite par la méthode des restes, en mettant en œuvre

(8) Avant modification de la méthode des restes.

(9) La quantité de solution formée par déshydratation de 1.2.3 donnant l'anhydre ne serait à 100° que de 34,4 0/0; le sel double ayant toujours été obtenu sous forme de poudre cristalline très fine, sa présence ne se traduirait que par un léger tassement ou un collage de la poudre chauffée à 100°. (On notera que les restes obtenus par aspiration de la solution contiennent environ la moitié de leur poids de solution, tout en paraissant sensiblement secs à la vue.)

Pour mettre plus certainement en évidence la formation de solution, j'ai mesuré, en fonction de la température, la résistance R d'une pastille de 1.2.3, serrée entre deux électrodes de cadmium. Pour une pastille de 14 mm de diamètre et d'une dizaine de mm d'épaisseur, R a varié de 18 10^3 ohms à 65° à 0,16 10^3 ohms à 117°; mais la courbe représentant log R en fonction de la température est voisine d'une droite, et ne présente aucune brisure.

(10) 1.2.3 cristallise ordinairement en rosettes, par évaporation d'une solution à l'air libre. Elles ne sont pas transparentes sous le microscope. J'ai obtenu quelques cristaux transparents en plaçant sur un porte-objet une goutte de solution, la couvrant d'un couvre-objet, et la laissant évaporer spontanément. C'est la préparation ainsi obtenue qui était chauffée dans un four sous le microscope.

des mélanges de 1.2.3 en excès, de bromate de sodium et d'eau. Les valeurs ainsi obtenues pour l'hydratation du solide ont été :

	t°	94°,6	98°,9	98°,8*	Calculé pour 1.2.3
(A)	0/0 H_2O	13,1	13,4	13,3	15,25
	Mol H_2O	2,5$_3$	2,6$_0$	2,5$_6$	3,00

* Après chauffage à 107° durant 5 heures.

La formation de cristaux mixtes a été mise en évidence par un reste (*u*, fig. 2) à 98°,8, séparé d'une solution contenant du bromate, et nettement en dehors de la droite de congruence de 1.2.3. Le solide calculé peut s'exprimer par 1,26 Cl_2Cd; 2,00 ClNa; 3,12 H_2O, contenant donc un excès de chlorure de cadmium par rapport à la composition du sel double.

L'isotherme (fig. 2) montre que la solubilité du chlorure de sodium est légèrement augmentée par addition de chlorure de cadmium. Celle du chlorure de cadmium ne varie pas lorsqu'on y ajoute de petites quantités de chlorure de sodium; mais des quantités plus élevées l'augmentent. Enfin le mélange des solutions saturées des sels simples ne donne lieu à aucune précipitation.

Remarque I. — La teneur en eau de Cl_2Cd, 2 ClNa indiquée par le tableau A ci-dessus doit être rapprochée des résultats obtenus par la déshydratation de 1.2.3. Partant d'un sel double renfermant 2,98 H_2O, placé dans un courant d'air saturé d'eau à 18° (pH_2O = 15,4 mm Hg) jusqu'à constance de poids, on a constaté les pertes suivantes, en mol H_2O :

t°	30°	40°	45°	49°	51°	60°
Mol H_2O restant	2,8$_0$	2,7$_5$	2,7$_3$	$< 1,0$	0,5$_6$	0,2$_5$

Du sel rendu anhydre au dessicateur, placé dans les mêmes conditions à 58°,5, a repris 0,2$_8$ H_2O (durée de l'expérience : 16 jours).

Des phénomènes de ce genre sont peut-être plus fréquents qu'on ne le pense à l'ordinaire; un cas analogue a été signalé pour l'acétate triple d'uranyle, magnésium et sodium (17).

M. Mering a bien voulu faire quelques clichés de poudre de ces produits. Qu'il veuille trouver ici encore mes remerciements. Ils ont montré l'existence de deux formes de l'anhydre, l'une α résultant de la déshydratation au dessicateur à la température ordinaire ou à des températures peu élevées, l'autre β obtenue à l'étuve, à 120°-180°. La première (α) donne un spectre X présentant des analogies marquées (mais non une identité) avec celui du trihydrate, alors que le spectre de la forme β en est nettement différent. Par ailleurs les spectres ont montré la coexistence du trihydrate (ou de 1.2.2,7 H_2O) et de la forme α; la réhydratation de celle-ci se fait sans retard sensible. Au contraire la coexistence de la forme β avec le trihydrate n'est probablement pas possible : le spectre d'un mélange n'a pas présenté la raie forte distinctive de 1.2.0 β (distance réticulaire = 5,8$_6$ Å); par ailleurs la réhydratation de produits étuvés ne se fait que lorsqu'on s'écarte notablement des conditions d'équilibre entre 1.2.3 et 1.2.0.α. Nos expériences ne permettent donc pas de situer un point de transition entre les formes α et β.

Remarque II. — L'hydratation des cristaux mixtes, telle que la fait apparaître le reste *u* (fig. 2), est nettement supérieure à celle qui résulte du tableau A, p. 8; la différence peut être due à l'eau apportée par le chlorure de cadmium entrant dans la composition des mixtes. Mais la détermination de ce degré d'hydratation exigerait la connaissance précise de la composition de ces cristaux tout au long de la branche d'isotherme de 1.2.3, et serait certainement délicate à acquérir.

Par ailleurs on a pu mettre en évidence la variation de l'hydratation de ces mixtes avec la température. En effet, un reste séparé à 64° d'une solution métastable située dans le domaine de 1.1.2 (composition de la solution : 47,6 0/0 Cl_2Cd, 13,0 0/0 ClNa) a donné pour composition moléculaire du solide : 1,18 Cl_2Cd; 2,00 ClNa; 3,64 H_2O. La comparaison avec le résultat obtenu à 98°,8 (p. 8; *u*, fig. 2) montre une variation importante de la teneur en eau. De plus, quoique séparé d'une solution plus riche en chlorure de cadmium que celle correspondant au reste *u*, le solide de 64° présente une teneur moindre en chlorure de cadmium. On pourrait donc être tenté de conclure à une décroissance rapide de la teneur en cadmium des mixtes lorsque la température s'abaisse. Mais étant donné la difficulté d'obtenir des solutions solides dont la composition corresponde à l'équilibre, il serait certainement prématuré de conclure sur la foi de deux résultats seulement.

(11) En collaboration avec Mlle M. G. Adolff (1).

Isotherme de 60° (11). — *Intervalle* 100°-60°.

L'isotherme de 60° a été étudiée complètement. Elle est encore composée de quatre branches, relatives aux mêmes phases solides qu'à 100° : Cl_2Cd, H_2O; 1.1.2.; 1.2.3.; ClNa. Nous ne la reproduirons donc pas ici. A 60° encore, la solubilité des deux sels doubles est congruente.

L'identité des solides rencontrés à 100° et à 60° montre qu'il ne se produit pas de changement de phase dans l'intervalle 100°-60°.

Intervalle 60°-19°,3 (11).

Cet intervalle est caractérisé par la disparition, en présence de solutions, de Cl_2Cd, H_2O et de 1.1.2. qui, on l'a vu, ne se rencontrent plus à 19°,3, et leur remplacement par Cl_2Cd, 2 1/2 H_2O et 4.3.14.

1° *Transition* Cl_2Cd, $H_2O \rightleftarrows Cl_2Cd$, 2 1/2 H_2O. — La température de transition en système binaire est de 33°,8 (13 p. 14 ou 495). La détermination de ce point par analyse thermique est délicate, en raison de la lenteur avec laquelle s'établit l'équilibre.

Par addition de chlorure de sodium, le point précédent se trouve abaissé. Les analyses thermiques ont donné 29°,5 au refroidissement, 30°,1 au réchauffement; une diminution de la vitesse de refroidissement ou de réchauffement n'a pas permis de réduire cet écart.

Les polythermes [H_2O 0/0 = f ($t°$) et Cl_2Cd 0/0 = f ($t°$)] présentent des brisures nettes qui se placent à 29°,8. Nous adopterons cette valeur comme température de transition dans le système ternaire étudié.

2° *Transition* 4.3.14-1.1.2. — 4.3.14. contient plus d'eau que le mélange en proportions correspondantes de ses voisins rencontrés à 19°,3 : Cl_2Cd, 2 1/2 H_2O et 1.2.3. La règle d'hydratation (t. 13, p. 11 ou 492) fait donc attendre sa disparition par élévation de température. 1.1.2, au contraire, est moins riche en eau que le mélange de ses voisins. On doit donc s'attendre à le voir disparaître par abaissement de température. On pouvait ainsi se demander s'il existerait des solutions saturées à la fois de 4.3.14 et de 1.1.2, ou si, au contraire, il y aurait coexistence du chlorure de cadmium avec 1.2.3 en présence de solutions.

L'analyse thermique a permis d'apporter une première réponse à cette question. En étudiant le réchauffement de mélanges contenant 4.3.14, ou le refroidissement de ceux contenant 1.1.2, on devait observer un arrêt dans la première hypothèse, deux dans la seconde, sans compter ceux provenant de la transition entre les deux hydrates du chlorure de cadmium.

Des mélanges de 4.3.14. et d'eau, contenant du sel en excès, ont été chauffés au-dessus de 70°, puis soumis au refroidissement lent jusqu'à la température ordinaire. Les courbes température-temps n'ont présenté d'arrêts que vers 39°-39°,5. Par addition de chlorure de sodium, ceux-ci ont été abaissés à 35°,2. Au contraire, par addition de chlorure de cadmium, il y a eu élévation de ces températures jusqu'à des valeurs comprises entre 43°,5 et 43°,8 (refroidissement) ou 45°,3 (réchauffement). L'obtention de bons paliers de température s'est avérée très délicate, sans doute en raison de la faible vitesse des transformations en question.

On n'a donc observé, pour chaque mélange étudié, qu'une seule température (ou un seul petit intervalle) de transition. La coexistence de 4.3.14. et de 1.1.2. en présence de solutions en devenait probable.

Par ailleurs, l'élévation de la température de transition par addition de chlorure de cadmium aux mélanges 4.3.14.–H_2O est conforme aux exigences théoriques. En effet, pour l'équilibre :

Solide A $\rightleftarrows$ Solide B + solution, la température de transition passera par un maximum lorsque la composition de la solution sera celle qui résulte de la réaction ci-dessus, sans addition ou dépôt de composés autres que A et B; le point représentatif de la solution se trouve alors sur le prolongement de la droite joignant les points B et A; le système est binaire, B et la solution pouvant en être considérés comme constituants indépendants. L'addition d'un corps soluble autre que l'une des trois phases intervenant dans l'équilibre abaissera la température de transition. Si A ou B sont des sels doubles, cet abaissement aura lieu également par addition des sels simples ou d'eau, sauf au cas où l'addition aurait une composition telle qu'elle se trouve représentée par un point de la droite A–B–solution, ou de son prolongement.

A supposer que 4.3.14. et 1.1.2 interviennent tous deux dans la transition étudiée, les équilibres seraient schématisés par la figure 3. On y a supposé porté en ordonnées

les concentrations en chlorure de cadmium, en abscisses celles en chlorure de sodium. La droite de congruence de 4.3.14 (en traits interrompus) figure les mélanges de ce sel et d'eau. Les solutions saturées à la fois de 4.3.14. et de 1.1.2. sont représentées par la courbe $S_m S_1 S_2$.

D'après ce qui vient d'être dit, la température varie le long de cette courbe-elle sera maximum (t_m) pour les ensembles tels que E_m situés sur la droite 1.1.2; 4.3.14. et son prolongement vers les solutions (12), au lieu que des ensembles tels que E, formés par des mélanges de 4.3.14 et d'eau, donneront lieu à un intervalle de transition à des températures inférieures à t_m. Enfin des additions de chlorure de sodium à E conduiront à des températures plus basses encore.

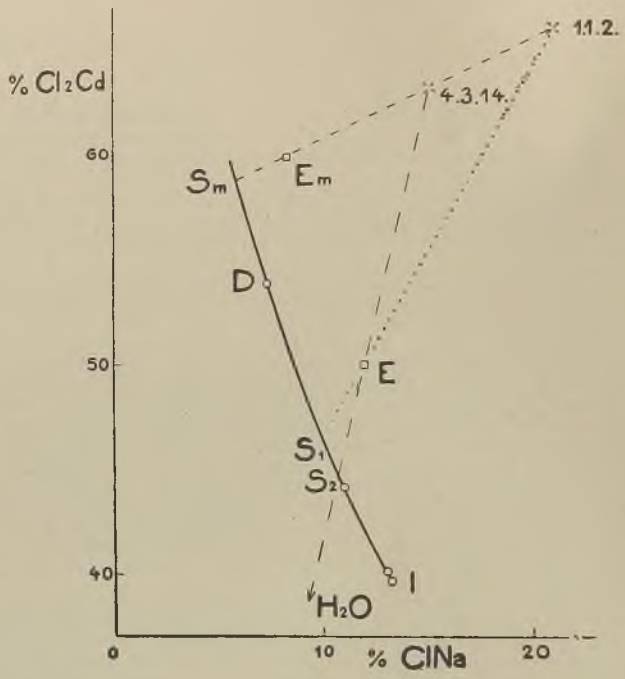


Fig. 3.

Au contraire, partant de mélanges de 4.3.14 et d'eau (E), des additions de chlorure de cadmium élèveront les températures de transition, au lieu que des additions de chlorure de sodium les abaisseront. Ces déductions se trouvent en accord avec les faits expérimentaux; la coexistence de 4.3.14 et de 1.1.2. en présence de solutions rend donc compte des phénomènes observés.

L'étude des solutions constantes dans l'intervalle considéré a confirmé ces vues. Elle a montré que le point S_m tombe dans le domaine de stabilité de Cl_2Cd, H_2O; la courbe représentative des équilibres entre 4.3.14., 1.1.2. et des solutions est limitée vers les hautes températures par le point D (fig. 3), représentant l'équilibre :

$$4.3.14 \rightleftarrows Cl_2Cd,H_2O + 1.1.2 + \text{solution (13) (point D).}$$

(12) On n'a en général de bons résultats par analyse thermique qu'en opérant avec des mélanges contenant suffisamment de solution pour constituer une pâte épaisse; la solution facilite les échanges thermiques, et probablement la recristallisation des solides.

(13) Ces relations n'ont pas de signification quantitative.

Les polythermes [Cl_2Cd 0/0 = $f(t^o)$; H_2O 0/0 = $f(t^o)$; $Cl_2Cd/(Cl_2Cd + ClNa)$ 0/0 = $f(t^o)$], construites à l'aide des valeurs du tableau numérique, se coupent pour des températures voisines de 44°,0. Nous adopterons cette température de préférence à celle fournie par l'analyse thermique, en raison des écarts existant entre les valeurs obtenues par cette méthode au refroidissement et au réchauffement.

Vers les basses températures, la courbe D S_1 S_2 est bornée par le domaine de 1.2.3. On a l'équilibre :

$$4.3.14 + 1.2.3 \rightleftarrows 1.1.2 + \text{solution (13) point I).}$$

'étude des polythermes nous a fait adopter 37°,7 pour la température de ce point

Solutions constantes ternaires dans l'intervalle 100°-19°,3.

Les solutions constantes ternaires sont représentées par la figure 4. On y a porté en abscisses le rapport, en molécules, du chlorure de sodium à la somme des sels contenus dans les solutions étudiées. Cette représentation fait abstraction de l'eau. Elle résulte d'une projection centrale à température constante, et orthogonale en fonction de la température, de la surface de cristallisation.

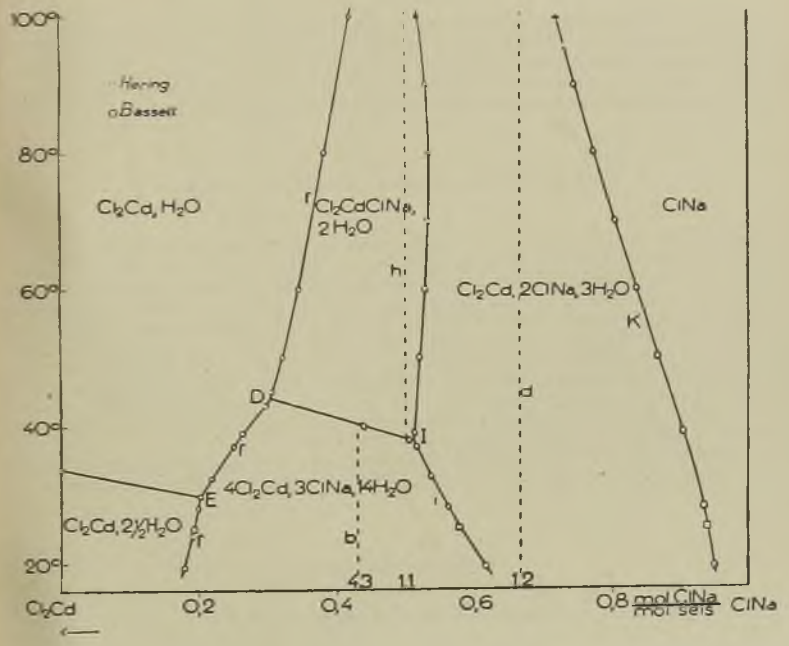


Fig. 4.

Les domaines d'existence des différentes phases solides sont limitées par des courbes représentant les solutions constantes. Celles-ci sont saturées par rapport aux deux sels inscrits dans les domaines voisins. Les points de rencontre de ces courbes figurent des solutions saturées de trois sels, invariantes sous pression fixe.

En particulier la courbe DI représente les solutions constantes 4.3.14-1.1.2. limitées d'une part à 44°,0 par la solution invariante D saturée de Cl_2Cd, H_2O, de 4.3.14 et de 1.1.2; d'autre part, à 37°,7, par la solution invariante I saturée de 4.3.14, de 1.1.2 et de 1.2.3 (14).

(14) En extrapolant cette courbe jusqu'au point S_m donné par la figure 3 on obtient pour a température correspondante $t_m = 46°8$ environ.

Dans un diagramme de ce type, un sel double est recristallisable dans l'eau lorsque la droite représentant le rapport des sels simples dans le composé se trouve dans le domaine du sel double. On voit donc que la solubilité de 1.2.3 est congruente dans tout l'intervalle étudié; celle de 1.1.2 l'est des températures élevées jusqu'à 38°,2; celle de 4.3.14 l'est au-dessous de 40°,3.

La règle d'hydratation (t. 13, p. 11 ou 492) appliquée à l'apparition ou à la disparition des sels doubles se trouve en parfait accord avec les faits, puisque 4.3.14 disparaît par élévation de température entre Cl_2Cd, H_2O et 1.1.2, moins hydratés que lui. Au contraire, 1.1.2 cesse d'exister en présence de solutions, par abaissement de température, entre 4.3.14 et 1.2.3, plus hydratés que lui.

Appliquée à l'élargissement ou au rétrécissement des domaines, la règle d'hydratation se trouve encore en accord avec les faits, puisque par abaissement de température le domaine de 4.3.14, sel plus hydraté que ses voisins, s'élargit, rétrécissant celui de 1.2.3. Par élévation de température, le domaine de 1.2.3, moins hydraté que ClNa et 1.1.2, va se rétrécissant. On remarquera que 1.1.2 est hydraté à l'égal de Cl_2Cd, H_2O + 1.2.3. Son domaine tend à disparaître par élévation de température. On se souviendra que 1.2.3 perd de l'eau aux températures élevées. Le rétrécissement du domaine de 1.1.2 est donc conforme aux exigences de la règle d'hydratation. Ce peut n'être qu'un hasard, étant donné la faible variation d'hydratation des solides au cours de la réaction :

$$1.1.2 \rightleftarrows Cl_2Cd,H_2O + 1.2.x.(\text{cristaux mixtes}) + \text{solution}$$

où x désigne l'hydratation du sel double dans les conditions de l'équilibre.

Le diagramme de fusion des sels anhydres (4) ne montre l'existence, en dehors des sels simples, que du seul composé Cl_2Cd, 2 ClNa (1.2.0); sa fusion se fait à 425° avec dépôt de ClNa. On en rapprochera (fig. 4) la tendance qu'a la solubilité de 1.2.3 à devenir non congruente par élévation de température, avec dépôt de ClNa.

Note sur les sels doubles existant en solution.

Deux études ont été faites pour rechercher les combinaisons existant dans les solutions mixtes de chlorure de cadmium et de chlorure de sodium. Par cryoscopie, Cornec et Urbain (8) concluent à la prédominance de Cl_2Cd, ClNa (maximum d'écart pour 53-55 mol ClNa 0/0). L'ébullioscopie (Bourion et Rouyer) (16) donne un maximum d'écart pour 62 mol ClNa 0/0. Ces auteurs en déduisent l'existence, en solution, soit de 2 Cl_2Cd, 3 ClNa, soit, pour tenir compte des résultats cryoscopiques, d'un mélange de Cl_2Cd, ClNa et de Cl_2Cd, 2 ClNa. On pourrait voir dans les résultats exposés ici un argument en faveur de la deuxième hypothèse. Mais le désaccord qui existe dans certains cas (t. 13, p. 62 ou 543) entre les résultats obtenus pour les solutions et les solides cristallisant à partir de ces solutions, doit rendre circonspect quant à la valeur d'un pareil argument.

Un mémoire à venir traitera des équilibres aux basses températures, dans ce même système, et donnera des représentations d'ensemble des équilibres.

Valeurs numériques.

Pour la notation des solides, v. p. 3.

I. — *Systèmes binaires.* — Solubilités en g de sel anhydre pour 100 g de solution.

b) 4.3.14. — H_2O.

40°,3	39°,0	19°,3		100°,0	60°,0	38°,3	
55,5	55,1	46,0	g 4 Cl_2Cd, 3 ClNa 0/0	64,3	56,7	53,2	g Cl_2Cd, ClNa 0/0.

h) 1.1.2. — H_2O.

d) 1.2.3. — H_2O.

100°,0	90°,0	80°,0	70°,0	60°,0	50°,0	40°,0	24°,0	19°,3	
55,9	53,7	51,7	49,8	47,9	46,1	44,2	41,2	40,1	g Cl_2Cd, 2 ClNa 0/0.

N.-B. — Les valeurs indiquées pour les systèmes *b*) et *h*) résultent d'interpolations sur les isothermes ou les polythermes.

II. — *Système ternaire.* — Solutions constantes :

	t°	densité	g.Cl_2Cd 0/0	g.ClNa 0/0	g.Cl_2Cd / (g.Cl_2Cd + g.ClNa) 0/0	Phases solides
f	100°,0	—	54,7	12,6	81,3	
	80°,0	—	53,8	10,6	83,5	
	60°,0	1,866	53,4	9,0	85,7	Cl_2Cd, H_2O + 1.1.2.
	50°,0	1,864	53,6	8,1	86,9	
	45°,0	1,863	53,7	7,6	87,7	
D	44°,0	—	53,8	7,4	87,9	Cl_2Cd, H_2O + 4.3.14 + 1.1.2.
f	43°,0	1,862	53,8	7,3	88,1	
	39°,0	1,860	54,2	6,2	89,8	
	37°,0	—	54,3	5,8	90,4	Cl_2Cd, H_2O + 4.3.14.
	32°,5	1,843	54,5	5,1	91,5	
E	29°,8	—	54,7	4,4	92,6	Cl_2Cd, H_2O + Cl_2Cd, 2 1/2 H_2O + 4.3.14.
f	28°,0	—	54,1	4,3	92,7	
	24°,0	1,803	52,9	4,0	93,0	
	19°,3	1,770	51,6	3,6	93,6	Cl_2Cd, 2 1/2 H_2O + 4.3.14.
g	40°,0	—	44,1	11,0	80,0	
	38°,0	1,647	40,1	13,2	75,3	4.3.14 + 1.1.2.
i	100°,0	—	47,6	16,4	74,4	
	90°,0	—	45,3	16,2	73,6	
	80°,0	—	43,5	15,9	73,2	
	70°,0	—	42,2	15,3	73,3	1.1.2 + 1.2.3.
	60°,0	1,662	41,1	14,7	73,6	
	50, 0	—	40,4	14,0	74,3	
	39°,0	1,639	39,7	13,3	74,9	
I	37°,7	—	39,6	13,2	74,9	4.3.14 + 1.1.2 + 1.2.3.
i	37°,0	1,625	39,1	13,3	74,6	
	32°,5	1,584	36,4	13,5	73,0	
	28°,0	—	33,6	13,8	70,9	4.3.14 + 1.2.3.
	19°,3	1,464	28,4	14,5	66,2	
k	100°,0	—	28,9	24,0	54,7	
	90°,0	—	23,5	24,2	51,4	
	80°,0	—	22,1	24,4	47,6	
	70°,0	—	18,6	24,5	43,1	
	60°,0	1,338	15,1	24,8	37,8	1.2.3 + ClNa.
	50°,0	—	11,8	25,2	31,9	
	39°,0	1.278	8,4	25,6	24,8	
	28°,0	—	5,7	25,8	18,3	
	19°,3	1,243	4,2	25,8	14,1	

III. — *Solutions ternaires saturées d'un seul solide* (valeurs choisies) :

t°	g.Cl_2Cd 0/0	g.ClNa 0/0	Phase solide
100°,0	57,8	2,6	Cl_2Cd, H_2O
56,0	56,0	5,9	Cl_2Cd, H_2O
54,9	54,9	11,2	Cl_2Cd, H_2O
53,6	53,6	13,0	1.1.2
48,6	48,6	15,6	1.1.2
39,1	39,1	19,7	1.2.3
27,0	27,0	24,3	ClNa
18,0	18,0	25,3	ClNa

t°	Densité	g.Cl_2Cd 0/0	g.ClNa 0/0	Phase solide
60°,0	1,803	49,9	10,6	1.1.2
	1,764	47,4	11,6	1.1.2
	1,686	42,6	14,0	1.1.2
	1,588	36,5	16,3	1.2.3
39°,0	1,792	50,4	7,8	4.3.14
	1,729	46,5	9,6	4.3.14
	1,678	42,6	11,7	4.3.14
	1,600	37,5	13,8	1.2.3

t°	Densité	g.Cl_2Cd 0/0	g.ClNa 0/0	Phase solide
19°,3	1,745	50,2	4,1	4.3.14
	1,600	41,0	7,3	4.3.14
	1,537	36,3	9,3	4.3.14

(1) M. G. Adolff et H. Hering, *C. R.*, 1934, **198**, 1770 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1934, **1**, 486. — (2) H. Bassett, J. H. Henshall et G. A. Sergeant, *J. Chem. Soc.*, 1939, p. 653-660. — (3) F. Bourion et E. Rouyer, *C. R.*, 1923, **176**, 1710. — (4) H. Brand, *Thèse Berlin*, 1911. — *N. Jb. Min. Beilagebd*, 1911, **32**, 627-634. — (5) A. Chrétien, *Ann. Chim.*, 1929, **12**, 21, — (6), E Cornec et H. Krombach, *Ann. Chim.*, 1929, **12**, 213. — (7) E. Cornec et H. Krombach, *Ann. Chim.*, 1932, **18**, 5-31. — (8) E. Cornec et G. Urbain, *C. R.*, 1914, **158**, 1118 ; *Bull. Soc. Chim. France*, 1919, **25**, 218. — (9) H. Croft, *Phil. Mag.*, 1842, **21**, 355. — (10) A. Fischer, *Elektroanalytische Schnellmethoden* Stuttgart, 1908. — (11) Foerster, *Z. Elektrochemie*, 1917, **23**, 147. — (12) v. Hauer, *Ber. Wien. Akad.*, 1855, **15**, 35 ; 1855, **16**, 409 ; *J. prakt. Chem.*, 1855, **64**, 486. — (13) H. Hering, *Thèse Paris*, 1936 ; *Ann. Chim.*, 1936, **5**, 483-586. — (14) H. Hering et A. Leray, *Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1036. — (15) C. Kahane, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, **47**, 382-404. — (16) P. Pascal, *Traité de chimie minérale* t. I, Paris, 1931, p. 22-25 et 38-43. — (17) Schorl N., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 305-313. — (18) K. Sudhaus, *N. Jb. Min. Beilagebd.*, 1914, **37**, 1.

N° 73. — Relations entre l'oxydabilité et la structure en milieu acide; par G. PETIT (7.3.44).

Ce travail a pour but de mettre en évidence les liens unissant l'oxydabilité à la structure en milieu acide. (L'oxydabilité pouvant être définie, dans les conditions expérimentales choisies, comme la vitesse initiale d'oxydation.)

Il n'a pas cherché à caractériser des produits dont la nature est bien connue d'après les données de la chimie habituelle, mais il a tout particulièrement cherché à relier la vitesse de fixation de l'oxygène aux facteurs responsables déterminant celle-ci en grandeur et en position, c'est-à-dire la structure de la molécule.

Remarquons que la détermination de la valeur absolue d'une vitesse n'a aucune valeur en elle-même puisqu'elle varie trop avec d'innombrables facteurs secondaires et que pour nous le fait intéressant sont les indications relatives aux oxydabilités en fonction des variations de structure.

Les corps étudiés ont été choisis parmi ceux qui, *a priori*, devaient présenter la plus grande résistance à l'oxydation, c'est-à-dire des corps où le carbone du groupement fonctionnel est uni soit à des oxhydriles, soit à des groupements organiques choisis parmi les plus résistants, c'est-à-dire en série grasse, les groupements linéaires et saturés, et les groupements phénylés en série aromatique. Ces corps peuvent être aussi considérés comme des dérivés de substitution de l'acide carbonique, les mono-substitués étant les acides, les di-substitués, les cétones, les tri-substitués, les alcools tertiaires.

Ce sont donc des corps chez lesquels l'oxydation portera sur les groupements substituants.

Principe.

Le corps est oxydé à la température ordinaire, par un mélange phospho-chromique. Le chrome hexavalent en excès étant dosé par la méthode classique de Nicloux, grâce à un excès de sulfate ferreux, dont l'excès lui-même est dosé par du permanganate titré. La différence entre les volumes de permanganate versés au début de l'opération et à un instant donné donnant le nombre d'atomes d'oxygène absorbé par le corps.

Les résultats sont exprimés par des courbes obtenues en portant en abscisses le temps, et en ordonnées le nombre d'atomes d'oxygène.

Préparation du mélange oxydant.

Nous aurions pu, *a priori*, semble-t-il, choisir le mélange sulfo-chromique, mais pour obtenir ainsi un mélange n'attaquant pas le solvant organique que nous avions choisi, il nous fallait utiliser un acide sulfurique contenant de l'eau en quantité suffisante pour enlever les propriétés solvantes vis-à-vis de nombreux corps que nous avions étudiés.

Par contre, l'emploi d'acide phosphorique nous a donné un mélange qui bien que fortement acide et oxydant, ne l'était pas suffisamment pour attaquer l'anhydride acétique que nous avons utilisé comme solvant de nos produits étudiés; d'autre part, il jouissait de propriétés solvantes étendues. L'acide phosphorique était additionné de son volume d'anhydride acétique dont la résistance à l'oxydation et le pouvoir dissolvant vis-à-vis de nombreux corps sont bien connus. La technique expérimentale de préparation était la suivante :

a) Préparation de l'acide phosphorique.

b) Préparation du mélange proprement dit.

a) *Préparation de l'acide phosphorique.*

La vitesse d'oxydation varie considérablement avec de faibles variations de la teneur en eau de l'acide phosphorique employé. Le mélange phosphochromique obtenu avec de l'acide orthophosphorique (de densité 1,71) nous donne dans les conditions expérimentales où nous nous sommes placés, une attaque relativement lente, aussi avons-nous préparé des acides phosphoriques plus concentrés obtenus par concentration de cet acide grâce à une ébullition prolongée l'amenant à des densités utilisées par nous pratiquement et qui furent 1.80 et 1.90. L'acide phosphorique ainsi obtenu est refroidi, puis additionné lentement de son volume d'anhydride acétique. Le mélange doit être fait en ajoutant l'anhydride lentement et en agitant et en refroidissant; la réaction étant très exo-thermique. Le mélange refroidi à la température ordinaire, est additionné alors d'anhydride chromique pour lequel ce milieu présente un grand pouvoir dissolvant.

Nous avons utilisé des solutions concentrées d'anhydride chromique car étudiant

des vitesses d'oxydation, et recherchant la présence de paliers, il nous fallait un assez grand excès d'oxydant par rapport au nombre d'atomes d'oxygène affixés, pour pouvoir considérer que dans les conditions initiales la variation de concentration de l'oxydant était négligeable.

Pratiquement nous prenions une quantité d'anhydride chromique environ 10 fois plus forte que la quantité correspondant au nombre d'atomes d'oxygène fixé réellement. Pour cela, il nous fallait obtenir une solution d'anhydride chromique dans le mélange phospho-acétique d'un titre que nous avons fixé au double de la normalité.

Remarquons que la concentration en anhydride chromique joue un grand rôle dans la vitesse. Ce titre doit donc être toujours respecté.

De même, un mélange oxydant vieilli, c'est-à-dire dans lequel l'anhydride acétique est légèrement oxydé doit varier rapidement son pouvoir oxydant par suite de la production d'eau qui joue un grand rôle dans la vitesse.

D'autre part, nous préparions des solutions contenant le cinquantième du poids moléculaire du corps à étudier pour 50 cm³ d'anhydride-acétique. Comme nous ne pouvions travailler qu'à température constante, et que l'addition de cette solution au mélange oxydant aurait produit une grande élévation de température nous opérions de la sorte. Un volume déterminé de la solution acétique était additionnée d'un volume égal d'acide phosphorique à la concentration utilisée, ajouté goutte à goutte, lentement et en refroidissant, cette solution était additionnée alors au mélange oxydant. Les deux milieux ayant des teneurs analogues en acide phosphorique et en anhydride acétique ne donnaient lieu par leur mélange à aucun échauffement.

Nous avons, au cours de notre travail, utilisé deux modalités différentes de la technique.

Dans un cas nous cherchions à avoir un excès suffisant de CrO_3 permettant d'établir la hauteur du palier.

Pratiquement à 5 cm³ de la solution du corps à étudier, additionné de 5 cm³ d'acide phosphorique, nous ajoutions après refroidissement 20 cm³ de notre mélange oxydant. Dans ces conditions, nous avions, au moins dans les conditions initiales, un excès suffisant d'anhydride chromique pour pouvoir comparer les vitesses, et, à la fin de la réaction, assez de ce dernier pour pouvoir établir la hauteur du palier correspondant à un état stable indiquant la nature des fragments obtenus d'après le nombre d'atomes d'oxygène fixés.

Cependant, dans ces conditions, notre milieu ne possédait pas toujours un pouvoir oxydant suffisant. Pour l'augmenter, nous nous placions en solution plus concentrée en produit à attaquer. Nous pouvions alors établir pour de nombreux corps et avec un seul mélange, les vitesses initiales d'oxydation. Pour cela nous opérions comme précédemment mais nous ajoutions 10 cm³ (au lieu de 20) du mélange oxydant.

Dans certains cas nous ne pouvions pas ajouter la solution acétique initiale à son volume d'acide phosphorique d'une part par l'insolubilité du corps étudié qui en résulte et, d'autre part, par la trop grande vitesse de réaction dans ces conditions.

Les corps que nous avons étudiés nous ont montré ces deux propriétés, à la fois. L'introduction de groupements phényle augmentant en effet l'oxydabilité, et d'autre part, diminuant la solubilité comme nous l'avons constaté. Dans ce cas, au lieu de prélever 5 cm³ de la solution contenant le cinquantième de son poids moléculaire, nous en prélevions une fraction. Par exemple, par suite de l'énorme vitesse d'oxydation des alcools diphénylés, nous avons travaillé dans un milieu quatre fois moins concentré qui seul permettait de suivre son évolution, c'est-à-dire que nous prélevons 1 cm³,25 de la solution initiale, qui, complétée à 5 cm³ était traitée comme précédemment.

La prise d'essai durant le cours de l'évolution peut varier. Elle a été en général de 2 cm³, effectuée à l'aide d'une microburette mais peut être plus importante.

Signalons que le mélange phospho-chromique possède un inconvénient dû à sa grande viscosité rendant sa mesure volumétrique à l'aide de pipettes et de burettes assez malaisée. Nous avons tourné cet inconvénient en prélevant un volume connu (2 cm³) de la solution à étudier, grâce à des microburettes, soit en prélevant un volume plus élevé 5 cm³, et en veillant soigneusement à avoir un écoulement constant d'une opération à une autre. Pour un dosage de précision, le prélèvement doit être effectué par pesée.

Dans le cas général l'absorption d'oxygène, pour obtenir le palier, correspond à 3 atomes.

Le dosage s'effectuant avec du permanganate N/20, si nous appelons V_1 le volume prélevé de la solution initiale dans l'anhydride acétique à la concentration PM/50 et V_2, le volume prélevé du milieu en évolution, on trouve que le nombre d'atomes d'oxygène absorbés (correspondant à la fixation de 3 atomes par molécule) est donné par la relation :

$$V = 0{,}533 \times n \times V_1 \times V_2$$

V = volume de MnO_4K N/20
n = nombre d'at. d'O par molécule

Corps étudiés.

Les acides ont été en série grasse étudiés jusqu'au terme en C 10. Tous ces corps nous ont été fournis à l'état pur par la Maison Verley que nous tenons à remercier ici bien vivement.

En série aromatique, nous avons étudié les acides monophényl- et diphényl-acétique repurifiés par cristallisation.

Les cétones toutes méthylées ont été étudiées jusqu'à la méthyl-nonyl-cétone. Elles furent purifiées par leur combinaison bisulfitique. En série aromatique nous avons étudié en outre l'acéto-, la benzophénone et la méthyl-benzyl-cétone.

Quant aux alcools tertiaires ce sont d'une part, les diméthylés, depuis le triméthyl-carbinol jusqu'au di-méthyl butyl-carbinol inclus, et d'autre part les di-phénylés, depuis le di-phényl-méthyl-carbinol jusqu'au di-phényl-butyl-carbinol inclus, et de plus, le di-méthyl-phényl-carbinol, et le di-méthyl-benzyl-carbinol. Tous ces alcools tertiaires qui contiennent deux groupements identiques ont été tous préparés par action de la cétone symétrique sur l'organo-magnésien correspondant, c'est-à-dire par action de l'acétone d'une part, et de la benzophénone d'autre part, sur les bromures d'alcoyle et d'aryle correspondant (sauf pour le radical benzyle et nous avons pris le chlorure).

Signalons en passant que ce procédé de préparation bien qu'attendu et normal, utilisé par Grignard pour l'obtention de triméthylcarbinol (1) n'a guère été suivi par les auteurs, pour les homologues supérieurs, si bien que la synthèse d'après la technique que nous indiquons paraît être utilisée pour la première fois. Les alcools diméthylés ont été purifiés par distillation.

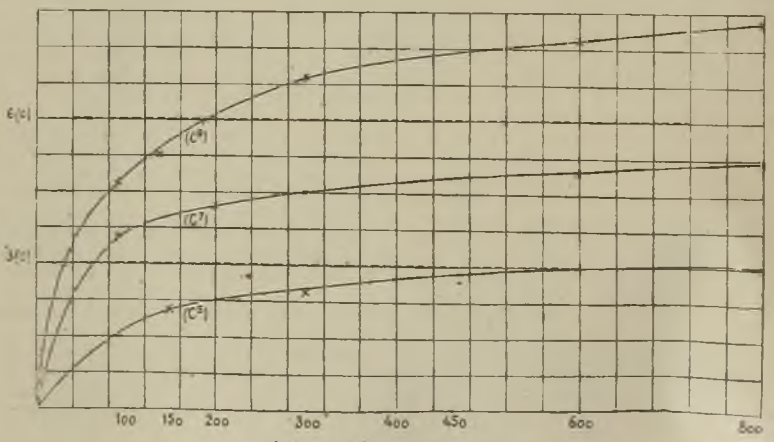
Les alcools tertiaires diphényles ont tous été préparés par une technique déjà suivie par Klages (2) par action de la benzophénone sur le magnésien correspondant.

Ce complexe magnésien est décomposé par un mélange de glace et de chlorure d'ammonium (3). Ne pouvant être chauffés, les alcools ont été isolés par cristallisation. La solution, privée de son éther par évaporation au bain-marie sous vide, laisse par repos, au bout de quelques semaines, de gros cristaux qui forment l'alcool tertiaire cherché accompagné d'un liquide complexe contenant en particulier l'éthylénique provenant de sa deshydratation. Les cristaux sont longuement essorés, puis séchés sur du papier filtre. Le produit est examiné au point de vue de la présence possible d'éthylénique. Il ne doit pas absorber l'iode.

Résultats obtenus.

Acides. — L'oxydabilité, en série grasse, croît avec le nombre croissant d'atomes de carbone, ou si l'on veut, croît avec la longueur croissante de la chaîne.

Avec un acide phosphorique 1.9, et dont le mélange avec l'anhydride acétique peut, par refroidissement, cristalliser, l'attaque commence à l'acide butyrique, avec un acide de densité 1.80 à l'acide valérianique. Dans ces dernières conditions, alors que l'acide valérianique fixe lentement trois atomes d'oxygène, l'acide œnanthylique en fixe quatre, l'absorption continuant d'ailleurs. L'acide pélargonique



Acides (existence d'un palier).

Fig. 1.

fixe rapidement six atomes d'oxygène, l'absorption continuant ultérieurement. Dans ces conditions, seul pour l'acide valérianique, l'existence d'un palier, c'est-à-dire l'obtention d'un produit stable, après absorption de trois atomes d'oxygène, est acceptable. Rappelons que ce sont des conditions dans lesquelles l'acide butyrique est inattaqué. D'ailleurs, on peut toujours trouver un mélange qui, attaquant l'acide en C^4 + L laisse inattaqué l'acide en C^n après fixation de trois atomes d'oxygène.

En série aromatique, alors que l'acide benzoïque est inoxydable, l'acide phénylacétique fixe rapidement trois atomes d'oxygène. Quant à l'acide diphénylacétique, il est encore beaucoup plus oxydable que le précédent. Dans les conditions générales du début, sa solubilité n'est pas suffisante pour permettre son étude à cette concentration, sa vitesse ne peut donc être comparée avec celle de l'acide monophénylé, mais une solution saturée montre une oxydation instantanée. En solution quatre fois plus diluée que l'acide phénylacétique et dans des conditions où celui-ci est inattaqué, cet acide diphénylé fixe très rapidement deux atomes d'oxygène. Ces oxydabilités sont extrêmement intéressantes. Nous aurons l'occasion d'y revenir.

Acides.

Vitesses initiales.

Temps minutes	N MnO_4K	Δ
C_4		
0	13,5	0
180	15,5	2
240	16,5	3
360	17	3,5
C_5		
100	19,0	5,5
180	21,5	8
240	22,5	9
300	23	9,5
360	24	10
C_7		
35	21,5	8
60	24	10,5
120	27	13,5
180	395	17
C_6		
20	22,5	9
35	25,2	11,7
60	28	14,5

Étude du palier.

Temps minutes	N MnO_4K	Δ	Nombre d'atomes d'O
C_5			
150	13,5	10	0,6
300	23,5	12,5	0,78
600	26,5	16	1
C_7			
0	10,5	0	0
100	29,5	19	1,2
200	33,7	22,5	1,4
300	34	24	1,5
600	37,5	27	1,7
C_6			
30	26,5	16	1
100	31	20,5	1,3
150	38,5	28	1,75
300	47,5	37	2,3

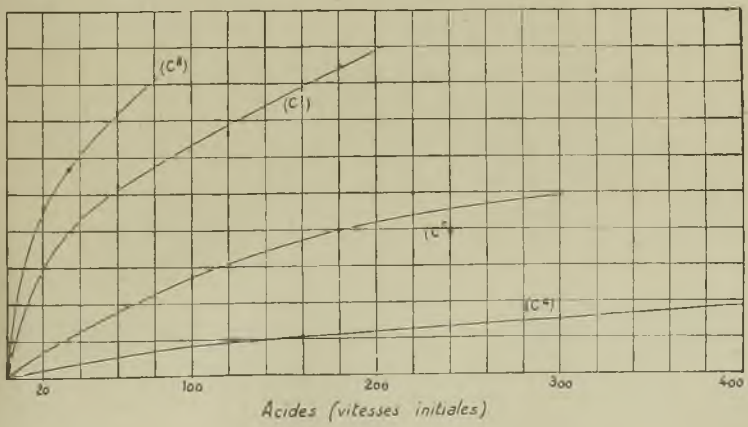


Fig. 2.

Cétones. — Pour les cétones-méthylées, la vitesse d'oxydation va de même en croissant avec la longueur du groupement substituant variable. Un mélange oxydant préparé avec un acide phosphorique de densité 1.80 et ayant une concentration en anhydride chromique 3 N environ (2 N dans le mélange phospho-acétique)

attaque à partir de la méthyl-pentyl-cétone dans les conditions où la méthylbutyl-cétone (de même que l'acide butyrique) est très faiblement attaqué.

Dans ces conditions, la méthyl-pentyl-cétone consomme trois atomes d'oxygène et donne un palier, alors que la méthyl-hexyl-cétone ne donne pas de palier, ni les cétones grasses à plus haut poids moléculaire. Ceci nous indique avant toute autre chose que les courbes obtenues peuvent être interprétées comme la somme de deux courbes correspondant.

1° A la fixation de trois atomes d'oxygène consécutifs à une oxydation;

2° A l'oxydation du tronçon formé.

Cétones.

Vitesses initiales.			*Étude du palier.*			
Temps minutes	MnO_4K N/20	Δ	Temps minutes	MnO_4K N/20	Δ	Nombre d'atomes d'O fixés
Acétone	Inattaquée		*Méthylbutylcétone*	Inattaquée		
Méthyléthylcétone			*Méthylpentylcétone*			
0	13,5	0	0	12	0	0
60	17	3,5	60	29,2	17,2	1,1
120	19	5,5	120	38,5	26,5	1,6
240	21	7,5	180	38,5	26,5	1,6
360	24,5	11	270	39	27	1,65
Méthylpropylcétone			*Méthylhexylcétone*			
60	19,5	6	100	40	28	1,75
125	23	9,5	150	48	36	2,25
240	25,5	12				
360	29	15,5				
Méthylpentylcétone			*Méthylheptylcétone*			
30	22	8,5	100	24	36	2,25
45	25	11,5	140	52	40	2,5
75	29	15,5				
100	30,5	17				
Méthylhexylcétone						
20	32,5	9				
45	27	13,5				
75	30	16,5				

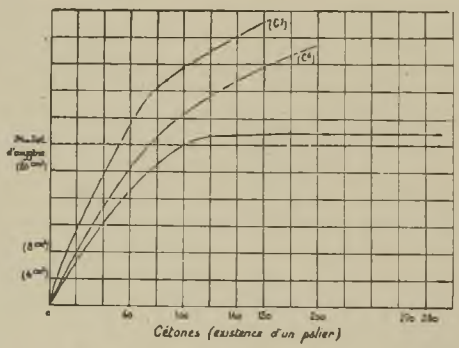
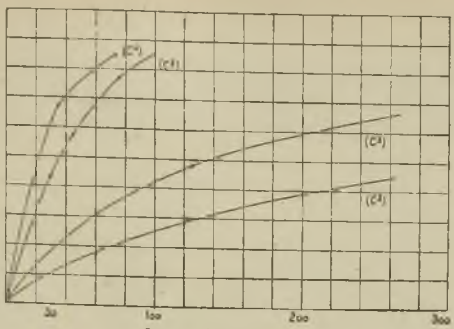


Fig. 3.

Avec un mélange fortement oxydant obtenu par un acide phosphorique concentré qui, additionné de son volume d'anhydride acétique donne par refroidissement un produit cristallisé, liquéfié par le minimum d'eau (quelques gouttes) c'est-à-dire avec un mélange phospho-acétique oxydant maximum et par la technique n° 1, la méthyl-éthyl-cétone est attaquée plus rapidement que l'acétone qui peut être considérée comme pratiquement stable (voir tableau).

Parmi les cétones aromatiques, l'acéto phénone et la benzophénone sont stables. Par contre, la méthyl-benzyl-cétone s'oxyde extrêmement rapidement.

Dans les conditions où la méthyl-éthyl-cétone, et même la méthyl-hexyl cétone sont stables, le méthyl-benzyl-cétone se détruit extrêmement rapidement. Pour suivre sa vitesse, il faut se placer dans des conditions analogues à celles suivies pour les alcools tertiaires.



Cétones (vitesses initiales).

Fig. 4.

D'autre part, avec un produit extrêmement pur, nous avons toujours trouvé une absorption dépassant les trois atomes d'oxygène que nous attendions, pour atteindre six, ce qui tend à suggérer une oxydation supplémentaire du groupement méthyle.

Nous nous attendions en effet à trouver l'absorption de 3 atomes d'oxygène consécutifs à la formation d'acide benzoïque et d'acide acétique comme l'avait trouvé Popow (4).

Il y a là un problème qui reste en suspens.

Alcools tertiaires. — Les alcools tertiaires montrent une plus grande diversité dans les résultats. Pour les alcools tertiaires de la série grasse, uniquement diméthylés, l'oxydabilité croît de même avec l'augmentation de la longueur de la chaîne variable.

Voici les résultats obtenus avec eux :

Expérience n° 1.

Avec une prise d'essai de 5 cm³ sur la solution initiale et traitement habituel suivant la première technique (avec PO_4H_3. D = 1.9).

Le triméthyl carbinol est attaqué lentement, le second très rapidement et le troisième montre une destruction pratiquement instantanée.

Expérience n° 2.

Avec une prise d'essai initiale de 2 cm³ diluée à 5 cm³ et traitée comme précédemment, le triméthyl-carbinol reste inattaqué, alors que l'éthylé et le butylé montrent des vitesses analogues et fixent 3 atomes d'oxygène en un quart d'heure environ, correspondant à 6,4 cm³ de permanganate N/20 ($V_1 = 2$; $V_2 = 2$; 1,6. $V_1V_2 = 6,4$).

Alcools tertiaires diméthylés.

Première expérience *Triméthylcarbinol*			Deuxième expérience *Triméthylcarbinol*			
Temps	MnO_4K	Δ				
0	9,5	0				
10	13,2	3,7	Inattaquée			
15	14,1	4,6				
25	15	5,5				
35	16,2	6,7				
60	17	7,5				
Diméthyléthylcarbinol			*Diméthyléthylcarbinol*			
				MnO_4K N/20	Δ	Nb d'atomes d'oxygène
10	22	12,5	0	9,5	0	
15	22,5	13	15	15,5	6	2,9
25	23	13,5	30	16	6,5	3
60	25	15,5	60	16,5	7	3
Diméthylbutylarbinol			*Diméthylbutylcarbinol*			
5	22	12,5	10	16,2	6,7	3
10	23	13	15	16	6,5	3
			30	16	6,5	3
			60	16,5	7	3

Alcools tertiaires diphénylés.

La technique a ici légèrement différé. Pour suivre la vitesse nous devions prendre une solution très diluée, pratiquement nous prenions 1,25 cm³ de la solution initiale ($V_1 = 1.25$ et nous prélevions 4 cm³ de solution ($V_2 = 4$).
Dans ce cas 3 atomes d'oxygène correspondent à 8 cm³ de $Mn0_4K$ ($1,6\ V_1V_2=8$).

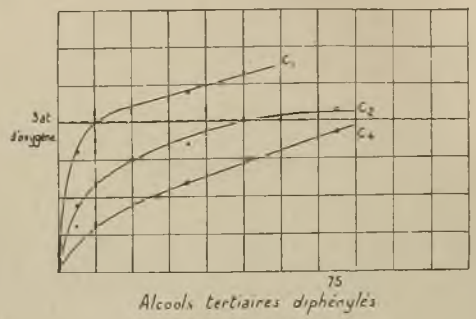


Fig. 5.

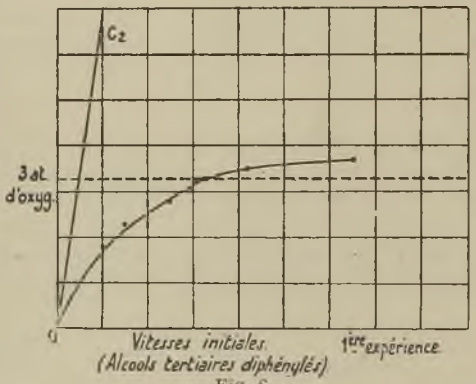


Fig. 6.

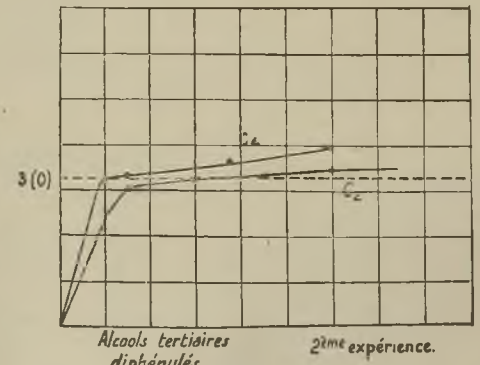


Fig. 7.

Diphénylméthylcarbinol

Temps minutes	MnO_4K N/20	Δ	Nb d'atomes d'oxygène fixés
0	16,5	0	
5	23	6,5	2,1
10	25	8,5	3
20	25	8,5	3
35	26	9,5	3,6
60	27,5	10,5	4

Diphénylbutylcarbinol

Temps minutes	MnO_4K N/20	Δ
5	19	2,5
10	20	3,5
20	20,2	3,7
35	21	4,5
75	24	7,5

Diphénylméthylcarbinol

5	20,2	3,7	
10	21	4,5	1,7
20	22,5	6	2,25
35	23,3	6,8	2,4
60	24,5	8	3
75	25	8,5	3

L'introduction de groupements phényle augmente l'oxydabilité. C'est ainsi que la vitesse d'oxydation croit dans l'ordre :

$$(CH_3)_3{=}C\text{-}OH \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ (CH_3)_2 \end{matrix}{>}C\text{-}OH \qquad \begin{matrix} (C_6H_5)_2 \\ CH_3 \end{matrix}{>}C\text{-}OH$$

(résultat comparable à celui obtenu pour les acides).

Les vitesses ne sont pas comparables en ce sens que le diphénylméthyl-carbinol est oxydé instantanément dans les conditions où le phényldiméthyl-carbinol n'est que fort peu attaqué et qu'inversement les conditions de milieu permettant de suivre la vitesse d'oxydation du dérivé diphénylé laissent inattaqués les deux autres carbinols (triméthyl et phényldiméthyl).

Nous reviendrons tout à l'heure sur le résultat donné par les alcools tertiaires di-phénylés. Un cas intéressant nous est donné par le diméthyl-benzyl-carbinol. Ce corps a une oxydabilité analogue à celle du di-méthyl-phényl-carbinol, mais l'existence d'un palier après la fixation de trois atomes d'oxygène nous indique d'une façon certaine que nous avons départ du groupement benzyle. En effet, le départ du groupement méthyle nous donnerait de la benzyl-méthyl-cétone elle-même instable, si bien que le nombre d'atomes d'oxygène consommé serait considérablement supérieur à celui que nous avons réellement trouvé.

Nous avons là, l'exemple extrêmement net de l'indication de l'analyse d'un mécanisme de réaction par la simple étude des marches de réaction.

Alcools tertiaires diphénylés. — Les alcools tertiaires diphénylés nous montrent un résultat extrêmement intéressant. Leur oxydabilité est extrêmement élevée en valeur absolue, mais à l'inverse de celle des alcools tertiaires diméthylés que nous avons étudiés précédemment, leur oxydabilité va en décroissant régulièrement depuis le diphényl-méthyl-carbinol jusqu'au diphényl-butyl-carbinol inclus. Nous verrons plus loin l'explication de ce phénomène.

Considérons maintenant le diphényl-benzyl-carbinol. Tout indique que le seul hydrogène en α possible doit être très mobile. Or, ce corps paraît résistant à l'oxydation, dans les limites cependant où sa très faible solubilité dans nos conditions de milieu permet de l'étudier.

Ce phénomène ne peut être expliqué que par l'encombrement protégeant la région sensible marquant dans ce cas l'effet polaire.

Interprétation des résultats.

Les résultats doivent nous donner non seulement l'oxydabilité initiale, mais encore la position des fixations initiales de l'oxygène donc la nature des corps formés.

Plaçons nous dans le cas le plus simple d'oxydation d'un seul groupement avec production de corps stables. Nous trouvons toujours trois atomes d'oxygène fixés (sauf dans le cas de départ d'un groupement méthyle où nous en aurions quatre).

Donc la fixation de trois atomes d'oxygène nous indique que la fixation d'oxygène s'effectue sur un autre groupement que le groupement méthyle. D'autre part, s'il y avait uniquement hydroxylation (avec formation d'un alcool secondaire) suivi immédiatement d'une oxydation en cétone, mais sans coupure nous n'aurions que la fixation de deux atomes d'oxygène. La fixation de trois atomes nous indique donc qu'il y a une coupure succédant à l'oxydation, un nombre plus élevé nous

indiquant évidemment que cette coupure oxydante est suivie de l'oxydation des groupements libérés.

La fixation de 3 atomes d'oxygène indique que l'acide formé est dégradé.

Nous pourrions répéter ce raisonnement d'ailleurs évident pour les autres séries de corps, cétones ou alcools tertiaires.

La possibilité de la fixation de 3 atomes d'oxygène, sans coupure, subsiste cependant. L'oxydation s'effectuerait par la formation d'un carboxyle à l'extrémité de la chaîne, ce qui reviendrait à l'oxydation d'un groupement CH_3, quelle que soit sa position. Nous aurions une ω-oxydation. Nous verrons plus loin comment cette oxydation peut être réfutée.

Emplacement de l'oxydation.

Mais il ne suffit pas de considérer l'oxydabilité, le nombre d'atomes d'oxygène qui se fixent au minimum sur une molécule de la série grasse, il faut encore déterminer la position de cette oxydation.

Simon (5) a avancé que cette oxydation se trouve en α par rapport au carbone du groupement fonctionnel, mais outre ses arguments, quels sont les arguments qui nous indiquent d'une façon certaine que nous avons ici une oxydation en α et non en β ou en ω comme on l'indique en biologie, c'est-à-dire en milieu neutre.

1° *Argument tiré du nombre d'atomes d'oxygène fixés.* — Si l'oxydation n'était pas en α il se fixerait un nombre d'atomes d'oxygène plus élevé que 3. Considérons en effet un acide : Si l'oxydation était en β il se produirait un acide β cétonique, c'est-à-dire qu'il se fixerait deux atomes d'oxygène, mais cet acide extrêmement instable, donnerait par α-oxydation.

$$RCH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow{2O} RCO\text{-}CH_2\text{-}COOH \xrightarrow{2O} RCOCO\text{-}COOH$$

qui se dégraderait immédiatement :

$$RCOCOCOOH \longrightarrow CO + RCOCOOH \longrightarrow RCOOH + CO$$

$$2\,CO + O_2 \longrightarrow 2\,CO_2$$

Il y aurait fixation de 6 atomes d'oxygène. De même pour les cétones méthylées et les alcools tertiaires.

Supposons, par exemple, qu'il se produise une γ oxydation (plus exactement en une position quelconque sauf en α), nous aurions pour une cétone :

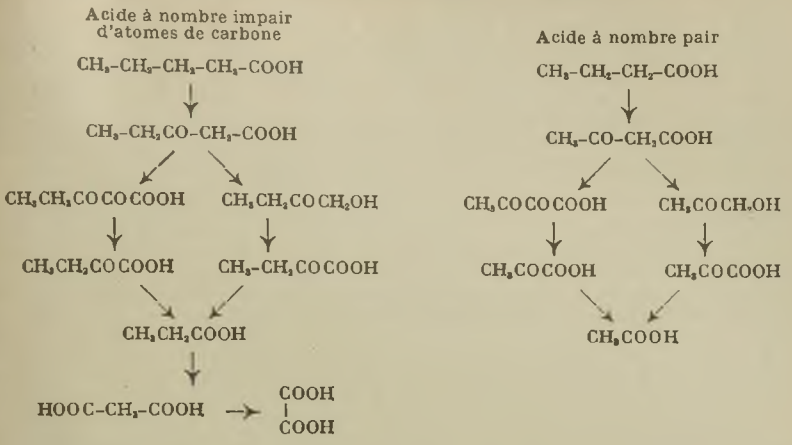
qui pourrait se couper sur l'un quelconque des deux groupements. Tenons compte de la stabilité du groupement méthyle en milieu acide nous aurons :

$$CH_3\text{-}CO(CH_2)_2\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \longrightarrow CH_3\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}CH_2OH + CH_3CHO$$

L'alcool et l'aldéhyde produit s'oxyderaient en déterminant ainsi la fixation d'un nombre d'atomes d'oxygène plus grand que 3. D'ailleurs la nature bien connue des groupements consécutifs à la coupure montre clairement qu'il y a une α oxydation sur le groupement le plus labile, de même d'ailleurs que pour les alcools tertiaires. Il n'y a pas de raison que cette α oxydation qui se produit sur les cétones et les alcools tertiaires ne se produise pas pour les acides organiques « en milieu acide minéral fort ».

2° *Argument tiré de la nature de l'acide résiduel.* — Simon (5) et de nombreux auteurs ont montré que l'oxydation acide des acides organiques laissait comme résidu de l'acide acétique. Or, ce résultat est inconciliable avec ce que nous obtiendrons avec une β-oxydation sur un acide. Considérons des acides à nombre pair d'atomes de carbone, partant d'un acide en C^n, nous arriverons après β-oxydation et décarboxylation à un acide en C^{n-2} Nous arriverons donc finalement à de l'acide acétique, tout comme avec une α-oxydation; par contre, considérons les acides à nombre impair d'atomes de carbone, partons d'un acide en C^n, nous arriverons toujours à un acide à nombre impair d'atomes de carbone en C^{n-2}. Nous arriverons ainsi à l'acide propionique dont la β-oxydation (qui revient ici à une ω-oxydation) donnerait de l'acide malonique instable dont la décarboxylation conduirait à de l'acide oxalique, qui, lui-même instable, ne laisserait aucun carbone dans le milieu, tout étant éliminé sous forme d'anhydride carbonique.

D'ailleurs, il suffit d'écrire le mécanisme pour le comprendre :

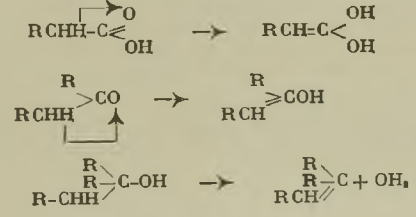


Quant à l'ω-oxydation, il est possible de montrer qu'elle produirait de même de l'acide oxalique et donc, qu'elle doit être rejetée dans les conditions expérimentales où nous nous trouvons.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \rightarrow HOOC\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}COOH \rightarrow HOCH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2OH \rightarrow HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH \rightarrow HOOC\text{-}CH_2OH \rightarrow HOOC\text{-}COOH.$$

Arguments fondés sur les propriétés chimiques des alcools tertiaires et cétones. — L'hypothèse de l'hydrogène en α est encore renforcée par l'examen des propriétés classiques des alcools tertiaires et cétones. On sait en effet que les alcools tertiaires sont facilement déshydratables, et nous pouvons nous demander si en milieu acide particulièrement, l'oxydation n'est pas celle de l'éthylénique consécutif à cette déshydratation, de même, l'énolisation des cétones en milieu acide est un phénomène bien connu et nous pouvons nous demander si la vitesse d'oxydation n'est pas, en fait, la vitesse d'oxydation d'un énol. Or, dans ces deux cas, c'est l'hydrogène en α qui est responsable de ces phénomènes et l'on voit comment indirectement il serait responsable de l'oxydabilité des corps.

Nous aurions alors suivant un schéma unique appliqué aux acides, cétones et alcools tertiaires :



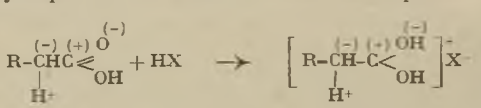
et coupure oxydante de cette double liaison.

Arguments fondés sur les rapports entre l'oxydabilité et la structure. — Mais, si l'étude des paliers nous a montré que l'oxydation devait être, dans nos conditions expérimentales, une α-oxydation, il faut encore relier maintenant la vitesse initiale d'oxydation ou, comme nous l'avons appelé, l'oxydabilité, à la structure globale de la molécule. Nous avons constaté d'une façon générale qu'en série grasse, la vitesse d'oxydation croît avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. La substitution de même joue un rôle important. C'est ainsi qu'un milieu oxydant attaquant instantanément le triméthylcarbinol laisse inaltérés l'acétone et l'acide acétique.

En série aromatique, l'introduction de groupements phényle en α joue un rôle prépondérant sur l'oxydabilité, mais à condition que ces groupements phényle ne substituent pas entièrement les hydrogènes en α par rapport au groupement fonctionnel. C'est ainsi que si l'acide acétique est stable, l'acide phényl-acétique

l'est très peu, l'acide di-phényl acétique encore moins alors que l'acide benzoïque fait montre d'une totale inoxydabilité.

Parmi les cétones et pour la même raison la benzophénone est extrêmement résistante, mais, phénomène curieux, l'acétophénone elle aussi, montre une grande résistance. Il y a là un phénomène sur lequel nous reviendrons plus loin. Chez les alcools tertiaires l'inoxydabilité du tri-phényl-carbinol, bien connue d'ailleurs, contraste avec l'oxydabilité énorme des autres alcools tertiaires diphénylés. Mais l'introduction de groupements phényle ne suffit pas à elle seule pour augmenter l'oxydabilité. La position d'un seul groupement phényle suffit, pour exalter celle-ci. C'est ainsi que la méthyl-benzyl-cétone montre une très grande oxydabilité par rapport à la méthyl-phényl-cétone. En résumé, nous pourrons dire que tous les facteurs augmentant la mobilité de l'hydrogène augmente l'oxydabilité et que cet hydrogène est en α par rapport au carbone du groupement fonctionnel. La conception d'un hydrogène mobile responsable de la vitesse de l'oxydation nous permet encore un argument supplémentaire à l'hypothèse de la position en α de l'hydrogène mobile. Nous pouvons en effet, dans le cas d'un acide par exemple, écrire qu'il va se former un carbénium suivant le mécanisme indiqué par Lowry dans l'action de l'acide chlorhydrique concentré sur les acides arsoniques.



Il est donc possible de penser que la présence d'une forte charge électro-négative va exalter par attraction électro-statique la mobilité de l'hydrogène déjà augmentée par l'effet alterné.

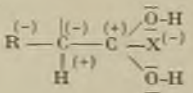
Nous pouvons donc expliquer l'oxydation soit comme une hydroxylation en α, suivie immédiatement de la création d'un groupement α-cétonique, suivie elle-même de la coupure, soit comme l'oxydation d'un éthylénique formé par départ de l'hydrogène en α par rapport au carbone du groupement fonctionnel, ou tout au moins à l'exaltation de la mobilité de l'hydrogène qui, en déshydratant les alcools tertiaires, énolisant les cétones et les acides en donnant dans ce cas, un hydrate de cétone ou ene-diol reviendrait à la coupure oxydante d'une double liaison.

La vitesse d'oxydation étant en fait la vitesse de formation de ces éthyléniques, l'oxydation elle-même étant instantanée. Nous voyons donc ainsi que nous avons un facteur polaire qui prédomine puisque la vitesse d'oxydation d'un alcool tertiaire peut être plus élevée que celle d'une cétone (dont le groupement est moins encombré). Cependant, le facteur stérique existe toujours, comme nous avons pu le montrer.

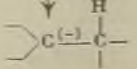
En effet examinons maintenant ce qui se passe avec les alcools tertiaires diphénylés. Ceux-ci jouissent d'une oxydabilité extrêmement élevée, mais qui va en décroissant avec l'augmentation de la longueur de la chaîne. Ce phénomène peut être expliqué facilement en admettant une déshydratation immédiate. L'oxydation est donc celle d'un éthylénique et la diminution de vitesse avec l'augmentation de la longueur de la chaîne s'explique très aisément en admettant que nous suivons l'oxydation, non plus de l'alcool, mais de l'éthylénique et que le facteur polaire étant éliminé, nous suivions uniquement les variations d'importance de l'effet stérique. Nous voyons une fois de plus qu'en général la vitesse d'une réaction est la résultante de deux facteurs antagonistes, le facteur polaire, ici prépondérant et le facteur stérique.

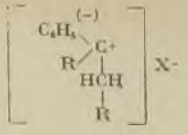
Arguments fondés sur les théories électroniques. — Les théories électroniques de « l'atome clef » confirment dans ce cas l'hypothèse d'un hydrogène mobile en α.

Si l'atome clef est électronégatif, donc a une grande affinité pour les électrons, nous écrirons :



De même l'influence des groupements phényle jouant le rôle de groupements négatifs exaltent dans le benzyle la mobibité de H, par effet de champ, où liés directement à l'atome central lui confèrent par effet alterné un signe positif avec un octet instable augmentant sa tendance à émettre en ion X^- négatif, exaltant par effet de champ lié les hydrogènes en α.



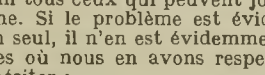


Nous voyons que dans ce cas, l'hydrogène en α a une affinité faible pour le doublet électronique.

Donc, très mobile, il tend à prendre la forme ionisée, et cet état spécial lui confère une grande réactivité.

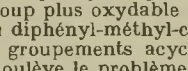
Emplacement de l'hydrogène mobile en α.

Nous venons de voir jusqu'à présent que l'hydrogène mobile en α pouvait être tenu pour responsable des modalités expérimentales de l'oxydation, mais le problème n'est pas entièrement résolu. Bien que nous ne l'ayons pas abordé particulièrement, nous devons cependant faire remarquer qu'il nous faut encore spécifier quel est l'hydrogène en α, parmi tous ceux qui peuvent jouer ce rôle, qui va déterminer la nature du phénomène. Si le problème est évidemment résolu pour les acides puisqu'il n'y en a qu'un seul, il n'en est évidemment pas de même pour les cétones et les alcools tertiaires où nous en avons respectivement deux ou trois parmi lesquels nous pouvons hésiter :



Il est difficile d'élaborer les règles permettant de prévoir quel sera le groupement qui sera oxydé et coupé, c'est-à-dire éliminé. Considérons par exemple les exemples des di-méthyl-phényl-carbinol et di-méthyl-benzyl-carbinol. Nous trouvons que les oxydabilités de ces deux corps sont analogues, mais alors que dans le premier cas, c'est évidemment l'hydrogène du groupement méthyle qui est responsable de l'oxydation, c'est dans le second cas l'hydrogène du groupement benzyle, nous pourrions donc conclure que la substitution d'un hydrogène dans le groupement méthyle par un groupement phényle augmente l'oxydabilité puisque le diméthyl-benzyl-carbinol est beaucoup plus oxydable que le tri-méthyl-carbinol. (Il est analogue à ce point de vue au diphényl-méthyl-carbinol.)

Le fait que les labilités des groupements acycliques et du groupement benzyle peuvent être de même ordre soulève le problème que nous n'avons pas abordé de savoir comment se coupe par oxydation un alcool du type :



R étant un groupement gras saturé.

En tous cas, les résultats semblent indiquer que si le groupement benzyle possède un hydrogène extrêmement mobile, il influe relativement peu sur la mobilité des hydrogènes des autres groupements, car un produit comme le diméthyl-benzyl-carbinol devrait alors s'attaquer comme le phényldiméthyl-carbinol par le groupement méthyle, ce qu'il ne fait pas. Mais considérons maintenant l'acétophénone. Son oxydabilité est nulle dans les conditions des milieux où nous nous sommes placés. La substitution d'un groupement méthyle par un groupement phényle n'a donc pas par passage de l'acétone à l'acétophénone provoqué l'exaltation de la mobilité d'un hydrogène du groupement méthyle fixé sur le carbone que nous sommes en droit d'attendre d'après l'exemple du phényldiméthylcarbinol plus oxydable que le triméthylcarbinol. Passons maintenant à la méthyl-benzyl-cétone; il nous paraît tout à fait normal que l'hydrogène d'un groupement benzyle jouisse d'une grande mobilité intrinsèque provoquant la grande oxydabilité de la molécule entière dont il fait partie, mais d'après ce que nous venons de voir cette oxydation devrait s'arrêter au départ du groupement benzyle avec production d'acide acétique et d'acide benzoïque comme d'ailleurs l'a trouvé Popow (4).

Or, nous avons trouvé un nombre d'atomes d'oxygène fixés plus grand que trois, nous indiquant que le groupement méthyle est touché lui aussi; il y a là une question qui reste en suspens. Il semble que tous ces résultats peuvent être interprétés de la façon suivante : le changement de nature d'un groupement lié au carbone central perturbe d'autant plus la mobilité de l'hydrogène que la substitution est

plus élevée, donc toute chose égale d'ailleurs l'introduction d'un groupement phényle lié directement à un carbone central augmenterait plus la mobilité de l'hydrogène d'un groupement voisin dans un alcool tertiaire que dans une cétone.

Nous avons eu l'occasion de retrouver cette constatation chez des arsoniums pour le groupement éthyle qui, moins stable que le méthyle dans un arsonium quaternaire, acquiert une labilité analogue dans un oxyde d'arsine tertiaire en milieu acide. Ce point serait sans doute à étudier.

Quant au groupement benzyle il apporte une labilité intrinsèque.

En résumé posons, qu'un hydrogène mobile en α peut être rendu responsable de l'oxydation en milieu acide. Ceci nous permet des hypothèses séduisantes :

Relations entre les vitesses d'oxydation, d'halogénation, de déshydratation et la vitesse de coupure.

Oxydabilité et déshydratation. — Si la vitesse d'oxydation est dans certains cas où le facteur polaire est prédominant, la vitesse d'oxydation d'un éthylénique, les corps les plus facilement oxydés doivent être les corps les plus facilement déshydratables, si l'on parle des alcools tertiaires, énolisables si l'on parle des cétones et des acides. En fait, les résultats généraux ne contredisent pas cette théorie, c'est ainsi qu'à la grande oxydabilité des alcools tertiaires correspond une grande facilité de déshydratation et bien que nous n'ayons pas mesuré leur vitesse de déshydratation, nous pouvons dire que les échelles de vitesses croissantes de ces deux réactions, suivant la structure des molécules sont analogues dans les deux cas. C'est ainsi que le diphényl-méthyl-carbinol très déshydratable est très oxydable. Plus généralement encore, nous constaterons que les alcools tertiaires, déshydratables par excellence, se distinguent par une rapide oxydation et que les acides dont le déshydratation par le même mécanisme en cétène est beaucoup plus difficile, seront caractérisés par une oxydabilité beaucoup moins grande. Citons, parmi eux, quelques exemples : un acide extrêmement oxydable tel l'acide diphényl-acétique donne facilement le diphénylcétène, l'acide malonique, très instable et très oxydable, donne facilement du sous-oxyde de carbone :

$$HOOC\text{-}CH_2\text{-}COOH \longrightarrow OC{=}C{=}CO + 2OH_2$$

Nous pourrions multiplier ces exemples.

Ce que nous appelons la vitesse d'oxydation est en réalité la vitesse de déshydratation, l'oxydation propre de l'éthylénique suivant immédiatement. Dans le cas des dérivés diphénylés, la déshydratation immédiate élimine l'effet polaire, la vitesse de l'oxydation qui est alors une véritable vitesse d'oxydation, est en réalité non plus celle de la déshydratation de l'alcool tertiaire mais de l'éthylénique. On peut de même rendre l'hydrogène mobile en α responsable de l'élimination des groupements (G. Petit, 6). Si la théorie de l'hydrogène en α est exacte, à l'oxydabilité d'un groupement donné doit correspondre la labilité. Or, les exemples généraux de la chimie montrent bien que si le groupement benzyle, par exemple, apporte une grande oxydabilité, il apporte aussi une grande instabilité. A l'oxydabilité croissante des acides correspond leur instabilité croissante : pour les acides phényl et diphényl acétique, la vitesse de décarboxylation croissante suit le même ordre que leur oxydabilité. Ce que nous venons de dire pour l'oxydabilité peut être répété pour l'halogénation. Les résultats de Henry (7) montrent que les mêmes lois régissent la vitesse d'absorption des halogènes, par exemple que l'introduction d'un groupement éthyle apporte une plus grande vitesse d'halogénation.

En résumé, la mobilité d'un hydrogène en α explique en milieu acide la labilité d'un groupement, son oxydabilité, sa déshydratabilité, son halogénation. Le parallélisme entre la labilité et l'oxydabilité ne peut être vérifié par suite de l'influence de l'effet stérique généralement plus important dans la labilité.

Si par contre l'effet stérique est peu prononcé, ce parallélisme doit exister. Tout groupement instable à la coupure thermique devant apporter une grande oxydabilité en α.

Généralisation de la théorie.

Nous n'avons jusqu'à présent parlé que de dérivés dans lesquels le groupement fonctionnel possédait un carbone comme atome central et les résultats sont assez faciles à prévoir. Mais par le fait même que toute cette chimie peut se concevoir indépendamment de ce dernier et en considérant uniquement un hydrogène en α, il est aisé de généraliser la théorie et de l'appliquer non seulement à la forme carbénium hypothétique que prendraient les dérivés du carbone

en milieu acide concentré, mais à tous les ioniums (ammoniums, oxoniums, phosphoniums, arsoniums, sulfoniums, etc.) les seules différences provenant d'après l'effet alterné de la différence de mobilité due à la différente nature des atomes centraux et à la stabilité de la liaison 4 entre cet atome central et le carbone en α. Nous avons insisté plus longuement sur ce problème général dans une autre publication.

(1) GRIGNARD, *C. R.*, 1901, **2**, 622; *Ann. Chim.*, t. 7, p. 24, 469. — (2) KLAGES, *B.*, t. 35, p. 2646; Hell BAUER, *B.*, t. 37, p. 231; KLAGES, HEILMANN, *B.* t. 37, p. 1450. — (3) PRÉVOST, *Traité de Grignard*, t. 5, p. 627. — (6) POPOW, *B.*, t. 5, p. 101. — (5) SIMON, *C. R.*, 1922, 175. 169. — (4) G. PETIT, *Ann. Chim.*, 1940. — (7) HENRY, *Rec. d. Chim. P. B.*, t. 22, p. 122.

(Laboratoire de Toxicologie.
Faculté de Pharmacie de Paris.)

N° 74. — La structure et les modes de vibration de l'ion N_3^- dans les azotures métalliques; par Mlle A. DELAY, MM. Cl. DUVAL et J. LECOMTE (8.3.44).

Les auteurs donnent d'abord un certain nombre d'arguments physiques pour montrer que la formule triangulaire habituelle des chimistes n'est plus admissible, mais doit être remplacée par l'ensemble de deux formules linéaires. A l'aide de trois spectromètres, ils déterminent les régions d'absorption infrarouge de six azotures métalliques et identifient les fréquences obtenues; en particulier, ils mesurent la position de la vibration ν_2 se trouvant dans une région inexplorée jusqu'ici pour ces composés. Enfin, ils indiquent que les azotures étudiés sont constitués par un mélange de deux formes moléculaires en résonance, dont ils discutent la structure.

I. — *Rappel des travaux antérieurs et de l'état du problème.*

Nous nous proposons de montrer l'intérêt que présente la détermination des spectres d'absorption infrarouge pour fixer la structure de l'ion N_3^- dans les azotures métalliques.

Lorsque Griess eût découvert les composés azoïques, on remarqua que les bromures de diazoïques, comme le bromure de diazobenzène $C_6H_5{-}N{=}N{-}Br$ sont susceptibles de se bromer et que les perbromures formés réagissent sur l'ammoniac pour donner le phénylazide ou ses homologues :

$$C_6H_5{-}NBr{-}NBr{-}Br + NH_3 \longrightarrow C_6H_5{-}N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix} + 3\,BrH$$

Ceux-ci apparaissent ainsi comme les dérivés d'un acide minéral $H{-}N\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}$ qui devait être découvert en 1890 par Curtius sous le nom d'acide azothydrique.

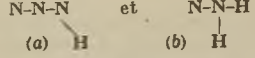
La formule ci-dessus, dite « en anneau » toujours citée dans les cours de chimie n'est donc pas d'ordre expérimental; elle n'est justifiée que par une analogie tirée d'un jeu d'écriture. La valeur du parachor des esters organiques de l'acide azothydrique semble toutefois la confirmer.

Il est possible cependant de représenter l'ion azothydrique par une « chaîne » telle que $-N = N \equiv N$. Il existe pour le prouver des arguments d'ordre chimique et d'ordre physique. Les premiers reposent sur une analogie de structure ou une filiation de réactions avec l'oxyde azoteux ou les azotites. Ils sont peu convaincants; nous ne nous y arrêterons pas (1). Les déterminations de structure utilisant la diffraction électronique indiquent que les trois atomes d'azote possèdent une structure linéaire dans le cas de l'azoture de méthyle (Pauling et Brockway) (2). La mesure du moment dipolaire s'accorde avec une formule en chaîne (Bergmann et Schutz) (3). ainsi que les déterminations röntgénographiques sur les azotures de sodium, de potassium, de rubidium (Hendricks et Pauling) (4), de thallium et le cyanurazide (Tutton) (4). La mesure des indices de réfraction conduit Armstrong (5) à admettre l'existence d'une chaîne non saturée du type $=N{-}NH{-}N=$.

Une conclusion identique résulte des études de l'absorption infrarouge et du spectre Raman de l'acide azothydrique, de ses sels de sodium et de plomb, que nous allons rappeler en détail.

Tout d'abord, nous devons exclure les formes angulaires telles que $\begin{matrix}N\\ \diagup\ \diagdown\\ N\quad N\end{matrix}$ avec des liaisons identiques ou non entre les différents atomes d'azote. Dans ce cas, en effet, nous nous trouverions en présence d'une molécule possédant l'aspect

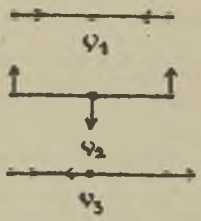
d'une toupie asymétrique (avec trois moments d'inertie différents) et, par suite on devrait obtenir un spectre d'absorption avec une structure fine compliquée, présentant de très nombreuses raies, distribuées à première vue au hasard, comme celles que l'on trouve, par exemple, dans la vapeur d'eau. Or, les déterminations de E. Blum et H. Verleger (6) sur l'azoture de méthyle, de G. Herzberg, F. Patat et H. Verleger (6) sur l'acide azothydrique montrent, au contraire, par la méthode photographique, un spectre relativement simple avec des suites de raies uniformément espacées, qui se situent dans le proche infrarouge vers 10.000 Å dans le premier cas et vers 10.450-8.080 Å dans le deuxième. Relativement à la position de l'atome d'hydrogène, si celui-ci se trouvait en ligne droite avec les trois atomes d'azote, on devrait observer, pour les bandes fondamentales ou harmoniques de la vibration N–H, une plus grande régularité que celle qui apparaît effectivement. En plus de cette structure entièrement linéaire, si toutefois elle existe, les auteurs précédents voient ainsi dans l'acide azothydrique la possibilité d'un mélange de deux formes.



Par contre, suivant Eyster (7) qui opérait également par la photographie dans la même région, la forme (*a*) semble seule exacte avec un angle NNH de 110°52′ environ.

L'ancienne forme cyclique N—N, avec des liaisons identiques ou différentes, se montre également inconciliable avec les résultats de la structure fine. Il serait, en effet, impossible d'expliquer, dans cette hypothèse, l'existence des séries de raies largement espacées, conduisant pour l'un des moments d'inertie de N_3H à une valeur de $1{,}95.10^{-40}$ g cm² environ, alors que l'on ne devrait trouver que des raies très serrées, d'après lesquelles le moment d'inertie se place aux environs de 67.10^{-40} g cm².

Étant admis maintenant que les trois atomes d'azote se présentent en ligne droite, nous devons choisir entre les deux hypothèses suivantes : structure symétrique ou structure dissymétrique. Dans le premier cas, il doit exister une alternance entre la diffusion et l'absorption. Parmi les trois fréquences fondamentales que l'on prévoit, ν_1 simple et ν_2 double dégénérée n'apparaissent que dans l'infrarouge et ν_3 simple seulement dans le Raman. Avec une structure dissymétrique, les trois fréquences fondamentales sont toutes actives dans les deux phénomènes. Mais il peut arriver que toutes les bandes infrarouges fondamentales ne se retrouvent pas dans le spectre de diffusion, les raies restant trop faibles pour se laisser observer. D'ailleurs, de fortes raies Raman, quoique permises en absorption, donnent lieu parfois à des bandes infrarouges d'intensité évanouissante.



Comme Langseth, Nielsen et Sörensen (8) ont trouvé seulement deux raies Raman (une forte à 1348 cm⁻¹ et une très faible à 1258 cm⁻¹) avec une solution aqueuse d'azoture de sodium, ils en ont déduit pour l'ion N_3^- une formule linéaire symétrique N=N=N. De leur côté, Engler et Kohlrausch (9) utilisant l'acide azothydrique liquide (à — 70°) se prononcent pour une structure linéaire dissymétrique, malgré un spectre Raman composé de deux raies seulement (1300 et 2389 cm⁻¹).

Les premières études dans l'infrarouge sont dues à Angström (10), qui a trouvé un maximum de réflexion, faible mais net à 4,87, 4,95, 5,00 μ respectivement pour des solutions aqueuses d'azotures de sodium, de potassium et d'ammonium. De leur côté, Garner et Gomm (11) opérant sur les formes α et β de l'azoture de plomb à l'état de cristaux, donnent les maxima d'absorption suivants :

Forme α	2,92	3,70	4,6 à 5,0		μ
	3420	2702	2080		cm⁻¹
Forme β	2,94	3,70	4,90	7,40	μ
	3400	2702	2040	1352	cm⁻¹

En dehors des travaux déjà signalés, dans l'infrarouge photographique (6), de ceux de Dahme sur la présence de l'acide azothydrique dans le spectre solaire (12), nous rencontrons les recherches de Rodebush et Wall (13) (sur les spectres de N_3H, N_3D, C_6H_5–N_3 en solution aqueuse et les possibilités d'association moléculaire de ces différentes substances) et surtout un travail très complet de Davies (14) sur l'acide azothydrique à l'état de vapeur, dans lequel cet auteur a pu résoudre plusieurs bandes en structure fine.

De leur côté, Sutherland et Penney (15) ont donné une étude théorique du spectre et de la structure de l'ion N_3^- Ils indiquent que si l'on identifie le nombre 2080 cm^{-1} avec ν_3, 1350 cm^{-1} avec ν_1 et si l'on admet une fréquence ν_2 aux environs de 630 cm^{-1} (non mesurée), le reste du spectre de Garner et Gomm s'interprète bien; les bandes 2702 et 3420 cm^{-1} représentent les combinaisons $\nu_3 + \nu_2$ et $\nu_3 + \nu_1$. Mais ν_1 et la première combinaison dans le cas d'une structure linéaire symétrique devraient être interdites dans l'absorption. De plus, en prenant $\nu_3 = 2080$ cm^{-1}, on trouve une force de liaison entre les atomes d'azote, pris deux à deux de $11{,}4.10^5$ dynes contre 15.10^5 dynes pour la même force, d'après le spectre Raman de l'ion en solution. Pour ces raisons, Sutherland et Penney estiment que l'ion N_3^- pose encore des problèmes à résoudre. Ils pensent néanmoins que sa structure est probablement dissymétrique linéaire avec comme fréquences fondamentales :

$$\nu_1 = 1350 \qquad \nu_2 \backsim 630 \qquad \nu_3 \backsim 2080 \text{ cm}^{-1}$$

De son côté, C. R. Bailey, dans une communication aux précédents auteurs, leur indique que l'azoture de sodium à l'état de cristal ne donne pas de bandes près de 1350 ni près de 2700 cm^{-1} ce qui serait en faveur d'une structure linéaire et symétrique de N_3^-.

Il résulte de cette rapide revue que les auteurs cités sont bien d'accord pour une structure linéaire, mais les uns la conçoivent symétrique et les autres dissymétrique.

II. — *Mesures personnelles.*

Ce qui précède nous a incités à reprendre l'étude de l'ion N_3^- sur un plus grand nombre de dérivés. A cet effet, ont été utilisés, outre l'azoture de sodium, ceux d'argent, de mercure et de thallium monovalents, de plomb et de cuivre bivalent. Les cinq derniers se préparent par double décomposition entre une solution d'azotate du métal et une solution concentrée d'azoture de sodium, essorage à la trompe du précipité formé, lavage avec l'alcool et l'éther.

Les produits ont été examinés à l'état de poudres, suivant notre technique habituelle (16). Étant donné leur instabilité, il faut prendre de grandes précautions au cours du broyage et n'opérer que sur de très petites quantités. De cette manière, les explosions qui peuvent se produire ne causent que des dégats limités. Trois spectromètres enregistreurs ont servi dans cette étude. L'un d'eux à prisme de sylvine, de 60°, de 19 à 12 μ, le deuxième à deux prismes de sel gemme à 30°, de 15 à 7 μ et le troisième à prisme de fluorine de 60°, de 8 à 3 μ environ. Les deux premiers instruments se trouvent décrits dans les publications de l'un de nous (17), le dernier le sera dans un autre travail. Ils permettent tous l'enregistrement des spectres dans une durée maximum de 30 minutes environ, et les différents prismes conduisent à obtenir, dans l'ensemble de notre domaine spectral, une dispersion suffisante.

Voici les positions des bandes observées en notant que la mesure n'a pas été faite pour les azotures de cuivre, de mercure et de plomb dans la région de 2000 cm^{-1}.

Azoture de sodium.	635 (F), 1574 (F), 2087 (F) cm^{-1}.
Azoture de cuivre.	570 (aF), 680 (F), 1242 (F), 1514 (F) cm^{-1}.
Azoture d'argent.	619 (f?), 644 (F), 1634 (F), 2173 (F) cm^{-1}.
Azoture de mercure.	642 (aF), 1268 (aF), 1579 (F) cm^{-1}.
Azoture de thallium.	636 (F), 1602 (F), 1941 (F) cm^{-1}.
Azoture de plomb.	607 (aF), 630 (F), 1352 (aF), 1602 (F.) cm^{-1}.

Les principaux maxima se répartissent donc en plusieurs régions bien déterminées : vers 570-635, 1242-1352, 1514-1634 et 1941-2173 cm^{-1}.

III. — *Interprétation des résultats.*

Nous avons déjà indiqué qu'un modèle moléculaire linéaire à trois masses, possédait, au plus, trois vibrations fondamentales distinctes. Or, le nombre des bandes fortes mesurées dans nos expériences, ajouté aux raies Raman intenses, dépasse souvent ce chiffre. Nous sommes ainsi conduits à admettre que plusieurs des azotures métalliques existent sous deux formes moléculaires distinctes. Elles

sont en équilibre et peuvent se transformer l'une dans l'autre, suivant les conditions dans lesquelles elles se trouvent placées. D'une manière plus précise, nous dirons qu'*il existe une résonance entre ces deux formes*. Remarquons que cette conclusion se présente en accord avec ce que l'on sait de l'azoture de plomb, où les deux formes ont été isolées et différenciées par d'autres méthodes physiques. Si nous n'avions pas étudié un nombre suffisant de dérivés et si notre domaine spectral s'était trouvé plus restreint, il semble probable que nos conclusions n'auraient pas pu apparaître avec netteté.

Comment concevoir pratiquement ces deux formes ? Toutes les mesures chimiques ou physicochimiques conduisent, comme nous l'avons montré, à admettre une structure linéaire.

Nous pouvons la supposer symétrique ou dissymétrique.

Pour la forme symétrique, on observera, comme nous l'avons indiqué, l'alternance entre les spectres de diffusion et d'absorption. Nous proposons les identifications suivantes :

$$\nu_1 \sim 1360 \qquad \nu_2 \sim 640 \qquad \nu_3 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$$

Pour la forme dissymétrique, nous adopterons les attributions de Sutherland et Penney :

$$\nu_1 \sim 1350 \qquad \nu_2 \sim 630 \qquad \nu_3 \sim 2080 \text{ cm}^{-1}$$

Dans nos mesures, les bandes vers 1600 et 2080 cm^{-1} apparaissent toujours simples et la région vers 640-680 cm^{-1} se compose souvent de deux bandes, ce qui apparaît conforme aux données précédentes. Il est assez remarquable de constater que la vibration ν_1, permise dans l'absorption dans le cas de structure dissymétrique se trouve rarement et seulement d'une manière faible dans nos spectres. On doit en rechercher l'explication dans le fait, bien connu et déjà signalé, que les vibrations symétriques donnent généralement des bandes infrarouges plus faibles que les vibrations antisymétriques correspondantes. Inversement, pour le spectre Raman, même si les vibrations antisymétriques ne se présentent pas comme interdites, elles manquent cependant dans le spectre, ce qui explique le petit nombre des raies observées.

L'expérience montre que pour des liaisons « simples » entre deux atomes X-Y, les fréquences correspondantes se placent entre 800 et 1200 cm^{-1} (au moins pour des atomes légers comme C, N, O...). En passant à une « double » liaison X = Y, ou à une « triple » liaison X ≡ Y, les fréquences croissent à 1500-1800 cm^{-1} et à 1800-2600 cm^{-1} respectivement. En même temps, les rayons X apprennent que les distances X–Y, X = Y, X ≡ Y se placent respectivement entre 1,35 et 1,54 Å, 1,2 et 1,4 Å, 1,1 et 1,3 Å. D'après la grandeur des fréquences observées pour la vibration ν_3 dans l'ion N_3^-, on peut s'attendre à une triple liaison dans le cas de la forme dissymétrique et à une « double » liaison dans celui de la forme symétrique. On écrirait ainsi schématiquement les deux formules suivantes :

$$-N{=}N{\equiv}N \qquad \text{et} \qquad -N{=}N{=}N$$

Ce raisonnement suppose implicitement que l'on peut, dans l'identification de la liaison qui existe entre les deux atomes d'azote considérés, faire abstraction de la manière dont sont reliés les deux autres, ce qui revient à considérer les fréquences des vibrations ν_3 et ν_1 comme indépendantes l'une de l'autre. Ce n'est pas évidemment correct en toute rigueur, mais ce raisonnement simpliste conduit néanmoins pour ν_3 à un ordre de grandeur exact relativement aux fréquences correspondantes. On peut, à ce propos, remarquer que l'approximation ainsi obtenue est mauvaise dans le cas d'une « simple » liaison, mais qu'elle s'améliore considérablement dans les « doubles » et les « triples » liaisons.

Les distances entre les atomes d'azote, pris deux à deux, du composé CH_3-N_3 sont respectivement de 1,26 à 1,10 Å et, par conséquent, en accord avec ce que l'on peut attendre pour les schémas N = N et N ≡ N.

Il semble d'ailleurs que, suivant les précédents de Davies, il vaille mieux recourir à la notation des octets et donner les formules suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} :\ddot{N}::N::\ddot{N}: \\ -N{=}N \rightleftarrows \ddot{N} \end{array} \right. \quad \text{et} \quad \left\{ \begin{array}{l} :\ddot{N}:N::N: \\ -N \leftarrow N{\equiv}N \end{array} \right.$$

Si ces conceptions se présentent comme exactes, il devient possible d'obtenir une idée des proportions relatives des deux formes en étudiant les intensités relatives des bandes près de 1600 et de 2040 cm^{-1} que nous avons admises comme caractéristiques des liaisons N = N et N ≡ N.

Azotures de	sodium	forme N = N	plus abondante que la forme N ≡ N
	cuivre		beaucoup plus abondante.
	argent		—
	mercure		—
	thallium		moins.
	plomb		—

Dans l'azoture de cuivre, par exemple, la forme symétrique l'emporte de beaucoup sur la forme dissymétrique, alors que la proportion se trouve complètement inversée pour le sel de plomb. Si nous comparons ces résultats avec ceux de l'ion N_3^- dans l'acide azothydrique, l'absence de bande vers 6 μ permet d'indiquer, en conformité avec les conclusions de Davies, que l'une des formes (la forme dissymétrique) doit exister à peu près exclusivement.

IV. — *Théorie des vibrations moléculaires de l'ion N_3^-. Comparaison des résultats avec ceux de l'oxyde azoteux, obtenus par d'autres auteurs.*

Forme symétrique. — Il y a un axe de symétrie sur lequel se trouve un centre de symétrie ($D_{\infty h}$). Les trois vibrations fondamentales ν_1, ν_2, ν_3, la première active seulement dans la diffusion et les deux autres seulement dans l'absorption, donnent lieu à des *harmoniques pairs*, tous interdits dans l'absorption, mais permis dans l'effet Raman (*) et à des *harmoniques impairs*, auxquels, au contraire, correspondent des bandes infrarouges, mais non des raies Raman.

En ce qui concerne les fréquences de combinaison, $n_1\nu_1 + n_2\nu_2$ et $n_2\nu_2 + n_3\nu_3$ sont permises dans l'absorption pour les nombres entiers n_2 ou n_3 impairs et n_1 entier quelconque, et interdits pour n_2 ou n_3 pairs. Les combinaisons $n_2\nu_2 + n_3\nu_3$ sont également permises dans l'absorption pour $n_2 + n_3$ impair et interdites pour $n_2 + n_3$ pair.

D'une manière générale, n_1, n_2, n_3 représentant des nombres entiers, une fréquence de combinaison $n_1\nu_1 + n_2\nu_2 + n_3\nu_3$ n'apparaîtra en absorption que si $n_2 + n_3$ est impair, n_1 pouvant rester quelconque (*).

Forme asymétrique. — Toutes les vibrations fondamentales, tous leurs harmoniques et toutes leurs combinaisons donnent *à la fois*, des raies Raman et des bandes infrarouges. Si l'on pouvait, comme pour l'oxyde azoteux, déterminer la structure fine des bandes, l'harmonique $2\nu_2$, comme les bandes de combinaison avec $2\nu_2$ ne posséderaient pas de branche Q. Au contraire, les combinaisons avec ν_1 ou $\nu_1 + \nu_2$ ou $\nu_2 + \nu_3$ devraient posséder une branche Q.

Pour la bande ν_2, comme elle est doublement dégénérée, son plan de vibration ne se trouve pas défini. Comme pour toutes les molécules analogues, il ne suffit pas, dès lors, de se donner le nombre quantique n_2 pour définir l'état de vibration, mais encore un deuxième nombre quantique l, qui représente à $h/2\pi$ près, la grandeur de l'impulsion de rotation (celle-ci se chiffrant par $l\ h/2\pi$). Pour $n_2 = 0$,

(*) On trouve à ce propos un résultat assez rare que les vibrations fondamentales ν_2 et ν_3, interdites dans la diffusion, donnent cependant des harmoniques (pairs) permis dans le même phénomène.

(*) On sait que l'on arrive très facilement à ces conclusions en utilisant les produits symboliques. Les éléments de symétrie sont C∞ (axe linéaire de la molécule) et i centre de symétrie. Les vibrations se répartissent en quatre classes :

	Symétrie de la vibration par rapport à C∞	—	Symétrie de la vibration par rapport à i	Activité de la vibration : Raman	Activité de la vibration : Infrarouge	Nombre de vibrations
A_g	s		s	p	ia	1
A_u	s		as	v	M_z	1
E_g	e		s	dp	ia	0
E_u	e		as	v	$M_\perp$	1

s : symétrique, as : antisymétrique, e : dégénérée, p : polarisée, dp : dépolarisée, v : interdite, M_z et $M_\perp$: moment électrique parallèle ou perpendiculaire à l'axe de la molécule, ia : inactive.

Ainsi $2\nu_2$ se traduit par la notation : $\begin{array}{cc} s & as \\ s & as \\ \hline s & s \end{array}$

La vibration à laquelle on aboutit est ainsi du type A_g (p. ia). De même :

$\nu_1 + \nu_2$ donne $\begin{array}{cc} e & as \\ s & as \\ \hline e & s \end{array}$ du type E_g (dp, ia).

on a $l = 0$; pour $n_2 = 1$, $l = \pm 1$; pour $n_2 = 2$, $l = 0$ ou ± 2, etc. On indique généralement ce deuxième nombre quantique par un indice et l'on notera ainsi les états énergétiques précédents : 0_0, 1_1, 2_0 et 2_2... Alors, si la dispersion est suffisante, les décompositions dans les niveaux énergétiques doivent se traduire par des séparations en composantes distinctes. Ainsi, la bande fondamentale ν_2 possédera trois branches Q, correspondant aux passages $0_0 \rightarrow 1$, $1_1 \rightarrow 2_0$, $1_1 \rightarrow 2_2$. Malheureusement, avec des corps solides comme les azotures, une analyse poussée reste encore impossible et nous devons nous contenter d'appliquer les combinaisons de fréquences pour expliquer les bandes observées.

En raison de la similitude de leurs spectres, il nous semble intéressant de rapprocher le spectre des azotures de celui de l'oxyde azoteux. Plyler et Barker (18) ont donné une étude détaillée du spectre d'absorption de ce dernier et résolu beaucoup de bandes en structure fine. Ceci permet, d'après ce que nous venons de dire, d'obtenir une confirmation des identifications proposées pour les modes de vibration qui correspondent aux diverses bandes. On admet que l'oxyde azoteux N_2O possède une structure linéaire et dissymétrique, comme la forme moléculaire de N_3^- à laquelle nous le comparons.

TABLEAU DES COMBINAISONS.

N_2O		N_3^-		
Longueurs d'onde en μ	Fréquences en cm^{-1}	Longueurs d'onde en μ	Fréquences en cm^{-1}	Attribution
17,00	579			
	589	16,4 à 15,6	610 à 640	ν_2
	590			
7,78	1285,4	7,40	∽ 1350	ν_1
4,50	2224,1		∽ 2040	ν_3
8,60	1167,3		1240 à 1260	$2\ \nu_2$
3,90	2564			$2\ \nu_1$
2,26	4420,7			$2\ \nu_3$
	1868,0			
5,30	1845			$\nu_1 + \nu_3$
	1829			
4,06	2462,2			$\nu_1 + 2\ \nu_2$
	2799,1			
3,57	2786	3,70	2710	$\nu_2 + \nu_3$
	2777			
2,97	3366,5			$2\ \nu_2 + \nu_3$
2,87	3482,2			$\nu_1 + \nu_3$
2,11	4736,0			$2\ \nu_1 + \nu_3$

On pourrait tenter de calculer les forces de liaison K_1 et K_2 qui s'exercent entre les atomes d'azote pris deux à deux. Cette opération conduit à des nombres assez différents, suivant les fréquences prises comme point de départ. Il faut aussi remarquer qu'il n'a pas suffi de considérer ces forces de liaison mais encore introduire un coefficient supplémentaire K_c, sans lequel les solutions des équations bien connues reliant K_1 et K_2, à ν_2 et ν_3 et aux masses vibrantes, restent imaginaires pour le modèle à trois masses que nous considérons, dans le cas d'une structure linéaire et dissymétrique. K_c s'introduit par la fonction potentielle 2 V qui s'écrit en fonction des Δ représentant les déplacements des particules à partir de leurs positions d'équilibre :

$$2V = K_1 \Delta_{12}^2 + K_2 \Delta_{23}^2 + K_c \Delta_{12} \Delta_{23}$$

Or, K_c demeure assez arbitraire, quant à sa valeur numérique, de sorte que le calcul ne nous paraît pas convaincant dans l'état actuel de la question.

En terminant, remarquons la découverte, au cours de travaux récents de deux énergies d'activation dans la pyrolyse de divers azotures par R. Audubert et ses élèves (19). Ce fait se trouve peut-être en liaison, sinon avec la structure linéaire, du moins avec l'existence d'un mélange de deux formes pour la plupart de ces sels.

Nous nous réservons d'étudier les spectres d'absorption infrarouge des borures métalliques B_6M, qui ne sont pas sans analogie de formule avec les azotures N_6M. Il y a peut-être là le moyen d'élucider le problème de la valence du bore dans ces curieux composés.

Conclusion. — La méthode des poudres, appliquée à la détermination des spectres d'absorption infrarouges a, une fois de plus, montré tout son intérêt dans le cas des azotures où il n'était pas possible de dissoudre les substances ni de les fondre sans les décomposer. Si d'autres auteurs sont parvenus, avec de grandes difficultés, à obtenir dans deux cas des cristaux de dimensions suffisantes, nous voyons que ce

travail délicat ne s'imposait pas pour arriver à des résultats intéressants s'étendant à un nombre suffisant de termes.

Nous avons pu mesurer la position de la vibration ν_3 elle se trouve dans une région qui restait inexplorée pour nos composés, et préciser l'allure de l'absorption dans la région de 6 à 8 μ, où elle était mal connue jusqu'ici. Nous arrivons ainsi à analyser le spectre d'absorption et à montrer que les azotures métalliques se présentent, en réalité, comme formés de deux formes moléculaires en résonance.

Nous avons le plaisir d'adresser à M. le Professeur Jean Cabannes, l'expression de notre gratitude pour ses précieux conseils et pour l'important dispositif expérimental mis à notre disposition.

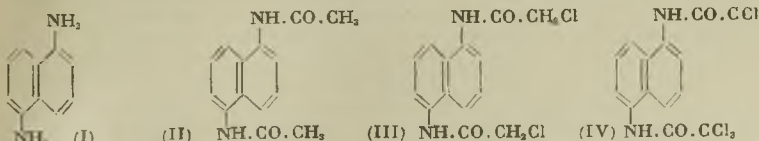
(1) J. Thiele, *Ber.*, 1911, **44**, 2524, 3336; E. C. Franklin, *J. am. chem. Soc.*, 1924, **46**, 2141, 1934, **56**, 568; Turrentine J. W., *J. am. chem. Soc.*, 1912, **34**, 385, 1914, **36**, 28; L. F. Autenrieth, *Z. phys. Chem. A.*, 1933, **165**,3 26; D. Mendéléeff. *Ber.*, 1890, **23**, 3464; A. W. Browne et F. Wilcoxon, *J. am. chem.Soc.*, 1926, **48**,683; H. Erlenmeyer et M. Leo, *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16**, 897. — (2) L. Pauling et L. O. Brockway, *J. am. chem. Soc.*, 1937, **59**, 13. — (3) E. Bergmann et W. Schutz, *Ber.*, 1932, **18**, 389. — (4) L. B. Hendricks et L. Pauling, *J. am. chem. Soc.*, 1925, **47**, 2917; T. C. Sutton, *Nature*, 1931, **128**, 872. — (5) H. E. Armstrong, *Chem. News*, 1893, **67**, 153. — (6) E. Blum et H. Verleger, *Phys. Z.*, 1937, **38**, 776; G. Herzberg, E. Patat et H. Verleger *Z. Elektrochem.*, 1935, **41**, 522. — (7) W. Eyster, *J. chem. Phys.*, 1940, **8**, 135. — (8) A. Langseth, J. R. Nielsen, J. U. Sörensen, *Z. phys. Chem.*, 1934, B. **27**, 100. — (9) W. Engler et K. W. F. Kohlrausch, *Z. phys. Chem.*, 1936, B. **34**, 212. — (10) A. K. Angström, *Z. phys. Chem.*, 1913, **86**, 525. — (11) W. E. Garner et A. S. Gomm, *J. chem. Soc. London*, 1931, p. 2123. — (12) A. Dahme, *Z. für Astrophys.*, 1935, **11**, 93. — (13) A. H. Buswell, G. W. McMillan, W. H. Rodebush et E. T. Wall, *J. am. chem. Soc.*, 1939, **61**, 2809. — (14) W. M. Davies, *Trans. Faraday Soc.*, 1939, **35**, 1184. — (15) G. G. B. M. Sutherland et W. G. Penney, *Proc. roy. Soc.*, 1936, **A. 156**, 654. — (16) J. Lecomte, *Cahiers de physique*, 1943, n° **17**, 1. — (17) J. Lecomte et P. Lambert, *Comptes rendus*, 1929, **189**, 155; *Ann. Phys.*, 1932, **18**, 331; 1938, **10**, 503; *Public. sci. et tech. Ministère de l'Air*, 1933, n° **34**; 1939, n° **142**, Paris, Gauthier-Villars. — J. Lecomte, *Comptes rendus*, 1933, **196**, 1001. — (18) E. K. Plyler et E. F. Barker, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1827. — (19) M. Bonnemay, *Thèse de Doctorat*. Paris, 18 mai 1943; R. Audubert, *Comptes rendus*, 1938, **206**, 748; E. T. Verdier, *Thèse de Doctorat*, Paris, 22 juin 1943.

(Laboratoire de Recherches physiques
de la Sorbonne.)

N° 75. — Dérivés N.N'-diacylés de diamines aromatiques; une contribution au problème de la caractérisation des acides gras; par BUU-HOI (30.3.44).

Dans le présent mémoire, l'auteur décrit la préparation d'une série de dérivés diacylés de la 1.5-naphtylène-diamine, des méta- et para-phénylène-diamines et de la benzidine, et indique l'intérêt que présentent ces substances pour l'identification des acides gras. La question de la variation du point de fusion en fonction de la constitution est abordée; enfin, l'assertion de certains auteurs selon laquelle la N.N'-diacétyl-1.5 naphtylène-diamine serait douée de violentes propriétés agressives vis-à-vis de la peau est réfutée.

Si l'acidylation des monoamines aromatiques est une des opérations les plus courantes de la chimie organique, les amides substituées correspondant aux polyamines de la même série sont encore peu étudiées jusqu'ici. Seule l'acidylation des ortho-phénylène-diamines (1) a été bien étudiée par différents auteurs en raison des possibilités de cyclisation que présentent les dérivés acylés correspondants (transformation des N.N'-diacyl-ortho-phénylène-diamines en alcoyl-benzimidazols (2)). Quelques N.N'-diacyl-paraphénylène-diamines ont été obtenues par De' Conno (3) en chauffant en tubes scellés à haute température la paraphénylène diamine avec divers acides gras à longue chaine (acides myristique, palmitique, stéarique, oléique et érucique). Cet auteur avait déjà constaté la grande stabilité de ces dérivés, qui se laissent distiller sans décomposition sous pression réduite. En ce qui concerne la 1.5-naphtylène-diamine (I), Fr. Kunckell et H. Schneider (4) en ont préparé le dérivé N.N'-diacétylé (II). Les observations faites par les auteurs précités méritent qu'on s'y attarde quelque peu : par dissolution de la diamine (I)



dans du benzène et addition d'anhydride acétique, ces savants ont obtenu un précipité blanc verdâtre, granuleux, fondant au-dessus de 360° et se formant avec

un rendement très faible, et dont la constitution correspond à la formule (II). Ce composé, aux dires de Kunckell et Schneider, serait doué des propriétés irritantes considérables vis-à-vis de la peau : le simple contact déclencherait des démangeaisons persistantes et intolérables; il suffirait de serrer la main à quelqu'un avec sa propre main infectée pour transmettre ces accidents violents. Schneider, qui, au cours de la préparation de ce corps, avait mis sa main au contact de la liqueur benzénique, se lava aussitôt au benzène, à l'alcool, au savon et enfin à la pierre ponce. Malgré toutes ces précautions, il eut à souffrir de démangeaisons locales dans la nuit, démangeaisons qui s'étendirent sur tout le corps au cours des jours suivants (8 jours), empêchant tout sommeil, l'état normal n'ayant été rétabli que deux semaines après l'accident et grâce à l'emploi de pommade à l'ichtyol et à l'oxyde de zinc. Selon Kunckell et Schneider, ces propriétés agressives seraient spécifiques de la molécule (II), car ni l'amine libre (I) ni les autres diacétyl-naphtylène-diamines ne les possèdent. Le fait qu'une combinaison telle que (II) puisse présenter de pareilles propriétés physiologiques m'a paru inexplicable et m'a incité à reprendre les expériences de Kunckell et Schneider. J'ai préparé à nouveau (II) avec des rendements quantitatifs en faisant agir le chlorure d'acétyle sur la 1.5-naphtylène-diamine au sein de la pyridine : on obtient ainsi un corps qui ne possède aucune propriété agressive vis-à-vis de la peau, même par frottement avec la substance pure. Je me suis alors demandé si, dans la préparation selon Kunckell et Schneider, il ne s'était pas formé une impureté à laquelle sont redevables les propriétés physiologiques mentionnées. J'ai alors synthétisé (II) selon la technique employée par ces auteurs, et j'ai toujours obtenu des produits inactifs. Il restait à supposer que, dans l'anhydride acétique utilisé par ces auteurs, il existait des impuretés chlorées qui auraient pu réagir sur la diamine en donnant des produits agressifs. J'ai alors préparé la N.N'-bis-chloracétyl-1.5-naphtylène-diamine (III) et la N.N'-bis-trichloracétyl-1.5-naphtylène-diamine (IV), par la technique à la pyridine : les produits obtenus se sont montrés également inactifs. Il ne reste donc plus qu'à rayer de la littérature chimique l'assertion de Kunckell et Schneider.

La facilité avec laquelle la 1.5-naphtylène-diamine se combine à 2 molécules de chlorure d'acide en présence de pyridine m'a alors incité à préparer toute la série des N.N'-diacyl-1.5-naphtylène-diamines correspondant à la série des acides gras normaux courants, afin d'observer leurs propriétés physiques (surtout le point de fusion), et d'apporter si possible une contribution au problème de la caractérisation des acides gras (problème qui est loin d'être résolu dans tous les cas). On sait en effet, que, très souvent, il est nécessaire pour caractériser un acide gras donné, de le transformer en un dérivé à point de fusion plus élevé et possédant une plus grande tendance à la cristallisation; on a par exemple recours à la transformation en amide, en anilide, en bromoanilides, en ester phénacylique ou bromophénacyliques. Dans certains cas difficiles (exemple des acides arylstéariques), on est obligé de recourir à la transformation en xénylamides (amides du 4-amino-diphényle) ou en dérivés thiouréiques (5); parfois, on utilise la réaction benzimidazolique avec l'ortho-phénylène-diamine (6). Mais même avec tous ces artifices, il arrive encore très souvent qu'on ne puisse pas obtenir un dérivé d'acide gras (surtout d'acide gras polyramifié) fondant assez haut et cristallisant assez bien. En combinant les chlorures de toute une série d'acides gras (ramifiés ou non) avec (I), j'ai pu constater qu'on obtenait ainsi, avec des rendements presque toujours théoriques, des dérivés N.N'-diacylés doués d'une faculté de cristallisation remarquable et d'un point de fusion élevé. Une autre raison pour laquelle je préconise ma méthode pour la caractérisation des acides gras est que les diamides ainsi obtenues diffèrent tout à fait nettement les unes des autres en ce qui concerne le point de fusion, lequel obéit en outre à des règles intéressantes. C'est ainsi par exemple que :

1° Les dérivés des acides gras porteurs d'une chaîne latérale dissymétrique fondent beaucoup plus bas que ceux des acides gras à chaîne linéaire correspondants;

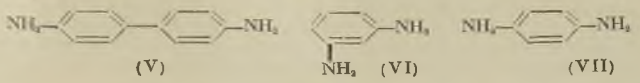
2° Les dérivés des acides gras à doubles liaisons fondent plus bas que ceux des acides saturés correspondants;

3° Les dérivés des acides gras ramifiés mais de structure symétrique (par exemple les acides pivalique isovalérianique ou diéthylacétique) fondent beaucoup plus haut que ceux des acides isomères à chaîne normale;

4° Lorsque l'on considère la série des acides gras normaux à nombre d'atomes de carbone pair on constate que la température de fusion des dérivés avec la 1.5-naphtylène-diamine est une fonction linéaire décroissante du nombre de C dans l'intervalle : acide laurique (C^{12}) acide stéarique (C^{18}). Une conséquence intéressante de ces observations est que, très vraisemblablement, l'acide cérotique naturel dit « pur » ne l'est pas (point de fusion particulièrement bas du dérivé avec (I)) et doit être constitué par un mélange de plusieurs variétés « homéomorphes » dans le sens d'Urbain et Bonot (7). Enfin, constatons en outre que, du dérivé de l'acide butyrique à celui de l'acide octanoïque, la variation du point de fusion est également sensiblement linéaire. A l'exception du premier terme (II), tous les produits ainsi préparés n'ont pas encore été mentionnés dans la littérature (le seul corps analogue est la

N.N'-[naphtylène-1.5]-diphtalimide que Wanag (8) a préparé au moyen de l'anhydride phtalique); traités par l'acide sulfurique pur, ils sont susceptibles de conduire à des dérivés sulfonés plus ou moins moussants ou mouillants.

Je me suis demandé ensuite si les diamides des acides gras avec d'autres diamines aromatiques ne pouvaient pas également servir à des fins d'identification. Je me suis adressé à la benzidine (V), à la métaphénylène-diamine (VI), et à la para-



(V) (VI) (VII)

phénylène-diamine (VII) (les dérivés de l'ortho-phénylène-diamine, étant susceptibles d'être convertis en benzimidazoles, feront l'objet d'un autre travail). J'ai constaté que les trois diamines en question fournissent bien de façon aisée les diamides correspondants par la méthode à la pyridine et aux chlorures d'acides (ou aux anhydrides), mais que les dérivés de la benzidine fondent très mal en se décomposant le plus souvent au préalable, et que ceux de la méta-phénylène-diamine sont trop solubles et fondent trop bas pour qu'on puisse s'en servir à des fins analytiques (il n'y a pas en outre de régularités observables dans l'un et l'autre des cas) en ce qui concerne les valeurs des points de fusion). Par contre, la para-phénylène-diamine ne présente pas ces inconvénients, et fournit des résultats aussi intéressants que ceux obtenus plus haut avec la 1.5-naphtylène-diamine. Ici encore, la valeur anormalement faible du point de fusion de la diamide cérotique, correspondante constitue un argument en faveur de la nature complexe de l'acide cérotique.

En conclusion, on constate que les produits de condensation des chlorures d'acides gras avec la 1.5-naphtylène-diamine et la para-phénylène-diamine en présence de pyridine constituent d'excellents instruments pour la caractérisation des acides correspondants. Les dérivés de (VII) fondant plus bas que ceux de (I), on a ainsi une certaine latitude dans le choix de l'une ou de l'autre des deux diamines. Rappelons pour terminer que, dans la littérature, on ne trouve sur les diamides de la para-phénylène-diamine que des indications assez incomplètes (à part le dérivé N.N'-diacétylé étudié par Biedermann et Ledoux (9), puis par Troeger et Westerkamp (10) : seul le brevet anglais 393.966 (11) signale, en accord avec les travaux de De'Conno déjà cités plus haut, qu'on peut obtenir des amides par traitement de (VII) avec des acides gras, naphténiques ou résiniques, sans donner toutefois de détails sur les produits ainsi obtenus. Le brevet américain 1.475.477 (12) déclare également obtenir à partir de (VII) et de (V) des amides avec les acides gras à haut poids moléculaire (les acides mentionnés sont à peu près les mêmes que ceux indiqués par De'Conno, ainsi d'ailleurs que la technique de synthèse), sans indiquer non plus aucun détail sur ces amides. Seules, les recherches de Brogan (13) ont porté sur une série assez complète de diacyl-paraphénylène-diamines.

La conclusion générale que je crois pouvoir tirer de mon travail est que l'on a souvent intérêt à faire appel à la 1.5-naphtylène-diamine et à la para-phénylène-diamine pour caractériser les acides gras, et d'autre part, qu'en aucun cas, les diamides obtenues ne présentent de propriétés agressives vis-à-vis de la peau. Enfin, la préparation des dérivés N.N'-diacylés par la méthode à la pyridine donne de bien meilleurs résultats que celle de De'Conno et des brevets indiqués. Cette technique permet d'identifier en quelques minutes un acide gras courant.

Partie expérimentale.

Les points de fusion ont été déterminés au bloc de Maquenne.

N.N'-diacétyl-1.5-naphtylène-diamine (II). — On dissout la 1.5-naphtylène-diamine dans la pyridine (au besoin en chauffant légèrement, et en laissant refroidir), et on ajoute goutte à goutte la quantité calculée plus un léger excès de chlorure d'acétyle (ou d'anhydride acétique) en agitant vigoureusement. On traite ensuite par l'acide chlorhydrique dilué, essore le précipité formé, l'épuise à fond par l'eau, puis par l'alcool bouillant. On obtient une poudre incolore, très peu soluble dans les solvants usuels, qu'on recristallise dans l'acide acétique. Ce corps avait été déjà obtenu par Sachs (13) avant Kunckell et Schneider; en accord avec ces auteurs, j'ai trouvé un point de fusion supérieur à 360°. Appliqué sur l'avant-bras, ce corps ne produit aucune irritation.

N.N'-bis-chloracétyl-1.5-naphtylène-diamine (III) $C_{14}H_{12}O_2N_2Cl_2$. — Se prépare comme ci-dessus au moyen du chlorure de chloracétyle, on obtient des paillettes faiblement colorées en crème, très peu solubles, charbonnant par chauffage sans fondre au-dessous de 350°.

Trouvé 8,5 N Calculé 9,0.

N.N'-bis-trichloracétyl-1.5-naphtylène-diamine (*IV*) $C_{14}H_8O_2N_2Cl_6$. — On le prépare à partir du chlorure de trichloracétyle; le produit se présente sous la forme de plaques jaune clair, brillantes, extrêmement peu solubles, se décomposant par la chaleur.

Trouvé 5,7 N Calculé 6,2.

N.N'-di-propionyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{16}H_{18}O_2N_2$. — S'obtient aussi bien au moyen du chlorure que de l'anhydride propionique; belles aiguilles soyeuses, incolores, sublimables, très peu solubles dans l'alcool, le benzène, un peu solubles dans l'acide acétique, F. 304° (les points de fusion indiqués dans ce travail ne sont pas corrigés).

Trouvé 10,2 N Calculé 10,3.

N.N'-di-butyryl-1.5-naphtylène-diamine $C_{18}H_{22}O_2N_2$. — Poudre microcristalline incolore, sublimables en aiguilles prismatiques, F. 269° (de l'acide acétique) très peu solubles dans l'alcool, le benzène.

Trouvé 9,1 N Calculé 9,4.

N.N'-bis-diéthylacétyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{24}H_{34}O_2N_2$. — Obtenu à partir du chlorure de l'acide diéthylacétique; fines aiguilles incolores, brillantes, facilement sublimables, assez solubles dans l'alcool amylique dans lequel on les recristallise; F. 325°.

Trouvé 7,8 N Calculé 7,9.

N.N'-di-isovaléroyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{20}H_{26}O_2N_2$. — Fines aiguilles brillantes, se sublimant en petits feuillets très peu solubles dans l'alcool, assez solubles à chaud dans l'acide acétique duquel on les recristallise, F. 303°.

Trouvé 8,6 N Calculé 8,6.

N.N'-bis-triméthylacétyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{20}H_{14}O_2N_2$. — Obtenu à partir du chlorure de l'acide pivalique; paillettes incolores, brillantes, peu solubles dans l'alcool (recristallise de l'alcool isoamylique), F. 305°.

Trouvé 8,4 N Calculé 8,6.

N.N'-bis-valéroyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{20}H_{26}O_2N_2$. — Fines paillettes incolores, très peu solubles dans l'alcool, légèrement solubles dans l'alcool amylique, F. 267°-268°.

Trouvé 8,4 N Calculé 8,6.

N.N'-di-hexanoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{32}H_{30}O_2N_2$. — Belles aiguilles sublimables, assez solubles dans l'alcool amylique à chaud, peu à froid, F. 253°.

Trouvé 7,9 N Calculé 7,9 N.

N.N'-di-octanoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{36}H_{38}O_2N_2$. — Se présente comme le corps précédent; recristallise de l'alcool amylique bouillant, fond à 237°.

Trouvé 6,6 N Calculé 6,8.

N.N'-di-décanoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{40}H_{46}O_2N_2$. — Aiguilles prismatiques, incolores, assez solubles dans l'alcool amylique bouillant, F. 227°; facilement sublimables.

Trouvé 6,2 N Calculé 6,0.

N.N'-di-lauroyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{44}H_{54}O_2N_2$. — Poudre presque incolore, sublimable, assez soluble, dans l'alcool amylique chaud, F. 219°. Produit sulfonable.

Trouvé 5,2 N Calculé 5,3.

N.N'-di-myristinoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{48}H_{62}O_2N_2$. — Se présente tout à fait comme le corps précédent (recristallise de l'alcool amylique), F. 217°. Sulfonable.

Trouvé 4,5 N Calculé 4,8.

N.N'-di-palmitoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{52}H_{70}O_2N_2$. — Cristaux très fins, presque incolores, très peu solubles dans les solvants usuels, un peu soluble dans l'alcool amylique d'où on le recristallise; sublimable, F. 215°.

Trouvé 4,6 N Calculé 4,4.

L'acide palmitique employé a été soigneusement purifié par recristallisations.

N.N'-di-stéaroyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{46}H_{78}O_2N_2$. — Cristaux très fins, de

couleur crème atténuée, très peu solubles même dans l'alcool amylique duquel on les recristallise, F. 213°.

Trouvé 4,2 N Calculé 4,0.

L'acide stéarique employé est également purifié par cristallisations.

N.N'-di-cérotoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{82}H_{148}O_2N_2$. — L'acide cérotique utilisé dans cette expérience est l'acide « pur » de Schering-Kahlbaum, fondant à 78°,2, et provenant de matières premières naturelles. Le chlorure d'acide, préparé comme les précédents par action du chlorure de thionyle, est un solide cireux, également peu soluble ; la diamide se présente sous la forme d'une poudre amorphe sensiblement incolore, très peu soluble dans l'alcool amylique même bouillant (on purifie le produit en extrayant plusieurs fois avec ce solvant), F. 166°.

Trouvé 2,6 N Calculé 2,9.

N.N'-bis-dihydrohydnocarpoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{44}H_{66}O_2N_2$. — Obtenu à partir du chlorure de l'acide dihydrohydnocarpique pur; poudre incolore, plus soluble que le dérivé palmitique correspondant (de l'alcool amylique), F. 210°.

Trouvé 4,4 N Calculé 4,4.

N.N'-bis-oléoyl-1.5-naphtylène-diamine $C_{46}H_{74}O_2H$. — C'est une poudre microcristalline, sensiblement incolore ou très faiblement jaunâtre, cristallisant de l'alcool amylique (dans lequel elle est assez soluble à chaud, contrairement au dérivé stéarique mentionné plus haut) en aiguilles prismatiques, F. 202°.

Trouvé 4,1 N Calculé 4,0.

Ce composé est extrêmement facile à préparer, et constitue l'un des dérivés les mieux caractérisés de l'acide oléique; je le recommande pour la caractérisation de ce dernier.

N.N'-dipropionyl-p-phénylène-diamine $C_{12}H_{16}O_2N_2$. — On dissout la *p*-phénylènediamine dans un excès de pyridine, et on ajoute goutte à goutte la quantité nécessaire d'anhydride propionique; on traite comme dans les exemples ci-dessus. Fines aiguilles brillantes, incolores, peu solubles dans l'alcool, le benzène, F. 291° (de l'acide acétique glacial).

Trouvé 15,3 N Calculé 15,0.

N.N'-dibutyryl-p-phénylène-diamine $C_{14}H_{20}O_2N_2$. — Aiguilles incolores, brillantes, très solubles dans l'alcool à chaud, F. 229° (de l'alcool dilué).

Trouvé 11,2 N Calculé 11,2.

N.N'-di-isovaléroyl-p-phénylène-diamine $C_{16}H_{24}O_2N_2$. — Fines aiguilles sublimables, solubles dans l'acide acétique, F. 250° (de l'acide acétique dilué). On remarquera le point de fusion élevé des dérivés d'acides impairs (propionique, valérianique), tout comme avec la 1.5-naphtylène-diamine.

Trouvé 10,4 N Calculé 10,1.

N.N'-bis-triméthylacétyl-p-phénylène-diamine $C_{16}H_{24}O_2N_2$. — Aiguilles soyeuses, brillantes, facilement sublimables, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'alcool amylique bouillant, F. 280°.

Trouvé 10,2 N Calculé 10,1.

Remarquer l'exaltation considérable du point de fusion.

N.N'-bis-hexanoyl-p-phénylène-diamine $C_{18}H_{28}O_2N_2$. — Aiguilles soyeuses, incolores, solubles dans l'alcool amylique à chaud, F. 217°.

Trouvé 9,2 N Calculé 9,2.

N.N'-bis-diéthylacétyl-p-phénylène-diamine $C_{18}H_{28}O_2N_2$. — Belles aiguilles brillantes, soyeuses, très peu solubles dans l'alcool, très facilement sublimables, F. 309° (de l'alcool amylique).

Trouvé 9,4 N Calculé 9,2.

Remarquer ici également l'exaltation considérable du point de fusion correspondant à la grande symétrie de la molécule.

N.N'-bis-octanoyl-p-phénylène-diamine $C_{22}H_{36}O_2N_2$. — Aiguilles brillantes, sublimables (de l'alcool amylique), fondant à 208°.

Trouvé 7,5 N Calculé 7,7.

N N'-bis-décanoyl-p-phénylène-diamine $C_{26}H_{44}O_2N_2$. — Poudre microcristalline incolore, très peu soluble dans le benzène et l'alcool ordinaire, soluble dans l'alcool

amylique chaud, sublimable en belles aiguilles, fondant à 202° avec suintement préalable.

Trouvé 7,7 N Calculé 7,7.

N.N'-bis-lauroyl-p-phénylène-diamine $C_{30}H_{52}O_2N_2$. — Poudre microcristalline incolore F. 192° (de l'alcool amylique) sublimables en aiguilles prismatiques.

Trouvé 5,8 N Calculé 5,9.

N.N'-bis-myristinoyl-p-phénylène-diamine $C_{34}H_{60}O_2N_2$. — Aiguilles sublimables, incolores (de l'alcool amylique), F. 186°.

Trouvé 5,2 N Calculé 5,3.

L'homologue supérieur, la N.N'-bis-palmitoyl-*p*-phénylène-diamine, déjà connue fond à 182° après recristallisation De'Conno indique F. 181°,5. En ce qui concerne la N.N'-bis-stéaroyl-p-phénylène-diamine, cet auteur indique F. 179°,5, alors que nous avons trouvé F. 180°.

N.N'-bis-cérotoyl-p-phénylène-diamine $C_{58}H_{108}O_2N_2$. — Poudre amorphe ou microcristalline analogue à celle obtenue avec la naphtylène-diamine; fond à 145° après cristallisation de l'alcool amylique dans lequel elle est peu soluble.

Trouvé 2,9 N Calculé 3,2.

N.N'-bis-dihydrohydnocarpoyl-p-phénylène-diamine $C_{36}H_{64}O_2N_2$. — Aiguilles couleur crème F. 176° (de l'alcool amylique), plus solubles que le dérivé palmitique correspondant.

Trouvé 4,8 N Calculé 4,8.

N.N'-bis-palmitoyl-m-phénylène-diamine $C_{38}H_{68}O_2N_2$. — Se prépare exactement comme pour l'isomère para. Ce sont des aiguilles incolores plus solubles dans l'alcool amylique (dans lequel on le recristallise) que l'isomère para, F. 131°.

Trouvé 4,8 N Calculé 4,8.

N.N'-bis-stéaroyl-m-phénylène-diamine $C_{42}H_{76}O_2N_2$. — Fins cristaux incolores très solubles dans l'alcool amylique à chaud, peu solubles dans les autres solvants usuels, F. 129°.

Trouvé 4,1 N Calculé 4,3.

N.N'-bis-cérotoyl-m-phénylène-diamine $C_{58}H_{108}O_2N_2$. — Poudre amorphe ou microcristalline (de l'alcool amylique où elle est peu soluble), F. 108°.

Trouvé 2,7 N Calculé 3,2.

N.N'-bis-lauroyl-m-phénylène-diamine $C_{30}H_{52}O_2N_2$. — Aiguilles prismatiques faiblement colorées, solubles dans l'alcool amylique, F. 120°.

Trouvé 5,6 N Calculé 5,9.

N.N'-bis-propionyl-m-phénylène-diamine $C_{12}H_{16}O_2N_2$. — Fines aiguilles crème, très solubles dans l'alcool; cristallise de l'alcool méthylique dilué, F. 171°.

Trouvé 15,1 N Calculé 15,0.

N.N'-bis-diéthylacétyl-m-phénylène-diamine $C_{22}H_{36}O_2N_2$. — Aiguilles soyeuses feutrées, grisâtres, solubles dans l'alcool, un peu solubles dans l'eau. F. 168° (de l'alcool dilué).

Trouvé 9,1 N Calculé 9,2.

N.N'-bis-triméthylacétyl-m-phénylène-diamine $C_{16}H_{24}O_2N_2$. — Aiguilles soyeuses, feutrées, très solubles dans l'alcool, F. 192° (de l'alcool dilué).

Trouvé 10,4 N Calculé 10,1.

Remarquer l'exaltation considérable et normal du point de fusion de ce corps ainsi que du précédent par rapport aux points de fusion des dérivés linéaires.

N.N'-bis-dihydrohydnocarpoyl-m-phénylène-diamine $C_{36}H_{64}O_2N_2$. — Fines aiguilles crème, très solubles dans l'alcool amylique chaud, mais peu solubles dans le benzène et l'alcool, F. 103°.

Trouvé 4,5 N Calculé 4,8.

N.N'-bis-propionyl-benzidine $C_{18}H_{20}O_2N_2$. — La préparation est exactement la même que pour les dérivés des 3 amines étudiées plus haut (la benzidine se distingue par sa très grande solubilité dans la pyridine); fins cristaux incolores, peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acide acétique glacial chaud, F. 320°.

Trouvé 9,2 N Calculé 9,4.

Remarquer le point de fusion élevé de ce corps.

N.N'-bis-butyryl-benzidine $C_{20}H_{24}O_2N_2$. — Belles aiguilles prismatiques, incolores, brillantes, sublimables, insolubles dans l'alcool, F. 312° (de l'alcool amylique).

Trouvé 8,4 N Calculé 8,6.

N.N'-bis-isovaléroyl-benzidine $C_{26}H_{28}O_2N_2$. — Aiguilles soyeuses, brillantes, sublimables, F. 309° (de l'acide acétique dans lequel elles sont peu solubles).

Trouvé 8,2 N Calculé 8,0.

N.N'-bis-hexanoyl-benzidine $C_{24}H_{32}O_2N_2$. — Poudre microcristalline couleur crème (de l'alcool amylique) fondant vers 275° avec décomposition et ramollissement préalable.

Trouvé 7,1 N Calculé 7,4.

N.N'-bis-triméthylacétyl-benzidine $C_{22}H_{28}O_2N_2$. — Fins cristaux très peu solubles même dans l'alcool amylique bouillant, sublimables, F. 329°.

Trouvé 8,2 N Calculé 8,0.

N.N'-bis-diéthylacétyl-benzidine $C_{24}H_{32}O_2N_2$. — Belles aiguilles brillantes, soyeuses très peu solubles dans l'alcool, très aisément sublimables, F. 280° (de l'alcool amylique).

Trouvé 7,3 N Calculé 7,4.

N.N'-bis-β.méthyl-nonoyl-benzidine $C_{32}H_{48}O_2N_2$. — Fines aiguilles brillantes (de l'alcool amylique) fondant vers 225°.

Trouvé 5,7 N Calculé 5,7.

N.N'-bis-lauroyl-benzidine $C_{36}H_{56}O_2N_2$. — Poudre crème, se décomposant avec noircissement par chauffage progressif; le point de fusion instantané est de 240° environ (recristallisé de l'alcool amylique.

Trouvé 4,8 N Calculé 5,1.

A mesure que le poids moléculaire de l'acide employé augmente, la détermination des points de fusion devient de plus en plus difficile dans la série de la benzidine.

N.N'-bis-dihydrohydnocarpoyl-benzidine $C_{44}H_{56}O_2N_2$. — Poudre crème fort peu soluble, fondant instantanément vers 223°; se décompose avec noircissement par chauffage progressif.

Trouvé 4,5 N Calculé 4,2.

N.N'-bis-cérotoyl-benzidine $C_{64}H_{112}O_2N_2$. — Poudre apparemment amorphe, jaunâtre, extrêmement peu soluble dans les solvants ordinaires, fondant à 145° environ.

Trouvé 2,6 N Calculé 3,0.

Comme on le voit aisément, les dérivés de la benzidine et de la *m*-phénylènediamine sont très peu propres aux fins analytiques en raison de leur point de fusion irrégulier et peu net. Notons que Gilman et Ford (14) avaient déjà également envisagé les dérivés de la benzidine comme moyen d'identification des acides gras supérieurs (laurique, palmitique, stéarique).

(1) *Chem. Centralbl.*, 1914, **1**, 1261. — (2) Voir *Berichte*, 1890, **23**, 1876; 1892, **25**, 1992. — (3) *Gazzetta*, 1917, **47**, I, 129. — (4) *Chemiker Zeit.*, 1912, **36**, 1021. — (5) Kimura et Taniguchi, *J. Soc. chem. Ind. Jap.*, 1939, **42**, 234 B. — (6) Seka et Muller, *Monatsh. fur Chem.*, 1931, **57**, 98. — (7) *Bull.* [5], 1937, **4**, 1612. — (8) *Berichte*, 1942, **75**, 719. — (9) *Berichte*, 1874, **7**, 1531. — (10) *Archiv. der Pharm.*, t. 247, p. 663. — (11) *Chem. Centralbl.*, 1933, **2**, 3348. — (12) *Chem. Centralbl.*, 1925, **1**, 897. — (13) *J. Chem. Soc.*, (1927), 1381. — (14) *Iowa State Coll. J. Sc.*, 1939, **13**, 135.

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

N° 76. — Sur la structure de l'antipyrine par son spectre Raman pris sous différents états physiques ; par F. J. TABOURY et L. BOUREAU (17.10.44.)

Dans le but d'étudier par la suite la structure des combinaisons « d'addition moléculaires » de l'antipyrine, nous avons cherché à préciser tout d'abord la structure propre de ce corps.

La structure de l'antipyrine est en effet incomplètement connue et deux formules sont encore proposées :

1° L'une par Knorr, avec une fonction cétonique ;

2° L'autre par Michaelis, sans cette fonction.

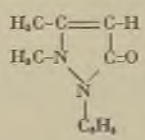
L'étude des spectres Raman de cette substance a permis d'identifier une fonction cétone et de choisir le schéma de Knorr. L'identification de cette fonction est délicate, car la raie correspondante a une fréquence très basse. Nous avons dû avoir recours à certaines propriétés générales des raies cétoniques pour la distinguer d'une raie de double liaison carbonée.

I. — *Position du problème.*

L'antipyrine se présente en lamelles ou en prismes clinorhombiques incolores, inodores, de saveur légèrement amère, et fondant à 114° Elle est très soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans le chloroforme et dans l'éther. Sa formule brute est $C_{11}H_{12}N_2O$, et son poids moléculaire, que nous avons vérifié par cryométrie et ébulliométrie, est de 188.

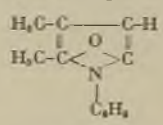
L'antipyrine a été découverte, par Knorr (1), en 1883, en faisant réagir l'iodure de méthyle sur le produit de condensation de la phénylhydrazine avec l'éther acétylacétique.

La constitution chimique de ce composé ne fut connue qu'en 1887, époque à laquelle Knorr (2) la rattacha au noyau pyrazolique. Il désigna l'antipyrine sous le nom chimique de : phényl-(1) diméthyl-(2) (3)-pyrazolone et lui attribua la formule suivante :



Formule de Knorr.

La formule de Knorr est celle qui est généralement adoptée, mais elle est encore discutée. En 1902, Michaelis (3) en a proposé une autre pour rendre compte de l'instabilité de certains composés de l'antipyrine :



Formule de Michaelis.

La discussion n'est pas close, mais quelle que soit la formule adoptée, il est bien établi que l'antipyrine se rattache au noyau du pyrazole. L'étude des spectres Raman de l'antipyrine considérée sous différents états physiques, et comme nous le verrons plus loin, celle de ses associations moléculaires, permettent d'apporter une preuve en faveur du schéma de Knorr.

II. — *Discussion des spectres.*

L'antipyrine contient dans sa molécule deux radicaux méthyles, un radical phényle et une double liaison carbonée quelle que soit la formule adoptée. Nous devrons donc retrouver dans le spectre de ce corps des raies attribuables à ces groupements d'atomes et à ce mode de liaison.

Par contre la formule de Knorr seule comporte une fonction cétone dont la recherche nous permettra de choisir. Ceci nous sera possible par l'étude des spectres Raman du corps pris sous différents états physiques. L'évolution du spectre nous permettra d'identifier les raies correspondant à cette fonction.

1° *Spectre de l'antipyrine solide.* — L'antipyrine cristallise facilement en prismes transparents et assez gros pour être traités très facilement par la méthode des *filtres complémentaires* d'Ananthakrishnan (4), (5), (6). Dans les spectres Raman ainsi obtenus, (6), (7), on peut assez facilement identifier un grand nombre de fréquences qui ont pour origine les vibrations des radicaux :

C_6H_5- et CH_3-

et celles du noyau pyrazolique. Le radical C_6H_5- est particulièrement remarquable à ce point de vue, il possède un spectre bien défini quelle que soit la nature de la partie d'une molécule qui lui est fixée.

Dans le tableau I on trouve le spectre de l'antipyrine cristallisée (poudre), et dans le tableau II on trouve les spectres des radicaux : celui du radical *phényle* (noyau benzénique monosubstitué) (Cf. Kohlrausch S. R. E., T. I, p. 225); celui du radical *méthyle* (cf. Kohlrausch S. R. E. et les spectres de la diméthylaniline, du diméthylpyrazole, du triméthylpyrazole, etc...), et celui que l'on doit attribuer au *noyau pyrazolique* par comparaison avec les spectres du pyrazole, du diméthylpyrazole et du triméthylpyrazole.

Les raies correspondant aux doubles liaisons carbonées et aux doubles liaisons carbone-oxygène se trouvent dans la région 1550 à 1700 cm^{-1}. Une discussion complémentaire va nous permettre de les classer en précisant la structure de l'antipyrine.

Les fréquences observées dans cette région sont les suivantes :

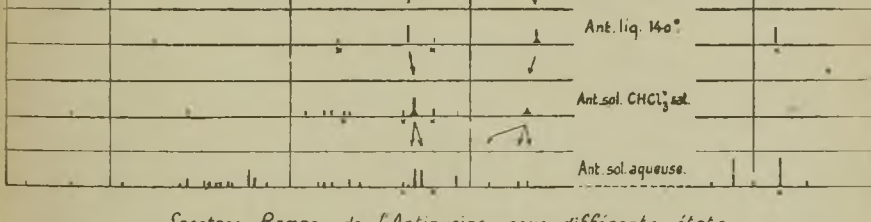
1581 (1) 1593 (10) 1658 (10)

Les deux premières sont attribuables sans hésitation aux doubles liaisons du noyau benzénique, la dernière doit être attribuable d'après les deux formules de structure, soit à une double liaison cétonique, soit à une double liaison carbonée. Nous allons voir qu'elle présente les caractères essentiels des raies cétoniques et qu'elle décèle la présence d'une telle fonction, permettant le choix de la formule de Knorr entre les deux formules proposées.

Ces caractères, qui sont constitués par les modifications subies par les raies cétoniques aux changements d'états physiques en général, se retrouvent intégralement ici.

La double liaison carbonée du noyau pyrazolique ne semble pas donner de fréquences distinctes de celles du noyau benzénique.

2° *Spectre de l'antipyrine liquide.* — La substance a été placée sous vide, en tube scellé, et amenée à fusion dans une étuve à air, chauffée électriquement. En maintenant le vide au-dessus du liquide, on évitait une oxydation et un jaunissement rapide qui aurait empêché l'obtention du spectre.



Spectres Raman de l'Antipyrine sous différents états.

Les raies de $-C_6H_5$ sont supprimées. Celles du noyau Pyrazolique soulignées x.

Dans ce spectre, donné dans le tableau I, on attribue aisément un certain nombre de raies au noyau benzénique monosubstitué, ce sont celles qui, à quelques cm^{-1} près seulement, appartiennent à la liste du tableau II.

En raisonnant comme dans le cas de l'antipyrine solide, la fréquence 1687 + 10(3) peut être attribuée à une double liaison carbonée, ou à une fonction cétonique. Elle remplace la raie 1658 (10) du solide, elle est plus large et moins intense.

Si elle était due à la double liaison pyrazolique, le changement de fréquence observé serait l'indice d'un changement de structure de celle-ci à la fusion dont aucun cas semblable n'est connu.

Si au contraire on se rapporte à l'ensemble des spectres des cétones, on remarque que la raie fonctionnelle subit à la fusion simultanément : une diminution d'intensité, un élargissement et une variation de fréquence assez considérable (camphre (8), (benzophénone (6), etc.). Cette propriété doit être très générale car les spectres de toutes les cétones liquides non étudiées à l'état solide ont des raies fonctionnelles particulièrement diffuses, c'est-à-dire de véritables bandes larges d'une vingtaine

de cm^{-1}. Dans le cas qui nous occupe, la raie 1658 (10) du solide devient avec le liquide la bande 1687 ± 10 (3). Il semble donc bien que l'on retrouve là l'accident classique subi à la fusion par une raie carbonylique. On doit donc attribuer à l'existence d'une *fonction cétone* la raie 1658 (10) du solide et la raie 1687 ± 10 (3) du liquide.

Une étude du *coefficient de dépolarisation* éclaircirait les choses d'une manière définitive, car les raies cétoniques sont polarisées fortement dans les conditions ordinaires, alors qu'il n'en est pas de même des raies des doubles liaisons carbonées.

Il y a lieu de remarquer que la raie 1328 (8) de l'antipyrine solide subit simultanément une légère modification à la liquéfaction : on la retrouve dans le liquide, élargie, déplacée et réduite en intensité : 1333 L (5). L'attribution de cette fréquence n'est pas connue, mais on doit dire qu'elle accompagne en général la raie cétonique (9).

Enfin dans la région 3000 cm^{-1}, on constate une légère modification dans les fréquences dues aux C-H benzéniques. Il ne reste qu'une raie de valeur 3064 (5).

3° *Spectre de l'antipyrine en solutions.* — Le spectre d'une dissolution d'un solide dans un liquide comporte en général en même temps que le spectre du corps dissous celui de la substance dissolvante. Dans l'étude d'un tel spectre, il y a donc lieu d'attribuer certaines raies au solvant et les autres à la substance dissoute. Ce dernier spectre est souvent différent de celui du liquide ou du solide correspondant, tout en conservant ses caractères généraux. Dans le cas qui nous occupe, nous avons choisi deux solvants différents : l'un hydroxylé, l'eau, et l'autre non hydroxylé le chloroforme.

A. — *Solution aqueuse saturée.*

Aucune raie de l'eau ne semble visible. Le spectre appartient en entier à l'antipyrine et l'on peut y retrouver aisément les raies du noyau benzénique monosubstitué, les fréquences des radicaux méthyles et celles du noyau pyrazolique, avec l'aide de ces spectres donnés dans le tableau II.

La fréquence de la fonction cétonique a disparu pour faire place à un *système de trois raies nouvelles* d'intensités d'ailleurs assez faibles :

1556 (1) 1635 (1) 1658 (2)

De même, la fréquence 1328 (8) de l'antipyrine solide a augmenté de valeur tandis que son intensité a diminué : 1345 (6); il semble d'ailleurs que cette raie se soit en outre démultipliée comme la raie cétonique, si on lui associe une raie nouvelle 1362 (6), qui est, comme l'autre, très large, et inexistante dans le spectre du solide.

B. — *Solution chloroformique saturée.*

Parmi les raies du spectre, appartiennent au chloroforme celles dont les fréquences sont les suivantes :

364 (10) 689 (7) 757 ± 5 (5)

Les raies du noyau benzénique monosubstitué et celles du noyau pyrazolique sont faciles à identifier.

Quant à la raie du carbonyle il semble qu'elle se soit élargie tout en diminuant d'intensité. De la valeur 1658 (10) dans le solide, sa fréquence passe à la valeur 1659 ± 10 (3) dans la solution chloroformique.

La raie 1328 (8) de l'antipyrine solide subit un accident semblable, mais avec une augmentation de fréquence plus sensible. Elle prend pour valeur 1341 ± 10 (6).

III. — *Conclusions.*

De l'étude des spectres de l'antipyrine solide, fondue et en solution dans des solvants hydroxylés et non hydroxylés, il résulte que :

1° Le spectre, en apparence compliqué, de l'antipyrine se trouve assez facile à analyser après extraction des spectres partiels de certains radicaux.

Les raies correspondant au radical phényle forment un groupe bien défini. Le spectre caractéristique de ce radical semble être bien indépendant de la molécule à laquelle il appartient. A la suite de nombreux pointés, on a relevé le spectre moyen donné dans le tableau II.

De même, on retrouve assez aisément quelques raies caractérisant la présence d'un noyau pyrazolique et de radicaux méthyles. Les spectres correspondants sont groupés dans le tableau II;

2° La molécule contient une fonction cétonique identifiable par la présence

d'une raie possédant les caractères principaux des raies cétoniques, malgré une valeur assez basse de la fréquence.

Dans la figure 1, nous avons construit les spectres « en fréquences », après avoir supprimé les raies phényliques pour alléger l'ensemble. On remarque clairement que :

a) Dans l'antipyrine fondue, la fréquence augmente pour la raie cétonique, en même temps qu'elle s'élargit et qu'elle diminue d'intensité. C'est là une modification classique pour toutes les cétones à la suite de la liquéfaction;

b) En solution aqueuse, cette même raie se démultiplie et son intensité diminue beaucoup;

c) En solution chloroformique, elle ne se décompose pas, mais elle s'élargit et son intensité baisse; c'est là aussi une altération classique du passage des cétones en solution dans les solvants non hydroxylés (8);

d) La raie 1328 du spectre de l'antipyrine solide dont l'attribution n'a pas encore été faite, présente des modifications analogues à celles de la raie 1658 : elle s'élargit dans le liquide, se dédouble en solution aqueuse, s'élargit seulement en solution chloroformique. Cette raie est certainement liée étroitement à la fonction cétonique.

3° Ces divers résultats, qui sont d'ailleurs confirmés par ceux de la note suivante, constituent des arguments en faveur du schéma moléculaire donné par Knorr. Ils serviront à l'étude de la structure des complexes d'addition de l'antipyrine dans lesquels la fonction cétone se couple avec un hydroxyle porté par la molécule associée.

TABLEAU I.

Les fréquences sont données en cm^{-1} par le premier nombre.
L'intensité, cotée de 0 à 10, est fournie par le deuxième nombre.
L'excitation est précisée dans chaque cas.
Les raies du radical phényl sont en italique.

Antipyrine. Poudre cristalline.

589 (e-k); (3); 611 (e-k) (1); 621 (e) (1); *640 (e-k) (1);* 704 (e) (1); *730 (e-k) (1);* 740 (e-k) (2); 793 (e) (1); *854 (e-k) (3);* 923 (e) (1); *991 (e-k) (2); 1009 (e-k) (5);* 1029 (e-k) (2); *1058 (e-k) (3);* 1085 (e-k) (2); 1092 (e) (1); 1106 (e-k) (2); 1128 (e) (1); 1143 (e-k)(1); *1158 (e-k) (1); 1176 (e) (1);* 1192 (e-k) (1); *1235 (e-k) (3); 1272 (e-k) (2);* 1296 (e) (1); 1310 (e-k) (4); 1328 (e-k) (8); 1382 (e-k) (3); 1404 (e-k) (3); 1423 (e-k) (2); 1452 (e-k) (1); *1493 (e-k) (1);* 1531 (e-k) (1); *1581 (e-k) (1); 1593 (e-k) (10);* 1658 (e-k) (10); 2915 (k) (2); 2934 (k) (4); 2971 (k) (1); 3001 (k) (3); *3023 (k) (1); 3043 (k) (1);* 3078 (k) (7); 3095 (k) (4).

Antipyrine fondue.

587 (e-k) (4); 606 (e-k) (2); 620 (e-k) (2); *723 (e-k) (2)* L ; *858 (e-k) (3);* 984 (e-k) (4); *1003 (e-k) (6)* L ; *1053 (e-k) (2);* 1136 (e) (1); *1173 (e-k) (1); 1225 (e) (1);* 1333 (e-k) (5) L ; 1400 (k) (2); *1595 (e-k) (10);* 1687 (e) (3) L ± 10 ; 3064 (k) (5).

Antipyrine en solution aqueuse saturée.

259 (e) (1); 386 (e) (1); 532 (e) (1); *592 (e-k) (4);* 614 (e-k) (5) L ± 10 ; *640 (e-k) (3)* ± 5 ; 695 (e) (1); 708 (e) (3); *730 (e-k) (4);* 759 (e) (2) L ; 772 (e-k) (2); 789 (e-k) (1); 803 (e-k) (1); 823 (e) (2); 837 (e) (1); *862 (e-k) (5)* L ; 880 (e) (5); 895 (e) (3); 929 (e) (1); *991 (e-k) (4); 1008 (e-k) (8); 1057 (e) (3);* 1070 (k) (1); 1087 (e) (1); 1115 (e-k) (1); 1159 (e-k) (2); *1181 (e-k) (2);* 1188 (e-k) (3); *1238 (e-k) (2);* 1301 (e-k) (1) L ; 1313 (k) (1); 1345 (e) (6) L ± 10 ; 1362 (e-k) (6) L ± 10 ; 1392 (e) (2); 1463 (e-k) (4) L ; *1499 (e-k) (4)* L ; 1556 (e) (1); *1596 (e-k) (10);* 1635 (e) (1); 1658 (k) (2); 1873 (k) (2); 2944 (k) (8) L ; 2998 (k) (2); 3075 (k) (10) L ± 10 ; 3148 (k) (2).

Antipyrine en solution chloroformique saturée.

364 (e) (10); 389 (e) (2); *584 (e) (4); 613 (e) (6)* L ± 5 ; *640 (e) (2);* 669 (e) (7); 713 (e) (3); *736 (e) (4);* 757 (e) (5) L ± 5 ; *861 (e) (4); 988 (e) (5); 1003 (e) (7);* 1038 (e) (2); *1058 (e) (4); 1087 (e) (2);* 1108 (e) (1); 1140 (e) (1); *1160 (e) (2); 1185 (e) (2); 1233 (e) (4);* 1310 (e) (2); 1341 (e) (6) L ± 10 ; 1347 (e) (2); 1466 (e) (1); *1500 (e) (3); 1597 (e) (10);* 1659 (e) (3) L ± 10.

TABLEAU II.

Spectre caractéristique du radical phényle :

(C_6H_5)–

engagé dans une combinaison avec un radical *assez lourd* simple ou complexe.

589 (3) 611 (3) 640 (3) 732 (1) 845 (3) 858 (4) 989 (5) 1010 (4) 1062 (3) 1164 (3) 1180 (3) 1232 (2) 1276 (1) 1496 (2) 1596 (7) 3023 (1) 3043 (1)

N. B. — Les fréquences observées oscillent autour des valeurs précédentes avec des écarts pouvant atteindre de 5 à 10 unités cm–1.

Spectre caractéristique du radical méthyle :

1423 (2) 1452 (1) 2934 (4) 3001 (3)

Spectre caractéristique du noyau pyrazolique (probable) :

1143 (1) 1310 (4) 1382 (3) 3078 (7)

(1) KNORR. *Ber.*, 1883, **16**, 2597; *Ber.*, 1884, **17**, 545; *Ber.*, 1884, **17**, 2038. — (2) KNORR, *Lieb. Ann.*, 1887, **238**, 160. — (3) MICHAELIS. *Lieb. Ann.*, 1902, **320**, 1. — (4) ANANTHAKRISHNAN, *Curr. Sci.*, 1930, **5**, 131-132. — (5) CANALS et PEYROT. Xe Congrès Int. Chim. Rome, 1938. — (6) F. J. TABOURY, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1394-1399; *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**, 205-219. — (7) F. J. TABOURY, *C. R.*, 1942, **19**, 764. — (8) ANAND et NARAIN, *C. R.*, 1942, **19**, 159-165. — (9) BONINO, MANZONI et ANSIDEI, *Ric. Sci. Rec. Ec. Naz.*, 1937, **8** II, 346-357 : 1938, **9** II, 470-472.

N° 77. — Contribution à l'étude de la liaison par « pont d'hydrogène ». Spectres Raman et structure des associations moléculaires de l'antipyrine ; par F. J. TABOURY et L. BOUREAU (17.10.44.)

L'antipyrine est susceptible de donner de très nombreuses combinaisons, dites « d'addition moléculaires » avec un grand nombre de substances. Nous avons étudié par effet Raman la structure des principaux représentants de ces combinaisons. Ces substances étant solides, ont nécessité l'emploi de la méthode des « filtres complémentaires ».

Parmi ces combinaisons, celles que donne l'antipyrine avec des molécules portant au moins un atome d'hydrogène ionisable, semblent posséder une liaison intermoléculaire par « pont d'hydrogène ». Nous avons montré que la fonction cétonique de l'antipyrine entre en jeu dans le pont. La raie fonctionnelle cétonique subit dans la combinaison des transformations semblables à celles que l'un de nous a signalées dans des cas analogues.

Il est possible en outre de généraliser la notion de « pont d'hydrogène » jusqu'à celle de « pont ionique » suivant une hypothèse de Pfeiffer : un ion hydrogène peut être remplacé ainsi par un ion métallique. Dans les combinaisons de ce type, d'ailleurs ionisables en ions complexes de Werner, on observe les modifications déjà signalées pour la raie cétonique.

I. — *Position du problème.*

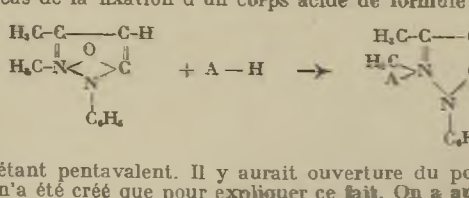
Dans le traité de Pharmacie chimique de MM. Lebeau et Courtois on lit : « *En présence des acides l'antipyrine agit comme une base faible monovalente, en donnant des sels relativement peu stables.* »

Or, d'après M. Paulin (1), qui a fait une étude spéciale de ces substances, il y a lieu de remarquer que « les composés donnés par les acides sont de simples composés d'addition, formés sans élimination d'eau ».

Ces composés que forment les acides avec l'antipyrine ne sont pas des « *sels* », mais des « *associations moléculaires* ». On peut donc difficilement parler, sans précautions, des propriétés *basiques* de l'antipyrine d'autant plus qu'elle « *donne des sels aussi bien avec les bases qu'avec les acides* ». (Swarts, *Cours de Chimie organique.*)

La structure de ces complexes d'addition, d'ailleurs très nombreux, a fait l'objet de multiples recherches :

1° Si l'on se reporte à l'analyse de la question développée dans Beilsteins, *Handbuch der Organischen Chemie*, Hetero 2-N-mono-oxo-verbindungen $C_n H_{2n-9} ON$, syst. Nr. 3561, on constate qu'elles aboutissent à la structure hypothétique suivante dans le cas de la fixation d'un corps acide de formule A-H :



un seul azote étant pentavalent. Il y aurait ouverture du pont de la formule de Michaelis qui n'a été créé que pour expliquer ce fait. On a aussi pensé faire intervenir les *deux atomes d'azote* (Paulin) (1), mais on a pas réussi de cette manière à rendre compte du nombre des dérivés connus;

2° On a aussi pensé faire intervenir les *doubles liaisons* de carbone à carbone, ou de carbone à azote sans succès;

3° Nous verrons enfin qu'il faut rejeter aussi l'hypothèse d'une structure du type « *ozonium* » proposée dans des cas analogues par Tchelinzeff et Kuznezoff (2).

et envisager une fixation par « *liaison d'hydrogène* », dont on a ainsi un *nouveau moyen d'étude.*

L'antipyrine donne, par simple addition, avec certaines molécules, des composés très nombreux qui sont actuellement bien identifiés (1), (3), (4), (5)... Elle s'unit en effet au phénol ordinaire, aux naphtols, aux diphénols dérivés du benzène, aux acides chlorhydrique, phosphorique, acétique, monochloracétique, trichloracétique, benzoïque, salicylique, orthophtalique, à l'hydrate de chloral... Le tableau I donne une récapitulation des principaux composés d'addition fournis par l'antipyrine avec des corps organiques et minéraux.

On a d'autre part identifié des ions complexes, au sens de Werner, dans lesquels l'antipyrine se fixe à l'ion métallique centre de l'ion, tel que (4) :

$$[Zn\,(Ant.)_4]^{++} \quad (NO_3)_2^{--}$$

Tous ces complexes sont en général bien cristallisés. Leur étude n'avait été faite jusqu'ici que par analyse thermique et thermochimique (3), (5), (2)... L'un de nous, en collaboration avec M. Gray (7), en a entrepris l'étude avec l'aide des rayonsX (spectres de poudres). Nous nous sommes proposés ici d'en poursuivre l'étude avec l'aide des spectres Raman. La première méthode fournit de bons moyens d'identification des phases, tandis que la dernière donne des précisions sur la structure moléculaire de celles-ci. Nous avons effectué l'étude de ces composés sous deux états :

1° *Cristallin* (poudre) avec la méthode des filtres complémentaires d'Ananthakrishnan (8), (9), (10);

2° *Liquide,* par fusion sous vide à l'abri de l'air, toutes les fois que cela était possible. Nous avons choisi les combinaisons avec les principaux représentants des phénols, diphénols..., avec l'acide chlorhydrique et avec certains ions métalliques.

II. — *Préparation et description des complexes d'addition.*

L'*antipyrine* s'unit au *phénol* pour donner une combinaison équimoléculaire que nous désignerons par : ant. (1)-ph. (1). Pour l'obtenir nous avons fait évaporer une solution alcoolique d'antipyrine et de phénol contenant un dixième de molécule-gramme de chacun de ces corps : soit 18,8 g d'antipyrine et 9,4 g de phénol pur. La solution non saturée par rapport aux constituants et à la combinaison est mise à évaporer dans un courant d'air devant l'ouverture étroite d'une cheminée à fort tirage. Le volume diminue, le liquide devient rouge et se sépare en deux couches. On remédie à cet inconvénient, qui gêne la cristallisation, en agitant souvent. Après cristallisation on sépare les cristaux du liquide par une filtration et une centrifugation très énergique. Pour éviter le bris des cristaux pendant cette dernière opération, on les dispose dans le tube de la centrifugeuse sur quelques épaisseurs de papier-filtre. On sait que pour obtenir de bons spectres de poudres cristallines en effet Raman, il faut que les cristaux ne soient pas trop petits. On prépare ainsi des cristaux incolores, de 2 à 3 mm, qui deviennent rouges par une exposition prolongée à l'air et à la lumière. Ils fondent à 48°,5 (Bloc Maquenne).

L'*antipyrine* et l'*hydroquinone* forment deux complexes d'addition que nous désignerons par ant (2)-hyd (1) et ant (2)-hyd (3). Préparés par fusion des constituants en proportions convenables, ils sont colorés et microcristallins, par conséquent impropres à l'obtention de spectres Raman. Nous avons alors essayé de les préparer en échantillons gros et transparents en faisant cristalliser des solutions alcooliques contenant les quantités convenables de chacun des corps, soit pour l'un : 18,8 g d'antipyrine, et 5,5 g d'hydroquinone; et pour l'autre : 18,8 g d'antipyrine et 5,5 g d'hydroquinone. Mais nous avons obtenu dans l'un et l'autre cas un seul et même composé :

Ant. (2)-Hyd (1)

en beaux cristaux transparents. Nous n'avons donc ainsi pas pu préparer ant (2)-hyd (3). Pour l'obtenir, MM. Taboury et Gray, qui en ont fait depuis l'étude, ont été obligés d'employer un excès d'hydroquinone et de contrôler la nature des phases cristallines obtenues avec l'aide des spectres de rayons X (poudres). L'identité de tous les échantillons que nous avons préparés a été prouvée par celle des points de fusion, 127°; celle de la teneur en azote, 11,5 0/0; et celle des spectres Raman. A la suite de ces difficultés, le spectre Raman que nous avons obtenu pour ant (2)-Hyd (1) se trouve être la moyenne d'un assez grand nombre de mesures faites sur beaucoup de clichés, il doit donc être considéré comme très complet.

L'*antipyrine* et la *résorcine* fournissent un dérivé d'addition équimoléculaire que nous représenterons par ant (1)-ré (1). Nous avons préparé les cristaux par simple évaporation du mélange des solutions alcooliques contenant respectivement 18,8 g d'antipyrine et 11 g de résorcine. Les premiers cristaux obtenus étant

colorés nous les avons redissous dans l'alcool. La seconde cristallisation nous a donné des cristaux incolores assez gros (4 à 6 mm) fondant à 98°.

Une molécule d'*antipyrine* fixe une molécule d'*acide chlorhydrique*. Pour obtenir cette combinaison, ant (1)-ClH (1), nous avons dissous 18,8 g d'antipyrine dans 8,5 cm³ d'une solution d'acide chlorhydrique à 22°-23° Beaumé, et en ajoutant quelques cm³ d'eau. Ce mélange aqueux, contenu dans un vase placé dans un courant d'air, a cristallisé au bout de 4 mois en longues aiguilles de couleur jaune-orange. Ces dernières furent redissoutes dans l'alcool, et la nouvelle solution, ensemencée avec les aiguilles de la première cristallisation, a fourni de petits cristaux incolores qui furent essorés par centrifugation. Ils fondent à 53°.

III. — *Discussion des spectres Raman.*

Dans les spectres des complexes d'addition de l'antipyrine, nous devons retrouver l'essentiel du spectre de l'antipyrine elle-même et de celui de l'autre corps entrant en jeu dans la formation du complexe. D'autre part, la disparition de certaines raies, les modifications subies par d'autres, nous renseigneront sur les groupements fonctionnels qui entrent en jeu dans le processus d'addition, ainsi que sur la manière dont ils sont liés entre eux.

1° *Spectre de l'antipyrine* (2)-*hydroquinone* (1). — Nous étudierons tout d'abord le complexe qui a donné les spectres les plus complets tant à l'état liquide qu'à l'état solide. Le tableau II en donne les valeurs numériques, le tableau III représente les spectres construits « *en fréquences* » et encadrés de ceux de l'antipyrine sous les deux mêmes états.

On doit remarquer que la molécule contient deux noyaux benzéniques, mais ces deux noyaux ne sont pas identiques. L'un est monosubstitué et appartient à l'antipyrine, l'autre est disubstitué en *para* et appartient à l'hydroquinone. Cette double substitution lui enlève cette sorte d'autonomie vibratoire que possède l'autre qui n'est fixé que par un point à un ensemble lourd. Il est ainsi difficile de lui attribuer un spectre caractéristique à peu près indépendant de la nature et des masses des radicaux auxquels il est lui-même fixé, ses fréquences caractéristiques sont trop influencées par la nature des substituants.

Notons d'autre part que l'on ne connaît pratiquement rien du spectre de l'hydroquinone.

A. *Spectre de ant* (2)-*hyd* (1) *solide. F.* 127° *C.* — En dehors des raies du radical phényle, du noyau pyrazolique et des groupements méthyles, les autres sont assez difficiles à attribuer avec une probabilité suffisante.

Seules les raies 1571 (2), 1620 (2) et 1650 (1) sont dignes d'intérêt, car elles remplacent la raie 1658 (8) de l'antipyrine et correspondent à la fonction cétonique, dont la double liaison n'est pas ouverte et qui est engagée dans la liaison intermoléculaire. Il faut noter que, comme d'habitude, les raies 1321 (2) et 1351 (10) correspondent à la raie 1328 (8) de l'antipyrine, et que les variations de fréquence sont simultanées pour 1658 (8) et 1328 (8).

B. *Spectre de ant* (2)-*hyd* (1). *Liquide.* — En dehors des considérations générales indiquées précédemment pour les radicaux, il suffit de remarquer pour le liquide la raie du carbonyle qui se trouve à la valeur 1643 (1), différente de celles du composé solide, ainsi que de celles de l'antipyrine soit solide, soit liquide.

De plus les raies 1321 (2) et 1351 (10) du solide deviennent 1338 ± 15 (4) avec le composé liquide.

A la *fusion* les raies des constituants n'apparaissant pas, on ne peut pas dire que la combinaison se dissocie par suite de ce changement d'état, comme cela était généralement admis (1), (3). La structure du complexe semble seulement un peu modifiée.

Le tableau suivant résume la question :

Ant. Crit.					1658 (8)
Ant. Liquide					1687 ± 10 (3)
Ant (2)-Hyd (1) Cr. ...	1571 (2)	1620 (2)		1650 (1)	
Ant (2)-Hyd (1) Liq. à 140°			1645 (1)		

Le complexe d'addition ne semble donc pas dissocié à 140° C., soit 13° au-dessus de son point de fusion, 127°.

C. *Spectres des autres complexes.* — Nous n'entreprendrons pas une analyse détaillée des spectres des autres complexes. Ceux-ci sont groupés dans le tableau II. Les remarques précédentes peuvent être généralisées, à savoir :

a) La fonction cétonique est toujours modifiée par la formation du composé. La double liaison ne semble pas ouverte, entre le carbone et l'oxygène du carbonyle C = O;

b) Le complexe d'addition n'est pas dissocié à la fusion, en ses constituants;

c) La raie cétonique subit une décomposition en plusieurs fréquences nouvelles. Les cas analysés ne sont pas assez nombreux pour donner de règles systématiques à ce sujet.

IV. — *Hypothèses sur la structure des complexes moléculaires.*

L'étude générale des complexes d'addition de l'antipyrine a conduit jusqu'ici à plusieurs hypothèses que nous allons grouper et discuter.

On a imaginé dans tous les cas que la fixation entre les molécules se faisait par l'intermédiaire d'une fonction déterminée, celle-ci étant plus ou moins modifiée dans sa structure à la suite de ce couplage. On a ainsi envisagé sans grand succès :

A. — *L'intervention des atomes d'azote* et des structures du type « *Ammonium* », le ou les atomes d'azote devenant pentavalents. Michaelis (14), Paulin (1).

B. — *L'intervention des doubles liaisons carbonées.*

C. — *L'intervention de l'atome d'oxygène* du groupe carbonyle, et des structures du type « *Oxonium* », l'oxygène devenant tétravalent. Ce dernier cas n'a pas été envisagé directement pour l'antipyrine, mais a été considéré dans des cas analogues par Tchelinzeff et Kuznezoff (2).

Nous allons voir que ces trois hypothèses générales ne peuvent être retenues, et qu'il faut envisager l'existence d'un pont entre les deux molécules par « *Liaison d'hydrogène.* »

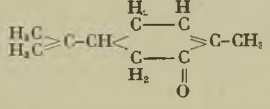
A. *Structures du type « Ammonium ».* — Ce sont celles qui ont été le plus étudiées. La formule de Michaelis, avec un pont intérieur et un atome d'azote pentavalent, ne rend pas compte de l'existence de tous les composés connus, elle ne permet l'explication que du couplage avec une seule molécule A-H.

Paulin (1), page 77, attribue aux deux atomes d'azote un rôle important, mais il se heurte à des difficultés qu'il signale. Il écrit en effet à ce propos : « Les composés donnés par les acides sont de simples composés d'addition formés sans élimination d'eau. La fixation se fait sans doute par l'azote. »

« Bien qu'il y ait deux atomes d'azote dans l'antipyrine, nous n'avons pas eu l'occasion de rencontrer de sels formés par l'union de deux molécules d'acide à une molécule d'antipyrine. Il paraît pourtant vraisemblablement en exister, puisque nous avons trouvé des exemples d'union avec deux molécules phénoliques et deux molécules de chloral hydraté. » Notons que la molécule de chloral hydraté qui agit ici se comporte comme une molécule hydroxylée, et non comme molécule porteuse d'un carbonyle C = O.

A cette objection, soulevée par Paulin lui-même, nous ajouterons que dans le cas de la carvone un composé d'addition dont la structure décelée par effet Raman est analogue, peut se former sans atome d'azote (12).

B. *Intervention d'une double liaison.* — Nous dirons de même qu'il existe des dérivés d'addition de nature analogue dans lesquels l'un de nous a montré qu'une double liaison n'intervenait pas. C'est ainsi qu'une cétone non saturée, la *carvone* :



donne avec SH_2 un complexe d'addition solide dans lequel la raie du carbonyle est seule altérée, et la raie des doubles liaisons, très nette et très dégagée, ne subit *aucun changement* (12).

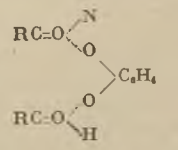
Dans le spectre de l'antipyrine les raies de doubles liaisons ne sont pas bien dégagées. En effet celles du radical phényle couvrent vraisemblablement celles des doubles liaisons du noyau pyrazolique. Mais on n'observe aucune altération localisée à ce groupe de raies, ce sont celles de la fonction cétone qui sont modifiées.

C. *Structure du type « Oxonium ».* — L'intervention d'un oxygène tétravalent a été considérée par Tchelinzeff et Kuznezoff (2) au sujet de complexes céto-phénoliques de la série furanique, analogues à ceux qui nous occupent, et qui pour un même couple de substances appartiennent à trois catégories, comme dans le cas du système antipyrine-pyrocathéchine :

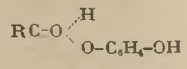
α 2 mol de cétone — 1 mol de diphénol
β 1 mol de cétone — 1 mol de diphénol
γ 1 mol de cétone — 2 mol de diphénol

Ces auteurs admettent qu'un hydrogène phénolique se porte sur une des valences complémentaires de l'oxygène, tandis que le reste de la molécule se porte sur

l'autre. Mais ceci ne permet d'expliquer simplement que la formation des complexes des deux premiers types (α) et (β) :



(α)



(β)

Les auteurs invoquent pour le type (γ) une isomérisation qui paraît assez mystérieuse.

La tétravalence de l'oxygène ne semble pas expliquer d'une manière satisfaisante le mode de liaison intermoléculaire que nous avons à considérer, quoique la fonction cétonique soit en jeu.

D. *Pont d'hydrogène.* — Différents travaux, qui reposent d'ailleurs en majorité sur des résultats de la spectrographie d'absorption infra-rouge, ont conduit à expliquer certaines associations entre molécules semblables ou dissemblables par l'intermédiaire d'un atome d'hydrogène appartenant à l'une d'entre elles, et susceptible, avant la réaction d'addition et à part, de s'ioniser dans des conditions convenables. C'est ainsi que sont actifs dans ce sens, des atomes d'hydrogène liés à l'oxygène dans des hydroxyles, et non pas des atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone dans des conditions ordinaires.

En infra-rouge on observe aisément les bandes correspondant aux vibrations de l'hydroxyle. Ces bandes subissent des altérations de fréquence, de largeur et d'intensité dans le cas d'une liaison par pont d'hydrogène (15), (16), (17), (18), (19), (20), (21)... Ces altérations sont devenues le critère de présence d'une telle liaison.

L'examen du tableau des molécules capables de s'unir à l'antipyrine montre, ainsi que nous l'avons souligné, que chacune d'elles possède un atome d'hydrogène de cette espèce. On est donc conduit à penser à une liaison par pont d'hydrogène. Nous n'avons pas encore de données spectrales dans l'infra-rouge pour éclairer définitivement ce point de vue, mais des essais sont en cours.

Par contre les données spectrographiques Raman que nous apportons donnent des renseignements précis sur la fonction qui entre en jeu dans la molécule non hydroxylée : soit la *fonction cétone* de l'antipyrine, comme celle de la carvone... Nous apportons donc un nouveau moyen d'investigation d'une telle liaison.

Dans l'hypothèse d'un pont d'hydrogène (15 à 21), un noyau d'hydrogène H^+, c'est-à-dire un proton, doit servir de pont de liaison entre deux groupements fonctionnels de deux molécules différentes comme d'ailleurs d'une même molécule (cas de la « Chélation »). Ce proton s'affronterait à deux doublets électroniques appartenant l'un à la fonction cétone (oxygène), l'autre à l'atome d'oxygène auquel était fixé au préalable cet atome d'hydrogène dans le cas d'un (OH), par exemple. « L'ion H^+, constitué par un simple proton sans enveloppe électronique, semble pouvoir être capté par le système électronique d'un ou de plusieurs atomes. » (20), (21). En appliquant ces hypothèses aux combinaisons moléculaires que nous avons étudiées, on attribue donc tout naturellement le rôle fondamental à l'atome d'hydrogène des hydroxyles.

Ceci conduit tout naturellement à une généralisation qui a déjà été proposée par Pfeiffer (6), (15). Non seulement l'atome d'hydrogène peut être pris à autre chose qu'un hydroxyle pourvu qu'il puisse s'ioniser, comme dans le cas de l'acide chlorhydrique, mais encore un *atome métallique* ionisable peut jouer le même rôle que l'atome d'hydrogène.

C'est ce qui a lieu avec la combinaison :

Acétone (3) Phénate de sodium (2)

indiquée par Moll van Charante (24).

Le rôle de l'atome métallique, ou plutôt de l'ion métallique, semble très général, et conduit au cas des complexes de Werner. Soit, en effet, une association entre le sel A-Me d'une part et l'antipyrine d'autre part :

$$(Ant)_n \ldots Me \ldots A,$$

en solution une ionisation électrolytique se produit, et peut conduire à la formation des ions suivants :

$$(Ant_n \ldots Me)^+ \quad (A)^+$$

Le cation est un cation complexe de Werner, formé par ionisation partielle du pont que réalisait auparavant l'ion métallique. On peut donc dénommer ce pont, d'une manière au moins provisoire et très générale, par le terme de « *Pont ionique* »

Ces ions complexes sont connus dans le cas des combinaisons de l'antipyrine dans un très grand nombre de cas. Une étude récente en a été faite par Souchay (4). Nous en avons préparé un, parmi ceux qui cristallisent aisément en cristaux incolores et transparents, dans le but d'en obtenir le spectre Raman :

$$[Zn\ (Ant)_2]^{++} \quad (NO_3)_2^{--}$$

Nous l'avons préparé par la méthode indiquée par Souchay; cristallisation d'une solution aqueuse contenant les constituants en proportions convenables. Il se présente en cristaux de 2 à 3 mm faciles à étudier.

Dans le spectre de ces cristaux, tableau II, on éliminera d'abord la raie :

1073 (3)

attribuable à l'ion (NO_3). Les autres raies sont toutes fournies par l'antipyrine engagée dans le complexe. Nous retiendrons les raies de la rédion 1600-1700 cm-1 qui proviennent de la fonction cétonique :

1543 (2) 1550 (7) 1611 (8) 1653 (4)

Ces fréquences ne peuvent être attribuées encore qu'à cette fonction déformée, ce qui est conforme aux conclusions déjà exposées.

Nous sommes donc maintenant admis à généraliser la notion de « *pont d'hydrogène* », jusqu'à celle de « *pont ionique* » et amenés à déterminer la capacité de fixation d'une fonction cétonique vis-à-vis des atomes d'hydrogène, ou des valences de coordination de Werner. Le tableau IV rend compte de cette analyse dans un certain nombre de cas connus d'une manière certaine. Il semble avec ces données qu'une telle fonction cétonique puisse fixer un ou deux ions H^+, ou encore une ou deux valences de coordination.

Il y aurait lieu d'étudier systématiquement le nombre des composantes nouvelles de la vibration du groupe C = O, et leur état de polarisation en fonction du nombre de ponts d'hydrogène fixés sur une même fonction cétonique. Les modes de vibrations doivent être différents dans les deux cas et présenter des caractères constants dans chaque série.

La connaissance des spectres infra-rouge des mêmes substances dans la même région de fréquences, permettra par comparaison avec les résultats de la spectrographie Raman d'analyser avec assez de détails la structure mécanique de cette liaison, et de vérifier en particulier si la double liaison carbone-oxygène du carbonyle existe toujours après la liaison. Cette hypothèse est déjà vraisemblable étant donné que la raie cétonique est remplacée par un des raies nouvelles de fréquences très voisines, la multiplicité de celles-ci ne provenant que de l'apparition de modes de vibration nouveaux du fait du couplage avec l'ion H^+.

V. — *Conclusions.*

L'antipyrine, qui possède une fonction cétone, est capable de donner des associations moléculaires avec des molécules portant des hydrogènes ionisables. La liaison intermoléculaire semble être une liaison par « *pont d'hydrogène* » classique.

Alors que dans les premières études faites sur ce genre de liaison, les renseignements étaient obtenus par spectrographie d'absorption infra-rouge, prouvant directement le rôle des atomes d'hydrogène appartenant par exemple à des hydroxyles, nous avons, avec l'aide des spectres Raman de poudres cristallines, montré quelle était la partie de la molécule d'antipyrine qui s'associait à l'ion hydrogène : à savoir la *fonction cétonique.*

Nous avons montré que la notion de pont d'hydrogène pouvait être généralisée à ce même point de vue, comme l'avait proposé Pfeiffer, jusqu'à celle de « *pont ionique* », lui-même plus ou moins ionisable en solution.

Les modifications de structure des deux fonctions qui entrent en jeu dans une telle liaison sont très différentes de celles qui sont habituellement envisagées en chimie, ouvertures de doubles liaisons..., etc. Elles pourront être abordées par l'étude des vibrations possibles de ces édifices, ce qui peut être effectué par une étude comparée des spectres Raman et des spectres infra-rouge dans des séries homologues, et par une étude des coefficients de dépolarisation des raies Raman.

Tableau I.

Associations moléculaires de l'antipyrine.

Principales combinaisons identifiées par analyse thermique :

Antipyrine	1	— 1	phénol
—	2	— 1	pyrocatéchine (O)
—	1	— 1	—
—	1	— 2	—
—	1	— 1	résorcine (M)
—	2	— 1	hydroquinone (P)
—	2	— 3	—
—	1	— 1	acide acétique
—	1	— 1	acide monochloracétique
—	1	— 1	acide trichloracétique
—	1	— 1	acide salicylique
—	2	— 1	acide phtalique
—	1	— 1	hydrate de chloral
—	1	— 2	—
—	1	— 1	acide chlorhydrique

N. B. — Les chiffres désignent des nombres de molécules.

Ions complexes dans lesquels entre l'antipyrine.

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{Mn}\end{matrix}\begin{matrix}(\mathrm{Ant})_2\\(\mathrm{H_2O})_2\end{matrix}\right]^{++}(\mathrm{NO_3})_4;\ [\mathrm{Zn\,(Ant)_2}]^{++}(\mathrm{NO_3})_2;\ [\mathrm{Co\,(Ant)_6}]^{++}(\mathrm{ClO_3})_2^{--}$$

Tableau II.

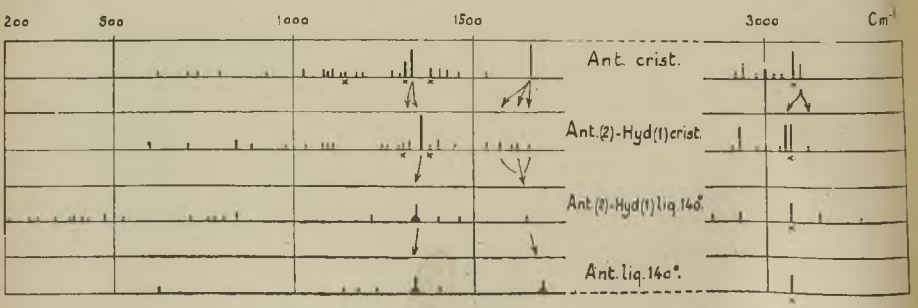
Spectres Raman des associations moléculaires de l'antipyrine.

A. — *Spectre des combinaisons solides.*

Les *fréquences* sont données en cm-1 par le premier nombre.
L'*intensité* cotée de 0 à 10, est fournie par le deuxième nombre.
L'*excitation* est précisée dans chaque cas.
Les raies du radical phényl sont en italique.

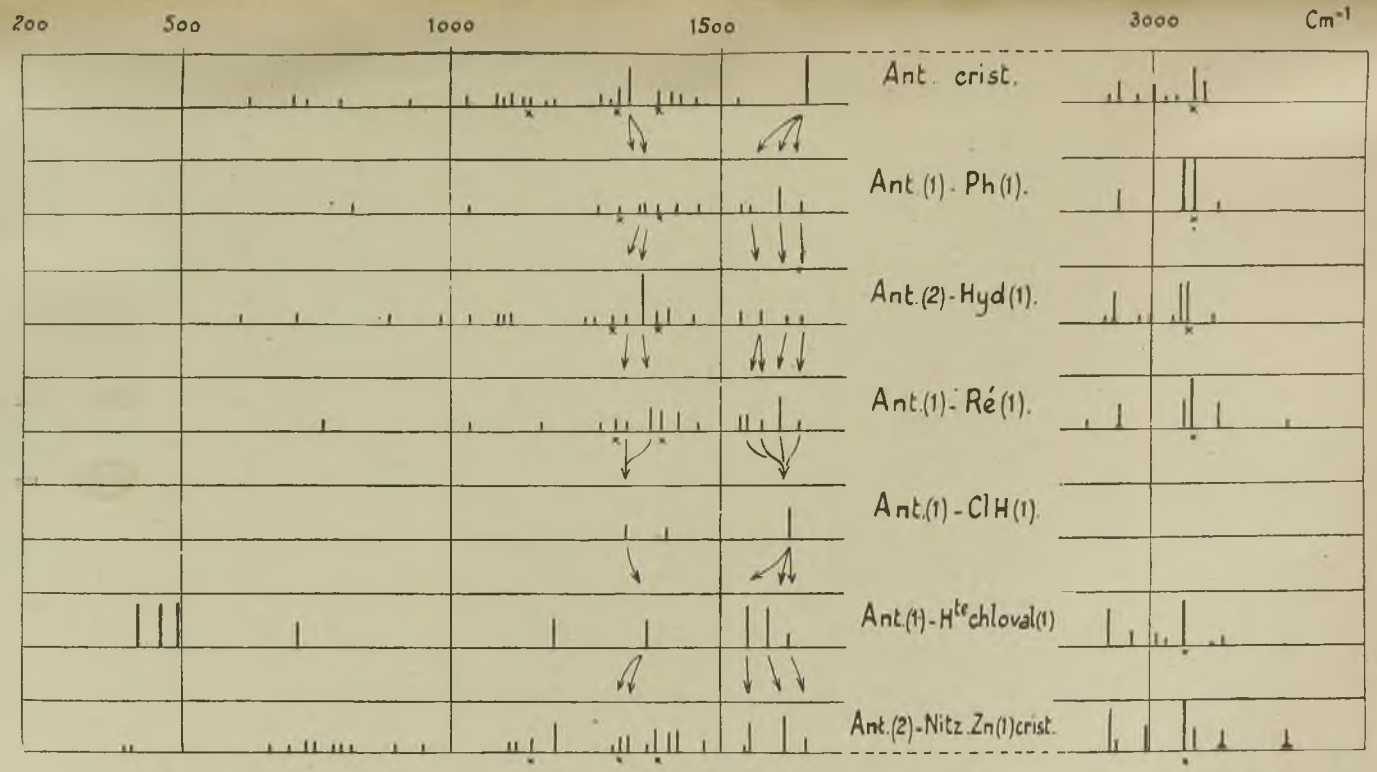
Antipyrine (2)-*hydroquinone* (1) (F. 127°).

589 (e) (2) ; 603 (e) (2); *617 (e) (2)* ; 710 (e–k) (1); *732 (e–k) (1)* ; *841 (e–k) (3)* ; *858 (e–k) (3)* ; 880 (e) (1); 980 (e–k) (1); *987 (e–k) (4)* ; *1008 (e–k) (4)* ; *1033 (e–k) (1)* ; *1062 (e–k) (3)* ; 1083 (e–k) (3); 1091 (e–k) (2); 1109 (e–k) (2); *1162 (e–k) (3)* ; *1180 (e–k) (3)* ; *1226 (e–k) (2)* ; 1244 (e–k) (1); 1260 (e–k) (1); *1278 (k) (1)* ; 1298 (e–k) (2); 1321 (e–k) (2); 1351 (e–k) (10); 1380 (e–k) (2); 1398 (e–k) (3); 1458 (e–k) (2); *1493 (e–k) (2)* ; 1537 (k) (2); 1571 (e–k) (2); *1587 (e–k) (4)* ; *1595 (e–k) (8)* ; 1620 (e–k) (2); 1650 (k) (1); 2912 (k) (1); 2928 (k) (6) L; 2975 (k) (1); 2996 (k) (1); 3038 (k) (1); 3052 (k) (7); 3068 (k) (8); 3113 (k) (2).



Spectres Raman des combinaisons de l'Antipyrine et de l'Hydroquinone.

Les raies de -C_6H_5 sont supprimées. Celles du noyau Pyrazolique soulignées x.



Spectres Raman de différentes combinaisons de l'Antipyrine.

Les raies de $-C_6H_5$ sont supprimées. – Celles du noyau Pyrazolique soulignées ×

Antipyrine (1)-Phénol (1).

609 (e) (1); *646 (e) (1)*; *722 (e) (2)*; 816 (e) (2); *864 (e) (1)*; *997 (e-k) (8)*; 1031 (e) (2); *1165 ± 10 (e) (3)*; *1242 (e-k) (1)*; 1277 (e) (1); 1310 (e) (1); 1349 (e-k) (2); 1361 (e-k) (2); 1382 (e-k) (1); 1415 (k) (2); 1456 (k) (2); *1494 (e-k) (2)*; 1538 (k) (2); 1553 (e-k) (1); *1589 (e-k) (8)*; 1602 (e-k) (5); 1646 (k) (3); 2898 (k) (2); 2934 (k) (3); 3054 (k) (10) **L**; 3071 (k) (10) **L**; 3123 (k) (2);

Antipyrine (1)-Résorcine (1).

729 (e) (2); 755 (e-k) (2); 956 (k) (1); *1002 (e-k) (10)*; 1031 (e) (2); *1067 (e) (2)*; 1164 (e-k) (2); *1172 (e-k) (3) L*; *1241 (e-k) (4)*; 1276 (e-k) (2); 1303 (e-k) (3); 1324 (e-k) (2); 1367 (e-k) (5); 1389 (e-k) (4); 1417 (e-k) (4); 1469 (e) (1); *1498 (e-k) (2)*; 1535 (k) (3); 1549 (e-k) (4); 1574 (k) (2); *1590 (e-k) (5)*; 1608 (e-k) (7); 1646 (k) (2); 2879 (k) (2); 2940 (k) (5) **L**; 3066 (k) (6) **L**; 3075 (k) (10); 3129 (k) (5); 3259 (k) (2) **L**.

Antipyrine (1)-Acide chlorhydrique (1).

1000 (e) (6); *1172 (e) (1)*; 1325 (e) (3) **L**; 1398 (e) (3); *1505 (e) (3)* **L** ± 10; *1601 (e) (10)*; 1627 (e) (6).

Antipyrine (2)-Nitrate de zinc (1).

186 (e) (3); 395 (e) (1); 409 (e) (1); *650 (e) (2)*; 665 (k) (1); 698 (e) (1); 725 (e) (3); *736 (k) (1)*; 749 (e) (2) **L**; 782 (k) (1) **L**; 795 (e) (1); 815 (e) (1); *830 (e) (1)*; *868 (k) (1)*; 891 (e) (1); 947 (e-k) (1); *994 (e-k) (9)*; *1020 (e-k) (7)*; *1059 (e) (3)*; 1073 (k) (3) (ion n° 3); 1103 (e-k) (3); 1116 (e) (2); 1144 (e-k) (3); *1167 (k) (2)*; *1175 (e-k) (3)*; 1196 (k) (5); *1243 (e-k) (7)*; 1297 (k) (1); 1310 (e-k) (4); 1326 (e-k) (4); 1361 (k) (1); 1375 (e-k) (5); 1401 (e-k) (4); 1415 (e-k) (5); 1462 (e-k) (3); *1494 (e-k) (6)*; 1543 (e-k) (2); 1550 (k) (7); *1596 (e-k) 10 L*; 1611 (k) (8); 1653 (k) (4); 2930 (k) (10); 2937 (k) (3); 2993 (k) (5); 3071 (k) (10); 3089 (k) (6); 3140 ± (K) (4); 3264 ± 5 (k) (3).

B. — *Spectres des combinaisons liquides.*

Mêmes notations.

Antipyrine (1)-Phénol (1).

532 (e-k) (2); *582 (e-k) (2)*; *606 (e) (2)*; 616 (e-k) (4) **L**; *640 (e) (2)*; *721 (e) (4)*; 731 (e-k) (2); 815 (e-k) L (4); *860 (k) (3)*; 1002 (e-k) (10); 1025 (e) (3); *1046 (k) (1)*; 1155 (k) (2); *1170 (e-k) (2) L*; *1224 (e-k) (1)*; 1271 (e) (1); 1334 (k) (3); 1349 (e-k) (3) **L**; 1456 (e) (1); 1578 (e) (1); *1594 (e-k) (10)*; 2825 (k) (3); 2940 (k) (5) **L**; 3060 (10) (k) **L** ± 10.

Antipyrine (2)-Hydroquinone (1).

208 (e) (1); 265 (e) (1); 284 (e) (1); 335 (e) (1); 372 (e) (1); 387 (k) (2); 408 (e-k) (1); 427 (e) (1); 472 (e-k) (2); 525 (k) (1); *584 (e-k) (3)*; *611 (e-k) (2)*; *642 (e-k) (3)*; 710 (e-k) (2); *725 ± 10 (e-k) (2)*; 758 (e) (1); 776 (e-k) (1); 800 (e-k) (1); 834 (e-k) (3); *856 (e-k) (7)*; *984 (e-k) (5)*; *1003 (e-k) (8)*; *1159 (e-k) (3)*; *1171 ± 5 (e-k) (3)*; 1213 (k) (2); *1229 (e-k) (2)*; *1265 (e-k) (2)*; 1338 (e-k) (4) **L** ± 15; 1397 (e) (0,5); 1455 (e) (1); *1499 (e) (2)*; *1578 (e) (1)*; *1593 (e-k) (10)*; 1643 (e-k) (1); 2849 (k) (3); 2926 (k) (3); 3066 (k) (3); 3146 (k) (5); 3252 (k) (1).

Remarque. — Pour les spectres moyens des radicaux C_6H_5', CH_3' et du noyau pyrazolique, se reporter à la note précédente, sur la structure de l'antipyrine.

(1) Paulin, Thèse doct. pharm., Paris, 1925. — (2) Tchelinzeff et Kuznezoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1939, **6**, 256. — (3) Kremann et Haas, *Monatsheft f. Ch.*, 1919, **40**, 155. — (4) Souchay, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, **7**, 797-894. — (5) Hrynakowski et Adamanis, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 1815. — (6) Pfeiffer, *Liebigs Ann. Ch.*, 1910, **376**, 285; *Liebigs Ann. Ch.*, 1911, **383**, 92; *Ber. Deut. Ch. G.*, 1914, **47**, 1584. — (7) F. J. Taboury et Gray, *Bull. Soc. Chim.* En publication. — (8) Ananthakrishnan, *Curr. Sci.*, 1930, **5**, 131-132. — (9) Canals et Peyrot, Xe Congrès Int. Chim. Rome, 1938. — (10) F. J. Taboury, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, **5**, 1394-1399; *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**. 205-219). — (11) F. J. Taboury et Boureau, *Bull. Soc. Chim.* En publication. — (12) F. J. Taboury, *C. R.*, 19.., **19**, 764. — (13) Gray, *Bull. Soc. Chim.* En publication. — 1(4) Michaelis, *Liebigs Ann. Ch.*, 1902, **320**, 1. — (15) Von Herbert Hoyer, *Zeit. f. Elektroch.*, n° 2, 1942, **49**, 97. — (16) Morgan et Drews, *J. Chem. Soc.*, 1920, **117**, 1457. — (17) Freymann et Freymann, *J. phys. et rad.*, 1936, **7**, 476-506. — (18) Freymann, *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 944-950; *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 978. — (19) Sidgwick, Théorie électronique de la valence, Oxford, 1927. — (20) Lowry, *Bull. Soc. Chim.*, 1924. **35**. 822. — (21) Hilbert, Wulff, Hendricks et Liddel, *Nature*, Londres, 1935, **135**. 147. — (22) Badges et Bauer, *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 369-370. — (23) Barnes, Bonner et Condon, *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 772-778. — (24) Moll Van Charante, *Chem. Zentralblatt*, 1907, **2**, 48; *Rec. Trav. Ch. Pays-Bas*, t. **27**, p. 63.

N° 78. — Étude comparée des spectres Raman des différents complexes d'addition de l'antipyrine et de l'hydroquinone; par M. E. GRAY (17.10.44.)

L'antipyrine donne avec l'hydroquinone deux combinaisons d'addition par « liaison d'hydrogène ». L'une ant. (2)-hyd. (1) peut exister sous deux formes cristallines différentes; la comparaison des spectres Raman de ces deux formes montre que leur structure moléculaire interne est identique. L'autre ant. (2)-hyd. (3) donne un spectre particulier qui témoigne d'une structure moléculaire différente de celle de l'ant. (2)-hyd. (1).

Dans l'un et l'autre cas la fonction cétonique de l'antipyrine entre en jeu d'une manière analogue, mais avec un coefficient de saturation différent vis-à-vis des ponts d'hydrogène.

Dans l'étude que nous avons faite des combinaisons d'addition fournies par le système antipyrine-hydroquinone (1) nous avons confirmé l'existence de deux combinaisons possibles, déjà trouvées par analyse thermique (2); pour l'une la composition correspond à l'union de deux molécules d'antipyrine à une molécule d'hydroquinone et pour l'autre à l'union de deux molécules d'antipyrine à trois molécules d'hydroquinone. Nous les avons respectivement représentées par les formules schématiques Ant. (2)-Hyd. (1) et Ant. (2)-Hyd. (3).

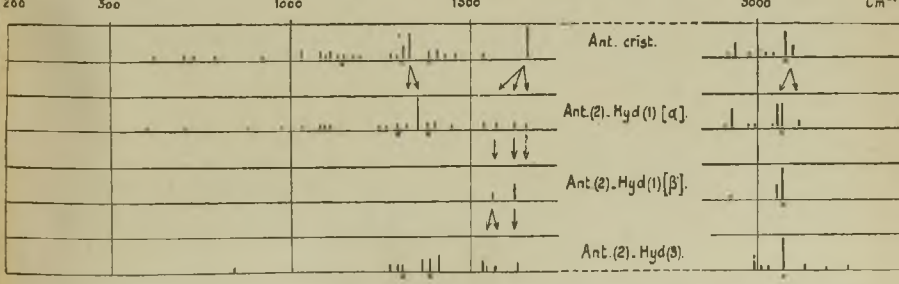
I. — *Combinaison ant. 2-hyd. 1.*

Nous avons préparé cette combinaison soit par fusion d'un mélange des constituants en proportion convenable, soit par cristallisation de leur solution alcoolique. L'étude aux rayons X de la combinaison ainsi obtenue nous a montré que suivant le procédé de préparation (cristallisation après fusion ou cristallisation à partir de la solution alcoolique) on obtient des formes cristallines différentes (1). Pour différencier ces deux variétés nous avons désigné par ant. (2)-hyd. (1) (α) celle obtenue par cristallisation à partir de la solution alcoolique et par ant. (2)-hyd. (1) (β) celle obtenue par fusion des constituants.

Bien que les cristaux de la forme β, en raison de leur mode d'obtention, soient légèrement colorés en jaune, nous avons essayé de comparer la structure de ces deux variétés cristallines d'une même combinaison par l'étude de leur spectre Raman, en appliquant à ces solides la méthode des filtres complémentaires (3).

Le spectre de la forme (α), indiqué par MM. F. J. Taboury et Boureau (4), est relativement très complet et l'identification des raies caractéristiques a été faite par ces auteurs.

Dans le spectre de la forme (β), beaucoup moins complet par suite de la coloration jaune des cristaux et dont les fréquences sont indiquées dans le tableau annexe, les raies 1564 (5) et 1623 (8) sont attribuables à la fonction cétonique de l'antipyrine en état de couplage avec un pont d'hydrogène, alors que la fréquence 1590 est caractéristique du groupement phényl. La comparaison des deux spectres montre que les raies de la forme (β), moins nombreuses comme il vient d'être dit, se retrouvent parmi celles de la forme (α), aux erreurs de pointage près. Ceci permet de conclure que *malgré une forme cristalline différente, seul l'arrangement des molécules dans l'édifice cristallin n'est pas le même, alors que la structure interne de la molécule est identique dans les deux formes.*



Spectres Raman des combinaisons de l'Antipyrine et de l'Hydroquinone (Cristallisées).

Les raies de C_6H_5 sont supprimées. Celles du noyau Pyrazolique soulignées ×.

II. — *Combinaison ant. 2-hyd. 3.*

Cette seconde combinaison a tout d'abord été préparée par fusion des constituants en proportion convenable, ce qui nous a permis d'en obtenir le diagramme de rayons X. Mais les cristaux ainsi obtenus, colorés en jaune, ne permettaient pas d'en prendre le spectre Raman; c'est pourquoi nous en avons essayé la préparation par cristallisation d'une solution alcoolique des constituants, les diagrammes de rayons X permettant le contrôle des substances obtenues. Nous avons ainsi trouvé (1) que pour obtenir la combinaison désirée et non la précédente il était nécessaire de mettre un assez gros excès d'hydroquinone par rapport à la quantité calculée. Nous avons alors obtenu des cristaux parfaitement transparents qui nous ont permis d'obtenir un spectre Raman relativement complet, reproduit dans le tableau annexe.

Les raies 855 (7), 1003 (6), 1241 (3), 1273 (3), 1491 (3), 1598 (10), 3029 (2) sont attribuables au groupement phényl; celles 1568 (1) et 1630 (3) sont caractéristiques du groupement cétonique de l'antipyrine couplée avec un pont d'hydrogène; les fréquences 2944 (5) et 3015 (2) sont attribuables au radical méthyl; la raie 3071 (10) est caractéristique d'un atome d'hydrogène pyrazolique.

Dans son ensemble ce spectre est nettement différent des précédents. Cela nous permet de conclure que *dans cette combinaison la structure interne de la molécule est nettement différente de celle de l'autre combinaison; mais dans l'un et l'autre cas la liaison est du même type.*

Conclusion. — En résumé l'antipyrine donne avec l'hydroquinone deux combinaisons d'addition par liaison d'hydrogène : l'une ant. (2)-hyd. (1) qui peut exister sous deux formes cristallines différentes mais à structure moléculaire interne identique; l'autre ant 2-hyd. 3 à structure moléculaire particulière et totalement différente de l'autre combinaison.

Dans les deux cas la fonction cétonique de l'antipyrine entre en jeu avec un coefficient de saturation différent.

TABLEAU

Les *fréquences* sont données en cm^{-1} par le premier nombre.
L'intensité, cotée de 0 à 10, est fournie par le deuxième nombre.
L'excitation est précisée dans chaque cas.
Les raies du radical phényle sont en italique.

Antipyrine en poudre :

589 (e–k) (3); 611 (e–k) (1); 621 (e) (1); *640 (e–k)* (1); 704 (e) (1); *730 (e–k) (1);* 740 (e–k) (2); 793 (e) (1); *854 (e–k) (3);* 923 (e) (1); *991 (e–k) (2); 1009 (e–k) (5);* 1029 (e–k) (2); *1058 (e–k) (3);* 1085 (e–k) (2); 1092 (e) (1); 1106 (e–k) (2); 1128 (e) (1); 1143 (e–k) (1); *1158 (e–k) (1); 1176 (e) (1);* 1192 (e–k) (1); *1235 (e–k) (3); 1272 (e–k) (2);* 1296 (e) (1); 1310 (e–k) (4); 1328 (e–k) (8); 1382 (e–k) (3); 1404 (e–k) (3); 1423 (e–k) (2); 1452 (e–k) (1); *1493 (e–k) (1);* 1531 (e–k) (1); *1581 (e–k) (1); 1593 (e–k) (10);* 1658 (e–k) (10); 2915 (k) (2); 2934 (k) (4); 2971 (k) (1); 3001 (k) (3); *3023 (k) (1); 3043 (k) (1);* 3078 (k) (7); 3095 (k) (4).

Ant. 2-hyd. 1.α.

589 (e) (2); 603 (e) (2); 617 (e) (2); 710 (e–k) (1); 732 (e–k) (1); 841 (e–k) (3); 858 (e–k) (3); 880 (e) (1); 980 (e–k) (1); *987 (e–k) (4); 1008 (e–k) (4); 1033 (e–k) (1); 1062 (e–k) (3);* 1083 (e–k) (2); 1091 (e–k) (2); 1109 (e–k) (2); *1162 (e–k) (3); 1180 (e–k) (3); 1226 (e–k) (2);* 1244 (e–k) (1); 1260 (e–k) (1); *1278 (k) (1);* 1298 (e–k) (2); 1321 (e–k) (2); 1351 (e–k) (10); 1380 (e–k) (2); 1398 (e–k) (3); 1458 (e–k) (2); *1493 (e–k) (2);* 1537 (k) (2); 1571 (e–k) (2); *1587 (e–k) (4); 1595 (e–k) (8);* 1620 (e–k) (2); 1650 (e–k) (1); 2912 (e–k) (1); 2928 (e–k) (6); 2975 (e–k) (1); 2996 (e–k) (1); 3038 (e–k) (1); 3052 (e–k) (7 ; 3068 (e–k) (8); 3113 (e–k) (2).

Ant. 2-Hyd. 1.β.

1564 (e) (5); *1590 (e) (8);* 1623 (e) (8); 2927 (e) (2); 3054 (e) (6); 3063 (e) (10).

Ant. 2-Hyd. 3.

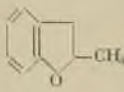
841 (e) (1); *855 (e) (7); 1003 (e) (6); 1241 (e–k) (3); 1273 (e–k) (3);* 1300 (e) (3); 1310 (e) (3); 1367 (e–k) (4); 1388 (e–k) (4); 1411 (e–k) (5); *1491 (e) (3);* 1538 (e–k) (4); 1546 (e–k) (3); 1568 (e–k) (1); *1598 (e–k) (10);* 1630 (e) (3); 2944 (e–k) (5); 3015 (e–k) (2); *3029 (e–k) (2);* 3071 (e–k) (10); 3133 (k) (3); 3194 (k) (1); 3252 (k) (2).

(1) F. J. TABOURY et E. GRAY, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, en cours de publication. — (2) PAULIN, Thèse Pharmacie, Paris, 1925. — (3) ANANTHAKRISHNAN, *Curr. Sci.*, 1930, 5. 131-132. — (4) F. J. TABOURY et BOUREAU, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, en cours de publication.

(Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de Chimie Physique.)

N° 79. — Recherches sur les coumarans. I. Propriétés des dérivés α-halogénométhylés; par H. NORMANT (26.10.44.)

Les halogénométhyl-2 coumarans ont été étudiés aux points de vue :



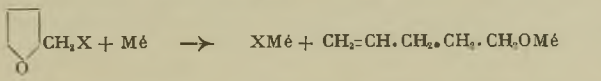
a) De la stabilité du noyau hétérocyclique qui est rompu, par l'action de Mg ou Na, avec formation d'*o*-allylphénol;
b) De la mobilité de X qui se révèle faible et fait que ces halogénures se prêtent assez mal aux réactions classiques de condensation, on a préparé toutefois l'hydroxyméthyl-2 coumarane;
c) De la possibilité de passage aux dérivés α du benzofuran dont quelques-uns sont décrits.

A. — *Stabilité du noyau hétérocyclique.*

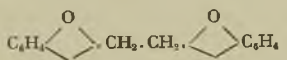
On sait que les éthers oxydes β halogénés ne réagissent pas normalement sur Mg : ils sont scindés en majeure partie en alcools et éthylène (2) :

$$R.O.CH_2-CH_2X + Mg \longrightarrow ROMgX + CH_2=CH_2$$

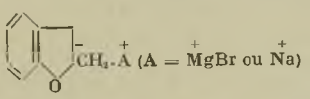
accompagnés des produits de duplication.
L'existence de la combinaison magnésienne a cependant été signalée pour le bromure de tétrahydrofurfuryle et son hydrolyse fournit le tétrahydrosylvane (3). Mais cette combinaison paraît être très instable par suite de la tendance que présente l'hétérocycle à l'ouverture et Robinson (4) n'a pu obtenir que le pentène-4 ol-1. D'ailleurs, l'élévation de la température dans le cas de Mg et surtout l'action des métaux alcalins est si nette qu'elle constitue un excellent mode de préparation de cet alcool γ-éthylénique (5*a*, 5*b*) :



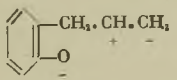
Le bromométhyl-2 coumaran, par contre, traité par Mg en présence d'éther anhydre, n'a donné à Maderni (6) ni le produit normal : le méthylcoumaran, ni l'*o*-allylphénol résultant de la rupture du noyau pentagonal, mais le composé de duplication : le dicoumaranyl-éthane :



Or, si l'on considère avec Paul (5*a*) l'ionisation des produits primaires de l'action du Mg (ou de Na) sur un époxyde de ce type :



on voit que cette ionisation est en résonance avec celle que tend à induire la rupture du pont oxydique :



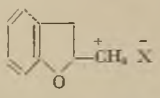
Il semblerait donc que A puisse se fixer aisément sur l'atome d'oxygène, dont la polarité négative est ici marquée, pour donner la forme activée de l'*o*-allylphénol :

Si le produit de duplication se forme dans certaines conditions opératoires, il est à penser qu'une élévation de température ou mieux l'action de Na doit favoriser la production de phénol *o*-substitué.

Les résultats obtenus avec le chlorométhyl-2 coumaran confirment nettement ces prévisions. Par action de Mg ou de Na on n'observe pas de réaction de Wurtz. On obtient respectivement 60 0/0 et 63 0/0 d'*o*-allylphénol, rendements qui seraient certainement améliorés par une étude systématique de l'opération.

B. — *Mobilité de X.*

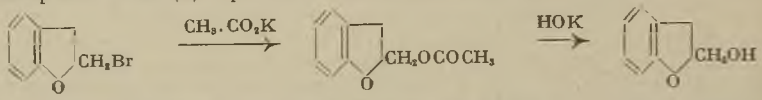
L'ionisation



contrariée par la polarité négative de l'oxygène, fait que le départ de X n'est pas aisé. En fait l'action de CNNa ou CNK, tentée dans diverses conditions (6 et 7), ne permet pas de passer au nitrile, cependant que le malonate d'éthyle monosodé fournit, d'une façon assez satisfaisante, l'acide coumaran-propionique (7).

A 180°, le bromure n'est que partiellement transformé en acétate par $CH_3.CO_2Ag$. L'alcool qui en dérive, non isolé par suite du rendement trop faible, donne un phényluréthane fondant à 115°.

La même condensation, effectuée avec CH_3COOK, en présence de INa selon la technique de Wohl (8) a permis d'isoler l'hydroxyméthyl-2 coumaran.



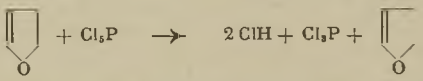
Cet alcool engendre deux phényluréthanes répondant à la même composition et fondant respectivement à 115° et à 71°-72°, il s'agit vraisemblablement de deux variétés cristallines du même composé.

Enfin le chlorométhyl-2 coumaran réagit difficilement sur le phénate de potassium et sur la phtalimide potassée sans donner les produits attendus.

Tous ces faits traduisent, pour ces époxydes, une faible réactivité de l'atome d'halogène situé en position α par rapport à l'oxygène et rapprochent ces halogénures de ceux du méthyltétrahydrofuran (9*a*).

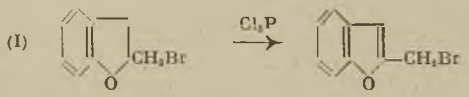
C. — *Passage aux dérivés du benzofurane.*

Henninger (10), en traitant le dihydrofuran par Cl_5P, a obtenu le furan,



tandis que Paul (9*b*), appliquant cette réaction au bromure de tétrahydrofurfuryle, n'a pu arriver au bromométhylfuran.

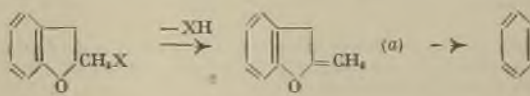
Il était intéressant de tenter la transformation :



car les dérivés du méthyl-benzofuran sont encore peu connus et la mobilité probable de l'atome de Br de (II) ferait de ce composé un précieux agent de synthèse.

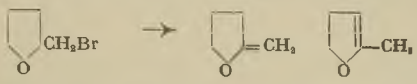
Si l'instabilité bien connue des halogénures de furfuryle en rendait l'isolement assez aléatoire, il était possible par contre de l'utiliser en solution éthérée. En fait, le traitement par C_2H_5ONa ne nous a donné aucun produit défini. La réaction d'Henninger se complique de la rupture du noyau coumaranique car il se forme des composés phénoliques.

La formation du méthyl-benzofuran réussit bien, au contraire, quand on fait réagir les halogénures de méthyl-coumarane sur HOK alcoolique. En effet, si l'enlèvement de l'hydracide conduit peut-être d'abord, au méthylène-coumaran (*a*), ce dernier par conjugaison des doubles liaisons prend la forme stable (*b*) :

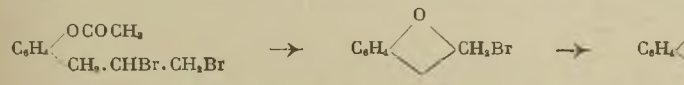


L'élimination de XH est même si aisée qu'on retrouve la méthyl-coumarone dans toute réaction effectuée en milieu alcalin ($CNNa$, $NaCH(COOC_2H_5)_2$; C_6H_5OK).

En cela, ces halogénures se comportent différemment des halogénures de tétrahydrofurfuryle qui, traités par HOK en poudre ou NH_2Na, donnent, avec un rendement médiocre d'ailleurs, le composé méthylénique, lequel ne pourrait prendre la structure plus stable dihydrofuranique qu'en milieu acide (3).

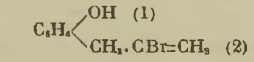


Le méthyl-benzofuran a été préparé par Adams et Rindfusz (11) en traitant le dibromure de l'acétate de l'*o*-allylphénol par un excès de HOK alcoolique ou de C_6H_5ONa. Ces savants lui attribuent, d'ailleurs, la structure (*a*) :



à laquelle, Claisen (12) préfère la constitution (*b*). Le chimiste allemand, en effet, fait remarquer :

1° Que le phénol :

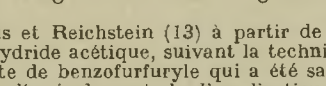


se cyclise en (*b*) et non en (*a*);

2° Que si le composé (*a*) se forme en premier lieu, il doit subir, en milieu alcalin, l'isomérisation classique allylique-propénylique.

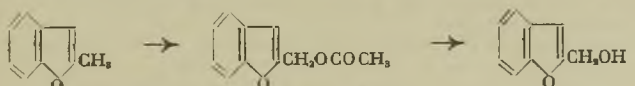
Nous avons confirmé cette façon de voir par oxydation à l'anhydride sélénieux. On sait que ce réactif permet d'oxyder un groupement CH_3 placé en α par rapport à une double liaison, sans attaquer cette dernière et en donnant, suivant la nature du solvant soit un aldéhyde, soit un alcool.

a) En milieu alcoolique nous avons effectivement obtenu le benzo-furfural :



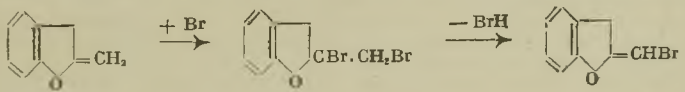
déjà préparé par Tadeus et Reichstein (13) à partir de l'acide coumarilique;

b) En présence d'anhydride acétique, suivant la technique de Guillemonat (14), nous avons isolé l'acétate de benzofurfuryle qui a été saponifié en benzofurfuryl-carbinol. Ce dernier résulte également de l'application au benzo-furfural de la réaction de Cannizzaro (13) :

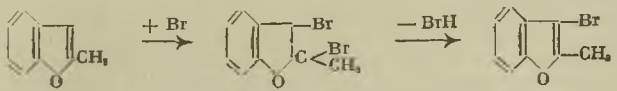


On pourrait évidemment passer de cet alcool à son bromure, dont il a été question plus haut, mais le rendement de l'oxydation n'est pas bien satisfaisant.

Par addition de brome au prétendu méthylène-coumaran, Adams et Rindfusz obtiennent un dérivé monohalogéné par la suite des réactions ainsi formulées :



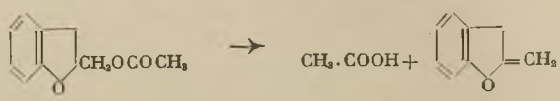
et qu'il y a donc lieu d'écrire :



Cette instabilité des éthers oxydes α-β halogénés a été signalée bien souvent (15). Il est curieux cependant de noter que, si le départ de l'atome de Br situé en α de

la liaison oxydique paraît être générale (sous l'action de la chaleur), dans la distillation de la dibromocoumarone elle-même, c'est au contraire cet atome qui subsiste d'après Stoermer (16).

Une méthode qui, *a priori*, pouvait conduire au méthylène-coumarane est celle de Wibaut et van Pelt (17). Elle consiste dans la pyrogénation des acétates d'alcools primaires avec formation de carbures éthyléniques sans migration des liaisons doubles. Elle a été appliquée à l'acétate de méthyl-coumaran :



Nous avons bien isolé, des produits complexes de la réaction, une petite fraction présentant des constantes très voisines de celles du méthyl-benzofuran, mais trop faible pour en fixer avec quelque certitude la constitution.

Partie expérimentale.

Bromométhyl-2-coumaran. — Il a été préparé suivant la technique que nous avons fait connaître (7). Le rendement définitif est voisin de 75 0/0.

Chlorométhyl-2-coumaran. — Ce corps s'obtient par un traitement analogue, après chloruration dans Cl_4C de l'acétate de l'*o*-allylphénol. Le rendement final est de l'ordre de 50 0/0. Il constitue encore un sous-produit de l'addition de ClOH à ce même composé allylique (1).

C'est un liquide incolore, d'odeur assez agréable, moins forte que celle du bromure, bouillant à 118°-119° sous 11 mm.

Ses constantes sont :

$D_{16}^{7,5} = 1,2196$ $n_D^{7,5} = 1,56204$ R.M. obs. 44,80 Calc. 44,47

Ce chlorure a été obtenu, avec un mauvais rendement, par Hurd et Webb (18) dans l'action du di-chloro-1.3 propène sur le phénate de sodium en milieu benzénique et cyclisation du phénol obtenu. Ces savants donnent :

$Eb_{28} = 145°\text{-}155°$ $n_D^{24} = 1,5615$

Action de Na sur le chlorométhyl-2-coumaran. — Sur 5 g de Na, pulvérisé dans du toluène anhydre, on fait tomber peu à peu 17 g (0,1 mol) de chlorure. La réaction est vive et peut porter le solvant à l'ébullition, tandis qu'il se développe une coloration d'un violet foncé. On chauffe à reflux 2 à 3 h pour désagréger Na restant. Après refroidissement, on ajoute avec précaution un peu d'eau.

La couche supérieure, séchée sur Cl_2Ca et distillée, fournit vers 95° sous 14 mm : 1,5 g de liquide non étudié, sans doute la méthyl-coumarone.

La couche alcaline est acidifiée à ClH et l'huile qui précipite extraite à l'éther. On sèche sur SO_4Na_2 et distille.

On recueille à 104°-106° sous 10,5 mm : 8,5 g d'un liquide à odeur phénolique qui donne avec une solution étendue de Cl_3Fe une teinte bleu ardoise.

Le phényluréthane, préparé comme à l'ordinaire et recristallisé dans un mélange benzène, éther de pétrole, fond à 106° (proj.). C'est bien le point de fusion indiqué par Claisen (19) pour le phényluréthane de l'*o*-allylphénol.

Le rendement est de 63 0/0.

Action de Mg sur le chlorométhyl-2-coumaran. — Sur 2,4 de Mg, recouverts d'éther anhydre et additionnés d'un cristal d'iode, on fait tomber lentement 17 g de chlorure dilués dans leur volume d'éther sec.

La réaction s'amorce peu à peu mais reste paresseuse. On chauffe à douce ébullition durant 4-5 h. On ajoute alors du toluène sec, chasse l'éther et maintient à reflux au bain-de paraffine pendant 1 h.

Après refroidissement, on décompose la suspension grisâtre obtenue par l'eau acidulée puis on lave à HONa. De la couche alcaline on retire 6 g d'*o*-allylphénol et de l'extrait toluénique 4 g de chlorure initial, sans trace de méthyl-coumaran, ni de dicoumaranyl-éthane.

Le rendement en phénol est de 60 0/0.

Action de la phtalimide potassée. — On chauffe 17 g de phtalimide potassée avec un poids égal de chlorure à 170° pendant 6 à 7 h. Après refroidissement, on traite plusieurs fois à l'eau bouillante et reprend par l'éther. Le précipité séparé : 2 g environ est recristallisé plusieurs fois dans l'éthanol. Il forme de fines aiguilles sublimables, encore légèrement teintées en jaune.

Un dosage d'azote (N 0/0 tr. 9,38) montre qu'il ne s'agit nullement de la couma-

ranyl-phtalimide (N 0/0 calc. 5,32) mais plutôt de la phtalimide (N 0/0 calc. 9,52).

La couche éthérée permet de récupérer près de 80 0/0 du chlorure initial.

Action du phénate de potassium. — On dissout 4 g de potassium dans le méthanol et dans la solution chaude on verse d'un seul coup 17 g de chlorure. Après chauffage à reflux de 4 h il s'est formé une séparation abondante de ClK. On ajoute de l'eau et traite comme d'habitude.

On recueille sous 9,5 mm :

à 78°-82° 6,5 g de méthyl-coumarone;

à 116°-120° 5,5 g de chlorure de départ, mais pas d'éther phénylique.

Action de CH_3–CO_2Ag. — 18,4 g de CH_3CO_2Ag additionnés de CH_3CO_2H et de 21,3 g de bromométhyl-coumaran sont chauffés à 180° pendant 10 h. A la distillation on obtient, sous 16 mm entre 150°-155°, 11 g d'un mélange d'acétine et de bromure. Celui-ci traité par HOK fournit quelques g d'un alcool bouillant vers 147°-150° sous 14 mm.

Phényluréthane. — 1 g de cet alcool est chauffé en tube scellé et au bain-marie avec 0,8 g d'isocyanate et de phényle. Le produit recristallisé plusieurs fois dans un mélange benzène, éther de pétrole, se présente en fines aiguilles fusibles à 115° (proj.).

Dosage :
Trouvé N 5,18 et 5,21 Calculé pour $C_{16}H_{15}O_3N$ 5,20.

Action de CH_3CO_2K. — On chauffe à reflux à 180° pendant 18 h un mélange de 108 g de bromure, 50 g de CH_3CO_2K et 0,5 g de INa. Après refroidissement on traite par l'eau et extrait à l'éther. La couche éthérée, lavée à CO_3HNa et séchée sur SO_4Na_2 est distillée.

On obtient sous 10 mm :

à 82°– 86° 9 g de méthyl-benzofuran (15 0/0)
86°– 96° 3 g
96°–148° quelques g
148°–151° 64 g

La fraction 148°-151° est encore un mélange renfermant environ 2 0/0 de bromure inaltéré (l'acétate pur est décrit plus loin).

Au lieu de séparer les constituants par distillation fractionnée, il est plus simple de traiter par une solution concentrée de HOK pendant 3 h. L'acétate est saponifié et le bromure transformé en méthyl-coumarone aisément séparable. On isole finalement l'alcool avec un rendement voisin de 50 0/0. Séché sur baryte et soigneusement rectifié il présente les constantes suivantes :

$Eb_{9,5} = 138°$ $D^{\circ}_{16} = 1,181$ $n^{\circ}_{D} = 1,5646$ R.M. obs. 41,35 Calc. 41,13

Analyse :
Trouvé C 71,93 H 6,70 Calculé C 72,0 H 6,66 pour $C_9H_{10}O_2$.

Phényluréthane. — Préparé comme précédemment à partir de 5 g d'alcool et 4 g d'isocyanate de phényle. On dissout la masse dure obtenue dans C_6H_6 bouillant et filtre pour séparer les traces de diphénylurée. Au filtrat on ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à léger trouble. Au bout de 12 h on a obtenu de belles aiguilles, qui essorées et recristallisées plusieurs fois dans le même mélange, fondent à 71°-72° (proj.).

Analyse :
Trouvé N 5,16 et 5,23 Calculé pour $C_{16}H_{15}O_3N$ 5,20

Les eaux-mères, évaporées, laissent une huile qui, amorcée par l'uréthane F. 115°, se prend en masse. Après 2 cristallisations dans un mélange benzène, éther de pétrole le point de fusion se fixe à 115°.

Acétate de méthyl-2-coumaran. — A un mélange de 10 g d'alcool et de 12 g de pyridine, on ajoute peu à peu, en refroidissant 12 g d'anhydride acétique. On maintient ensuite au bain-marie pendant 4 h, après quoi on ajoute un peu d'eau et chauffe encore 30 minutes pour détruire l'anhydride acétique en excès. On sépare la couche inférieure qu'on étend d'éther, lave à CO_3HNa, à H_2O et sèche sur SO_4Na_2.

A la distillation on obtient, sous 9,5 mm, à 147°-149°, 12 g d'acétate soit un rendement de 92 0/0.

Cette acétine est un liquide gras, d'odeur agréable. Elle bout à 146° sous 10 mm

$D^{11}_{16} = 1,1664$ $n^{11}_{D} = 1,5289$ R.M. obs. 50.76 Calc. 50 50

Analyse :
Trouvé C 68,26 H 6,31 Calculé C 68,75 H 6,25 pour $C_{11}H_{12}O_2$

Benzoate de méthyl-2-coumaran. — On chauffe au bain-marie pendant 4 h un

mélange de 10 g d'alcool, 30 cm³ de benzène anhydre, 14 g de CO_3K_2 sec et 10 g de chlorure de benzoyle.

Par distillation, on récupère 4 g d'alcool de départ et vers 213° sous 9,5 mm 10 g d'un liquide épais qui ne tarde pas à cristalliser. Recristallisé dans l'alcool puis dans un mélange éther, éther de pétrole, le benzoate forme de belles aiguilles, associées en houppes, fondant à 63° (proj.).

Analyse :
Trouvé C 75,24 H 5,63 Calculé C 75,59 H 5,51 pour $C_{16}H_{14}O_3$

Méthyl-2-benzofuran. — Dans une solution alcoolique et chaude de HOK, pris en excès, on fait tomber peu à peu le bromure de méthyl-coumaran. Il y a réaction immédiate avec séparation de BrK. On achève au bain-marie pendant 2 à 3 h. On ajoute alors de l'eau et chasse l'alcool en majeure partie.

La couche supérieure est séparée et la couche aqueuse extraite à l'éther. L'alcool distillé est rectifié avec une bonne colonne et le résidu est joint aux fractions précédentes. Le tout est séché sur SO_4Na_2 et distillé.

On recueille ainsi, à 88°-93° sous 19 mm avec un rendement presque théorique, la méthyl-coumarone. C'est un liquide mobile, d'odeur un peu poivrée, bouillant à 86° sous 17 mm et à 75°-76° sous 9 mm dont les constantes sont en bon accord avec celles que fournit la littérature (11).

Benzo-furfural. — On ajoute 23 g de méthyl-benzofuran à 19,1 d'anhydride sélénieux dissous dans 60 cm³ d'alcool et on chauffe à reflux pendant 20 h. On filtre pour séparer le sélénium précipité, chasse l'alcool et entraîne à la vapeur d'eau.

Il passe un liquide jaune clair, plus lourd que l'eau, qu'on extrait à l'éther, tandis qu'il reste une masse noire, visqueuse où l'on n'a pas trouvé d'acide dihydrocoumarilique.

La couche éthérée, distillée sous 19 mm, abandonne :

A 88°-89° 8 g de méthyl-coumarone et vers 143° 4 à 5 g d'un produit aldéhydique à odeur faible de nitrobenzène qui est le benzo-furfural. Rectifié, il passe surtout à 140°-141° sous 17 mm en restant légèrement jaune. La littérature (13) donne comme point d'ébullition 130°-131° sous 13 mm.

Phénylhydrazone. — On traite 2 g de benzo-furfural en milieu acétique par 1,5 g de phénylhydrazine. La bouillie cristalline obtenue est lavée à l'eau, à CO_3HNa dilué à l'eau. Après 2 cristallisations dans l'éthanol, la phénylhydrazone constitue de fines aiguilles jaunes, qui contrairement aux indications de Tadeus et Reichstein (13) ne prennent pas une teinte rose dans l'obscurité. Elles fondent bien au point indiqué F. 136°-137° (proj.).

Analyse :
Trouvé N 11,74 Calculé 11,86 pour $C_{16}H_{12}ON_2$

Acétate de méthyl-benzofuran. — Dans un ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant ascendant on introduit 55 g d'anhydride acétique, 72 g de méthylcoumarone et 24 g de SeO_2 finement pulvérisé (0,4 mol pour 1 mol à oxyder).

On maintient au bain-marie jusqu'à dissolution totale de SeO_2 (6 à 7 h) puis on chauffe au bain d'huile à 150° pendant 14 h. Après refroidissement on termine comme ci-dessus.

La couche éthérée de l'extraction de l'entraînement à la vapeur d'eau fournit sous 15 mm :

15,5 g de produit initial et à 145°-150° 2,5 g d'acétate.

Des goudrons, également distillés sous 15 mm, on isole vers 105° quelques gouttes puis à 145°-155° 20 g environ d'acétate.

Il reste un résidu abondant, noir, d'odeur désagréable qui se décompose.

Cet acétate est un liquide d'odeur forte, bouillant à 149°-150° sous 14 mm.

$D_{16}^{14} = 1,185$ $n_D^{14} = 1,5550$ R.M. obs. 51,47 Calc. 50,03

exaltation due à la conjugaison des doubles liaisons.

Analyse :
Trouvé C 69,05 H 5,27 Calculé C 69,47 H 5,26 pour $C_{11}H_{10}O_3$

Benzofuryl-carbinol. — L'acétate précédent, saponifié au moyen de baryte hydratée, fournit le benzofuryl-carbinol. C'est un liquide incolore, un peu visqueux. Il bout à 149°-150° sous 14 mm.

$D_{16}^{13} = 1,178$ $n_D^{13} = 1,5874$ R.M. obs. 42,24 Calc. 40,66

Analyse :
Trouvé C 72,13 H 5,50 Calculé C 72,97 H 5,40 pour $C_9H_8O_2$

L'analyse est loin d'être satisfaisante et nous pensions parfaire la purification par cristallisation. Cet alcool, en effet, a été décrit (13) comme fondant à 26°. Mais il s'est refusé à cristalliser dans le mélange glace-sel. Refroidi dans la neige

carbonique il forme des houppes qui refondent aisément. Cependant les dérivés cristallisés suivants identifient bien ce composé.

p-Nitrobenzoate. — Préparé comme à l'ordinaire, il constitue des cristaux jaune pâle qui recristallisés dans l'alcool puis dans C_6H_6 fondent à 145°-146° (proj.), ce qui est bien le point indiqué (13).

Phényluréthane. — Un mélange de 2,5 g d'alcool et de 2 g d'isocyanate de phényle abandonné à la température du laboratoire se prend peu à peu en une masse cristalline. Recristallisé dans un mélange benzène, éther de pétrole il se présente en fines aiguilles fusibles à 111° (proj.).

Analyse :

Trouvé N 5,39 Calculé 5,24 pour $C_{16}H_{12}O_2N$

Méthyl-2 bromo-3 benzofuran. — A 10 g de méthylcoumarone dilués dans 15 cm³ d'éther anhydre et refroidis à — 12° on ajoute peu à peu du brome sec. La teinte jaune persistante est obtenue par addition de la quantité presque théorique de brome, soit 12 g et ceci sans que l'on observe de départ de BrH. Mais par retour à la température ambiante, le liquide fume et si on chasse le solvant au bain-marie le départ d'hydracide est abondant. Après quelques tours de distillation toute décomposition a cessé et on isole le monobromure. C'est un liquide clair dont l'odeur rappelle celle du bromobenzène. Ses constantes :

$Eb_{15,5} = 123°$ $D_{16}^{19} = 1,473$ $n_D^{19} = 1,5832$ R.M. obs. 47,89 Calc. 46,90

diffèrent assez peu de celles déjà indiquées (11) :

$Eb_{20} = 124°\text{-}138°$ $D^{23} = 1,472$ $n^{20} = 1,584$

Action de ClOH sur la méthyl-coumarone. — A une solution de chlorourée, préparée selon Detœuf, on ajoute par petites portions la quantité théorique de méthylbenzofurane. Il y a échauffement et au bout de 3 h d'agitation la réaction est complète.

La chlorhydrine ne peut être distillée sans décomposition. Le produit brut, chauffé pendant 5 h en tube scellé à 140°, avec la diéthylamine en solution benzénique, abandonne peu de cristaux de chlorhydrate d'amine. Des produits de la réaction on isole bien quelques gouttes d'un produit aminé bouillant vers 145°-150° sous 20 mm. Il réagit sur ICH_3 sans donner de dérivé cristallisé.

Pyrolyse de l'acétate de méthyl-2 coumaran. — La pyrolyse a été effectuée à 510°-520° dans un tube pyrex, rempli de coton de verre, où l'on fait passer 20 g d'acétate en 1 h. Il se condense un liquide jaune, qu'on étend d'éther, lave avec une solution de CO_3HNa et sèche sur SO_4Na_2. Après une nuit de repos la solution est devenue noirâtre.

Par rectification, sous 17 mm, on a obtenu :

a) Une fraction de 2 à 3 g, non identifiée, bouillant à 69° et présentant les constantes de :

$D_4^{19} = 1,087$ $n_D^{19} = 1,5636$

Elle fixe le brome en donnant des cristaux qui se sont résinifiés à l'air;

b) A 80°-86° environ 6 g.

La portion bouillant plus haut n'a pas été rectifiée.

De la fraction (*b*) on a isolé un cœur bouillant à 85° sous 17 mm, à odeur forte, dont les constantes :

$D_{16}^{18} = 1,0595$ $n_D^{18} = 1,5579$

sont assez voisines de celles de la méthyl-coumarone (11).

$Eb_{17} = 86°$ $D^{21} = 1\,050$ $n^{22} = 1\,556$

mais, contrairement à ce dernier qui est stable, le produit ainsi isolé a déjà fortement jauni au bout de quelques minutes et l'on sait que les composés méthyléniques sont facilement oxydables. Sa constitution demanderait toutefois à être établie.

(1) H. NORMANT, *C. R.*, 1944, **218**, 683. — (2) HAMONET, *C. R.*, 1904, **138**, 875 et 1904, **139**, 59; TALLMAN, *J. Am. chem. Soc.*, 1934, **56**. 126. — (3) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (4), 1933, **53**, 423. — (4) ROBINSON et SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1936, p. 195. — (5) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1935, **2**, 745; R. PAUL et H. NORMANT, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, **10**, 484. — (6) MADERNI, Thèse Pharmacie, Paris, 1934, p. 17. — (7) H. NORMANT, Thèse, Paris, 1942, 93 et *Ann. de Chimie* (11), 1942, **17**, 346. — (8) A. WOHL, *Ber.*, 1906, **39**, 1951. — (9) R. PAUL, *Ann. de Chimie* (10), 1932, pp. 18, 378, 383. — (10) HENNINGER, *Ann. de Chim.* (6) 1886, **7**, 220. — (11) ADAMS et RINDFUSZ, *J. Am. Chem. Soc.*, 1919, **41**. 648. — (12) CLAISEN, *Ber.*, 1920, **53**, 322. — (13) TADEUS et REICHSTEIN, *Helv. Chim., Acta*, 1930, **13**, 1275. — (14) GUILLEMONAT, *Ann. de Chimie* (11), 1939, **11**, 147. — (15) R. PAUL, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1934, **1**, 1399. — (16) STOERMER et KAHLERT, *Ber.*, 1902, **35**, 1633. — (17) WIBAUD et VAN PELT, *Rec. Tr. Chim. des Pays-Bas*, 1941, **60**, 55. — (18) HURD et WEBB, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 2190. — (19) CLAISEN, *Ann. der Chem.*, 1919, **418**,

N° 80. — Sur la constitution des liquides purs; par Henri TRICHÉ (10.11.44.)

Dans cette publication, l'auteur rassemble les propriétés générales des liquides dispersées dans plusieurs mémoires antérieurs. En partant des notions de volume apparent et de volume réel, on arrive à montrer que de nombreux liquides purs minéraux ou organiques possèdent les deux propriétés suivantes :

1° Le volume réel d'une molécule est égal à la somme des volumes des ions. Le cas du méthane en permet l'application à la Chimie organique et indique que les corps organiques possèdent cette première propriété tout en étant constitués par des ions très déformés. Le cas de l'acide chlorhydrique montre que certains liquides sont constitués par un ion positif complètement noyé dans un ion négatif;

2° Dans une famille de composés le rapport du parachor au volume réel de la molécule est une constante qui est le parachor de la famille; c'est un invariant pour cette famille. Cette deuxième propriété permet avec la première d'indiquer le principe d'une nouvelle méthode de calcul des rayons ioniques, ou de trouver la constitution des corps en utilisant les rayons ioniques de Goldschmidt.

Dans une famille l'enveloppement d'un ion positif paraît d'autant plus prononcé que le parachor de la famille est plus faible.

On a également dégagé pour les liquides une notion générale appelée isochorisme, présentant une certaine analogie avec celle de l'isomorphisme, mais paraissant plus générale.

La conclusion générale de cette étude est que les liquides purs minéraux ou organiques sont constitués par des ions dont les rayons ont été déterminés par Goldschmidt dans les cristaux.

L'étude suivante repose sur la distinction entre les notions de volume moléculaire apparent et de volume moléculaire réel. Le volume moléculaire défini par le rapport de la masse moléculaire M à la densité D est la somme des volumes occupés par les molécules et du volume des vides situés entre les molécules. Dans le cas d'un liquide formé d'ions, par exemple les halogénures alcalins fondus XM, on peut définir comme volume réel d'une molécule le volume de l'ensemble des ions X^- M^+.

On peut considérer comme évidente la propriété suivant laquelle le volume réel d'une molécule est égal à la somme des volumes des ions dont elle est formée; ceci n'implique pas d'ailleurs que les deux ions X^- et M^+, par exemple, restent constamment rapprochés. En outre nous admettrons que la propriété d'additivité précédente se conserve, même si les ions sont déformés. Un ion est considéré en première approximation comme étant formé par une enveloppe plus ou moins déformable, mais non élastique et renfermant un fluide incompressible. On est donc conduit à énoncer la propriété suivante :

Première propriété. — *Le volume réel d'une molécule constituée par des ions est égal à la somme des volumes des ions, même s'ils sont déformés.*

Cette propriété est à rapprocher de la loi de Kopp suivant laquelle les volumes moléculaires des liquides au point d'ébullition ont un caractère additif. Ils sont souvent égaux à la somme des volumes atomiques. Les volumes moléculaires envisagés sont les volumes moléculaires apparents.

D'autre part, Sugden a montré que les parachors sont proportionnels aux volumes critiques, ce qui revient à comparer les liquides à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales à 1. Les liquides, à ces températures, sont dans des états correspondants. Comme dans le cas précédent, c'est toujours du volume moléculaire apparent qu'il s'agit. Ainsi que le remarquent Hunter et Samuel (1), la différence entre le parachor et la réfraction moléculaire est la relation directe qui existe entre celle-ci et les constantes atomiques qui découle de la formule de Lorentz Lorenz, tandis que la base du parachor est une formule empirique dont la relation avec les constantes atomiques est encore inconnue. Déjà la remarque de Sugden fait prévoir que l'on peut assimiler le parachor à un volume bien que cette opinion ne soit pas admise par Ferguson.

On peut également faire la remarque assez curieuse que les parachors atomiques du chlore (54,3), du brome (68,0 ou de l'iode (91,0) sont proportionnels au cube des rayons des ions Cl^- (1,81 A), Br^- (1,96 A), I^- (2,20 A), bien que ces parachors atomiques aient été déterminés au moyen des dérivés halogénés organiques.

$$54{,}3/5{,}93 = 68/7{,}53 = 91/10{,}65 = 9{,}1$$

Il faut remarquer que les propriétés d'additivité constatées soit par Kopp (volumes moléculaires au point d'ébullition), soit par Sugden (volume moléculaire pour la tension superficielle égale à 1) ont été observées surtout pour les liquides organiques.

En comparant la première propriété suivant laquelle le volume réel d'une molécule est égal à la somme des volumes des ions et l'idée de Sugden suivant laquelle le parachor est assimilé à un volume apparent (volume apparent lorsque la tension superficielle est égale à 1) on est conduit à énoncer (et à vérifier) une deuxième propriété.

Deuxième propriété. — *Les volumes apparents mesurés à des températures pour lesquelles les tensions superficielles sont égales, sont proportionnels aux volumes réels.*

Il faut préciser dans quelles limites cette loi est vérifiée et concilier le fait que les volumes apparents ou parachors s'appliquent surtout aux corps organiques tandis que la notion de volume réel est définie pour les composés ioniques.

Si cette deuxième propriété est exacte, il est naturel de chercher d'abord sa vérification dans chaque famille de corps ayant des propriétés voisines.

Soit K le coefficient de proportionnalité, V_a le volume apparent, V_r le volume réel. L'hypothèse à vérifier est $V_a = K V_r$. Pour une famille de corps considérée, cette égalité n'est pas définie si l'on ne précise pas à quelles températures on compare les liquides. L'expression du parachor est :

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

Dans cette expression simplifiée on a supposé que la température est assez basse pour que la densité de vapeur soit négligeable devant la densité du liquide.

En remplaçant V_a par $K.V_r$ dans l'expression du parachor :

$$P = K.V_r \gamma^{1/4}$$

le volume V_r peut être explicité en fonction des rayons des ions :

$$V = 4/3\,\pi \Sigma r^3$$

L'expression du parachor devient

$$P = K.4/3\,\pi \Sigma r^3 \gamma^{1/4}$$

ou :

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

en posant

$$K' = 4/3\,\pi K.$$

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

Supposons, comme Sugden, que la comparaison des liquides soit faite à des températures telles que les tensions superficielles soient égales à 1. Nous allons indiquer les constantes K' trouvées dans ces conditions, c'est-à-dire les rapports $P/\Sigma r_3$ pour chaque famille en vérifiant qu'ils sont constants.

Tableau des parachors des familles.

Halogénures alcalins (sauf F et Li):		Carbures saturés	9,2
Chlorures	18,7	Dérivés halogénés (carb. sat.)	9,2
Bromures	17,4	Nitriles, carbylamines (aliph.)	9,6
Iodures	15,7	Éthers thiocyaniques	10,7
Nitrates alcalins	19,6	Oxyde et sulfure d'éthyle	9,3
Métaphosphates alcalins	22,3	Sulfate d'éthyle et de méthyl	10,6
Sulfates alcalins	22,6	Amines	7,6
Molybdates et tungstates al.	25,7		
Chlorures alcalino-terreux	12,9		
Nitrates alcalino-terreux	17,0		
Chlorures As, Sb	11,9		
Chlorures Sn, Ge, Ti	11,0		
Bromures Sn, Ge	10,4		
Acides halogénés	8,1		
NH_3, PH_3, AsH_3	7,1		

Le parachor d'une famille est la moyenne des parachors spécifiques des composés de cette famille (3), (10).

Mais avant d'effectuer ces rapports, remarquons que le parachor est une expression indépendante de la température, tandis que le rayon ionique dépend de la température. On peut cependant trouver une justification en remarquant qu'on peut assimiler approximativement la dilatation des ions à celle des cristaux. Dans ces derniers, ces ions sont au contact, mais dans les liquides la dilatation est due non seulement à la dilatation propre des ions, mais surtout à l'écartement de ces ions. Le liquide peut être considéré comme un état intermédiaire entre l'état solide où les ions ou les molécules sont en contact et l'état gazeux où les molécules sont très éloignées les unes des autres. Dans l'état gazeux la dilatation des parti-

cules est négligeable par rapport à la dilatation des espaces vides dues à l'éloignement de ces particules. On peut admettre que pour les liquides le volume de l'ion n'est pas négligeable par rapport au volume apparent, mais la dilatation des ions proprement dite est faible. D'autre part on compare des composés d'une même famille, c'est-à-dire des composés ayant des propriétés chimiques analogues, on peut dire qu'ils sont plus ou moins homéomères (2), en particulier leurs coefficients de dilatation à l'état solide (sous pression constante) sont voisins. On peut donc adopter comme valeurs des rayons ioniques celles qui ont été déterminées par Goldschmidt à la température ordinaire.

Notion de parachor spécifique. Parachor d'une famille. — Pour montrer que dans certaines conditions de températures et pour une famille de corps, le volume apparent est proportionnel au volume réel, on est donc conduit à faire le rapport $P/\Sigma r^3$ P étant le parachor, r étant le rayon d'un ion. Nous avons désigné cette expression par parachor spécifique, c'est en quelque sorte le parachor par unité de volume de la molécule. Nous avons adopté comme rayons ioniques ceux de Goldschmidt trouvés expérimentalement ou à défaut ceux de Pauling calculés théoriquement. Le tableau ci-joint des parachors spécifiques justifie les considérations précédentes puisque chaque famille est caractérisée par un parachor spécifique assez bien défini qu'on peut appeler parachor de la famille.

Dans une publication précédente (3) il a été indiqué les relations entre les valeurs du parachor spécifique et les analogies des propriétés chimiques. En particulier la notion de parachor spécifique permet de retrouver la classification générale en métaux et métalloïdes.

Les parachors spécifiques étant constants pour une même famille, on peut donc conclure que la deuxième propriété est bien vérifiée.

Généralisation de la première propriété. — Nous avons indiqué que le volume d'une molécule ionique est égal à la somme des volumes des ions, même si ces ions sont déformés. Ceci peut être généralisé ou appliqué à deux cas particulièrement importants : les acides halogénés (ClH) et le méthane.

L'interprétation de la réfraction moléculaire et la valeur de la distance des noyaux H-Cl avait conduit à considérer la molécule d'acide chlorhydrique comme étant formée par un ion Cl^- dans lequel a pénétré l'ion H^+. Cependant on a admis ensuite que la molécule non ionisée est une combinaison homopolaire, la liaison étant assurée par un doublet d'électrons. Ce doublet serait d'ailleurs plus rapproché de l'atome de chlore que de l'atome d'hydrogène, ce qui expliquerait la polarité de la molécule qui est un dipole.

Dans un mémoire précédent (4) nous avons vu que l'application de la deuxième loi à la famille des acides halogénés confirme la première interprétation suivant laquelle les acides halogénés seraient constitués par un ion halogène négatif et un ion H^+. En désignant par x le rayon de l'ion H^+ et par P_s le parachor spécifique de la famille :

$$\Sigma r^3 = \underset{\text{(HCl)}}{\frac{67{,}8}{x^3 + (1{,}81)^3}} = \underset{\text{(HBr)}}{\frac{81{,}4}{x^3 + (1{,}96)^3}} = \underset{\text{(HI)}}{\frac{105{\cdot}3}{x^3 + (2{,}20)^3}} = P_s$$

Les parachors de ClH et BrH donnent $x = 1{,}27$ A, ceux de BrH et de IH donnent $x = 1{,}46$ A. Ces résultats sont obtenus en utilisant les première et deuxième propriétés. Pour l'acide chlorhydrique, le résultat est confirmé par l'étude aux rayons X. Natta trouve que la maille contient 4 molécules et a le volume suivant :

pour HCl 162, 10^{-24} et 154,7 10^{-24} cm^3
HBr 192, 10^{-24} et 190 10^{-24} cm^3

suivant la température.

Les résultats obtenus à l'aide de la deuxième propriété permettent de calculer le volume réel de la maille. On trouve pour ClH 135,5 10^{-24} et pour BrH 178,05 ou 160,30 10^{-24} suivant la valeur adoptée pour Σr^3. On vérifie que les volumes réels dans la maille sont inférieurs aux volumes correspondants des mailles.

Cette vérification à l'aide des rayons X est encore plus complète si l'on considère l'analogie de la molécule d'acide chlorhydrique et celle d'argon. Les rayons de l'atome d'argon et de la molécule d'acide chlorhydrique sont égaux (1,92 et 1,93 A). Comme ces deux corps sont très voisins au point de vue cristallisation, on peut admettre que la molécule ClH est approximativement sphérique. Connaissant son volume et le rayon de l'ion Cl^-, on trouve pour le rayon de l'ion H^+ 1,08 A. Étant donné que la molécule ClH n'est pas rigoureusement sphérique puisque la réfraction moléculaire indique une grande déformation de l'enveloppe électronique de Cl^- par l'ion H^+ et que la valeur 1,27 A obtenue au moyen des parachors est un rayon moyen intermédiaire entre celui de H^+ dans ClH et dans BrH, on peut conclure que la concordance entre les valeurs trouvées 1,27 et 1,08 A est acceptable.

Rappelons que le rayon de Cl^- est de 1,81 A et que la distance des noyaux H-Cl

est de 1,265 A, on en conclut que la première loi s'applique à un ensemble d'ions non étudié jusqu'ici : celui où l'un des ions a pénétré dans un autre ion.

Nous avons remarqué ailleurs que plus un ion positif est enveloppé, plus le parachor spécifique est faible. Or pour les acides halogénés il est boisin de 8, plus faible que ceux des composés où l'anion est enveloppé, par exemple $SnCl_4$ 11,3. Ce qui est encore une confirmation de l'enveloppement prononcé de l'ion H^+.

La première propriété doit donc être complétée.

Première propriété généralisée. — *Le volume réel d'une molécule constituée par des ions est égal à la somme des volumes des ions, même s'ils sont déformés ou si l'un des ions est à l'intérieur d'un autre ion.*

Application des lois précédentes aux corps organiques. — Remarquons d'abord qu'on divise les liaisons en deux groupes : les liaisons ioniques ou par électrovalence et les liaisons covalentes; mais il ne paraît pas *a priori* contradictoire que dans un composé formé d'ions existe une liaison covalente. En d'autres termes les deux notions d'électrovalence et de covalence ne paraissent pas incompatibles.

Dans cet ordre d'idée on peut citer les travaux de Fajans (5). D'après cet auteur la combinaison dite atomique est une combinaison ionique conditionnée par une polarisation très forte. A. Tian, dans son livre (6) expose le passage de la valence chimique ou covalence à la valence ionique. Après avoir indiqué les deux types de valence, il ajoute : « Toutefois il ne faut pas considérer les valences ioniques et chimiques comme radicalement différentes, car l'expérience montre qu'en chimie organique on passe souvent insensiblement de l'une à l'autre. » Considérons les composés de formule Cl_4C, Cl_4Si, Cl_4Sn, Cl_4Ti. Désignons par E l'atome tétravalent par E' le même atome privé de ses quatre électrons de valence, par Cl' l'atome de chlore privé d'un électron et enfin par ε un électron.

Le composé tétrachloré ionisable sera figuré par :

$$\overset{++++}{E'}\ \overset{----}{(Cl+\varepsilon)^4} \quad \text{ou encore} \quad \overset{++++}{E'}\ \overset{----}{(Cl'+2\varepsilon)^4} \qquad (1)$$

Au contraire, le composé non ionisable devra être représenté par le schéma comportant 4 doublets :

$$\begin{matrix} Cl' & & & & Cl' \\ & \varepsilon^{\varepsilon} & & \varepsilon_{\varepsilon} & \\ & & E' & & \\ & \varepsilon_{\varepsilon} & & \varepsilon^{\varepsilon} & \\ Cl' & & & & Cl' \end{matrix}$$

dans lequel on constate bien l'existence de 5 édifices atomiques comportant chacun 8 électrons périphériques : 4 fois l'ensemble $(Cl' + 2\varepsilon)$ et le groupe central $(E+8\varepsilon)$

Supposons que dans cette molécule les 4 groupes $(Cl' + 2\varepsilon)$ s'éloignent progressivement du centre où il ne restera plus que l'ion $\overset{++++}{E'}$ on passera du schéma (2) au schéma (1), c'est-à-dire insensiblement de la valence chimique à la valence ionique.

Cette représentation rend bien compte des relations entre les deux espèces de valence; elle permet de prévoir que le volume d'une molécule $E\,Cl_4$ est le même quelle que soit la distance des groupes $Cl' + 2\,\varepsilon$ du centre constitué par $\overset{++++}{E'}$ Rapprochant cette discussion des conclusions de Fajans suivant lesquelles une combinaison atomique est une combinaison ionique conditionnée par une polarisation très forte, on est conduit à émettre l'hypothèse que dans les composés organiques il existe des groupements de noyaux et d'électrons analogues aux ions et que la déformation des ions ne modifie pas sensiblement leur volume. La première propriété généralisée subsisterait donc même dans le cas où les ions sont très déformés.

D'autre part, dans une publication récente, P. Pascal (7) apporte d'importants résultats qui renforcent cette conception. Étudiant les anomalies magnétiques des dérivés halogénés organiques il montre « que la dernière anomalie s'explique et parfois de façon quantitative par la déformation mutuelle des nuages électroniques contigus, au moins dans les composés organiques.

Les liaisons électroniques qui s'établissent entre le carbone et un halogène donnent au premier une structure voisine de celle de l'ion C^{++++} et au second la structure de l'ion X^- ».

Cas du méthane. — Le remplacement facile d'un hydrogène par un halogène conduit à admettre avec Laurent que ces deux éléments y jouent le même rôle. Cependant Dumas repousse cette hypothèse et, de nos jours, les chimistes n'admettent pas que le chlore, élément électronégatif, remplace l'hydrogène électropositif.

Pour lever cette contradiction il vient naturellement à l'esprit l'idée que l'hydrogène n'est pas électropositif dans le méthane. Avant la découverte des hydrures alcalins, où l'on a démontré sans ambiguïté que l'hydrogène joue le rôle d'un halogène, on ne connaissait guère que les ions hydrogènes positifs; il n'est donc

pas absurde actuellement de supposer que dans les carbures saturés, par exemple, l'hydrogène est négatif.

C'est ce qu'on peut montrer pour le méthane en appliquant la première loi. Mooy (8) a trouvé que le méthane cristallise dans le système cubique à faces centrées. Le côté a a pour valeur 5,89 A; d'autre part il y a isomorphisme entre le méthane et le krypton solide (9), ce qui indique que la molécule de méthane est sphérique comme l'atome de krypton. Leurs rayons ont respectivement pour valeurs 2,08 et 2,01 A.

On connaît donc le volume de la molécule de méthane et en appliquant la première loi nous trouverons la constitution de cette molécule. On peut faire 3 hypothèses. Le méthane est constitué par un atome de carbone et 4 atomes d'hydrogène ou par un ion C^{----} et 4 ions H^+ ou par un ion C^{++++} et 4 ions H^-. Les deux premières hypothèses sont incompatibles avec la valeur 2,08 A du rayon de la molécule tandis que la troisième hypothèse conduit à la valeur 1,31 A pour le rayon de l'ion H^-, la valeur de Golsdchmidt étant de 1,27 A. L'accord entre ces deux valeurs permet donc de conclure que la première loi s'applique aux molécules dont les ions sont très déformés. En même temps il fournit un argument supplémentaire pour la représentation du méthane par un ion C^{++++} et 4 ions H^-, représentation analogue à celle que P. Pascal admet pour le tétrachlorure de carbone.

Cas des dérivés halogénés organiques. — La constitution de ces dérivés se déduit de celle du méthane : un ion C^{++++} et 4 ions négatifs monovalents (hydrogène ou halogènes).

Les composés CCl_4 et $CHCl_3$ (parachors 219,6 et 183,2) ayant des propriétés chimiques analogues forment une famille. Connaissant les rayons ioniques de C^{++++} et H^- (valeurs de Goldschmidt) on trouve pour le rayon ionique de Cl^- 1,82 A (valeur de Goldschmidt 1,81 A).

Au moyen des parachors de $CHBr_3$ 221,9 et $CHCl_2Br$ 196,8 on trouve pour la valeur du rayon ionique de Br^- 1,954 au lieu de 1,96 A.

Les composés CH_3I (146,2) et $CHBr_3$ (221,9) fournissent pour I^- la valeur 2,15 A (valeur de Goldschmidt 2,20 A).

La constitution ionique des dérivés halogénés organiques est donc vérifiée par la deuxième loi.

Autres composés organiques. — Dans un autre mémoire (10) l'application des deux lois à différents composés organiques a confirmé cette constitution ionique : amines, éthers isocyaniques, éthane, sulfate d'alcoyle, oxyde et sulfure d'éthyle; et, bien que la représentation soit moins simple, à l'acide cyanhydrique, aux cyanures, nitriles, carbylamines. On utilise la première loi généralisée : pénétration d'ions positifs dans un ion négatif.

Les deux lois indiquées s'appliquent bien aux corps organiques et permettent d'attribuer à ces derniers une constitution ionique. Ceci ne signifie pas d'ailleurs que seul le type de liaison ionique existe; la déformation des ions en chimie organique explique la mise en commun facile de 2 électrons.

Nouvelle méthode calcul des rayons ioniques. — A titre de curiosité on peut indiquer les grandes lignes d'une nouvelle méthode de calcul des rayons ioniques. Son originalité principale est de reposer sur des mesures effectuées sur des corps organiques. Le point de départ de la méthode est la détermination du rayon de la molécule de méthane. La seule hypothèse consiste à supposer que le volume de l'ion C^{++++} est négligeable par rapport à celui des 4 ions H^-.

Ensuite on calcule les rayons des ions halogènes au moyen de dérivés halogénés organiques. Connaissant ces rayons on peut calculer le rayon de l'ion H^+ dans les acides halogénés. On peut ainsi calculer de proche en proche différents rayons ioniques. Cependant il ne paraît pas pour l'instant utile de développer cette méthode en temps que méthode indépendante, car la précision est inférieure à celle de Goldschmidt pour certaines déterminations. Il est en effet nécessaire qu'une famille de corps soit bien définie, pour que les parachors spécifiques de tous les corps de la famille aient la même valeur; ceci n'est évidemment réalisé qu'avec une précision plus ou moins grande. Les halogènes ou les métaux alcalins présentent de grandes analogies mais ne sont cependant pas identiques.

Ce n'est donc pas comme méthode indépendante et générale qu'elle sera appliquée, mais au contraire comme méthode restreinte employée à une étude de constitution déterminée et en utilisant les valeurs des rayons ioniques de Goldschmidt.

Enveloppement. — Nous avons indiqué à propos des composés minéraux que le degré d'enveloppement d'un ion positif par des ions négatifs se traduisait par un parachor spécifique d'autant plus petit que l'enveloppement est plus prononcé. Ceci est vérifié pour les corps organiques dont l'enveloppement des ions positifs est facilité par la déformation des ions négatifs. Les parachors spécifiques varient entre 7,2 et 10,9 depuis les amines en passant par les carbures saturés, les dérivés halogénés des carbures saturés, les nitriles, les carbylamines, l'oxyde et le sulfure d'éthyle (Ps un peu supérieur à 9), jusqu'aux éthers thiocyaniques, aux sulfates d'éthyle et de méthyle.

« *Isochorisme* ». — On peut désigner par cette expression une notion qu'on peut rapprocher de l'isomorphisme. Tandis que celui-ci s'applique à l'état solide, la nouvelle notion s'applique à l'état liquide. « Isochor » signifie même espace. Deux composés isochors à l'état liquide ont des molécules qui ont le même espace pour se mouvoir, à condition de faire les comparaisons en prenant pour unité le volume réel d'une molécule; il s'agit évidemment d'un espace moyen. La notion d'isochorisme paraît plus générale que celle d'isomorphisme, c'est ainsi que tous les bromures alcalins (sauf Li) sont isochors, mais ne sont pas tous isomorphes; même remarque pour les chlorures et les iodures. On peut donc conclure que des composés qui ont mêmes propriétés chimiques sont isochors.

Conclusions. — Les liquides purs minéraux (sels fondus) et organiques possèdent les deux propriétés suivantes :

Première propriété. — *Le volume réel d'une molécule constituée par des ions est égal à la somme des volumes des ions même s'ils sont déformés ou si l'un des ions positif est à l'intérieur d'un ion négatif.*

Deuxième propriété. — *Dans une famille de composés le rapport du parachor au volume réel de la molécule est une constante qui est le parachor de la famille.*

Ces deux propriétés appartiennent aux liquides minéraux et aux liquides organiques, on est donc conduit à la conclusion générale suivante :

Conclusion générale. — *Tous les liquides purs minéraux ou organiques sont constitués par des ions; ceux-ci peuvent être séparés, ou un ion positif peut être entouré par des ions négatifs déformés, ou un ion positif peut pénétrer à l'intérieur d'un ion négatif.*

(1) R. F. Hunter et R. Samuel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1935, **54**, 114-117. Quelques remarques sur l'interprétation du parachor. — (2) G. Urbain. L'homéomérie. Identité des caractères physicochimiques de substances de compositions différentes. *Bull. Soc. Chim.* Conférence. 1937. **4**. 1612. — (3) H. Triché, Le parachor des composés ioniques. *C. R.*, n° 19, 1943, **216**. 641. Application du parachor à la classification des composés ioniques. *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 149-154. — (4) H. Triché. Le rayon de l'ion H+ et la constitution desacides halogénés. *C. R.*, n° 22, 1943, **216**, 737. Application de la notion de parachor spécifique à la détermination du rayon de l'ion H+, *C. R.*, 1943, **217**, 687. — (5) Fajans, *K. Science*, 1930, **62**, 107. — (6) A. Tian. Notions fondamentales de chimie générale et de physico-chimie, p. 95, Masson. — (7) P. Pascal. Sur les anomalies magnétiques des dérivés halogénés organiques. *C. R.*, 1943, **217**, 657. — (8) Mooy. Structure cristalline du méthane. *Proc. K. Akad. Weiensk*, Amsterdam, 1931, **34**, 550-553. — (9) Veith et Schroder. Diagrammes de point de fusion de gaz condensés. *Z. physikal. chem.*, 1937, **179**, 16-22. — (10) H. Triché. Sur la représentation ionique de quelques composés organiques. *Bull. Soc. Chim.*, 1945, sous presse.

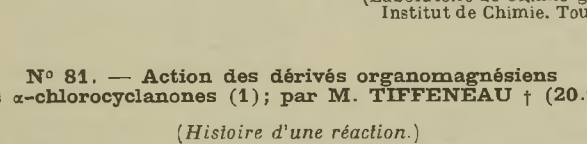
(Laboratoire de Chimie générale.
Institut de Chimie. Toulouse.)

N° 81. — Action des dérivés organomagnésiens sur les α-chlorocyclanones (1); par M. TIFFENEAU † (20.11.44.)

(*Histoire d'une réaction.*)

Je voudrais présenter ici l'un des aspects particuliers du problème général qui a été la préoccupation de toute ma vie et qui, aujourd'hui encore, reste pour moi des plus passionnant à cause des curieuses migrations de radicaux auxquelles il donne lieu, le problème des *transpositions moléculaires*.

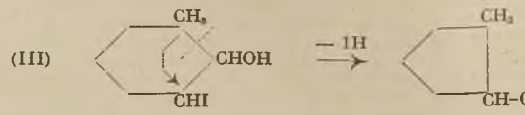
Je rappellerai que, sous ce nom, on a coutume de désigner des réactions dans lesquelles il se produit des phénomènes de remaniement dans l'enchaînement des atomes de carbone, aboutissant à un changement profond dans la structure du squelette carboné des composés organiques, si bien qu'une chaîne linéaire devient ramifiée et inversement une chaîne ramifiée devient linéaire.



Il y a, dans les deux cas, rupture entre le phényle et le carbone auquel il est fixé (trait pointillé), puis migration de ce radical vers le carbone voisin (flèche pointillée).

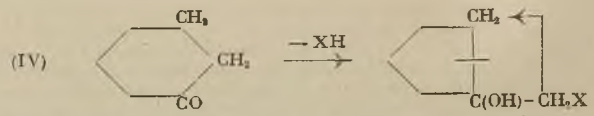
(*) Cette étude est extraite de la dernière leçon que j'ai faite le 27 février dernier pour clôturer mon enseignement à la Faculté de Médecine de Paris.

Ces changements de structure sont plus typiques encore lorsqu'on les envisage dans les composés cyclaniques où l'on constate qu'un cycle simple peut être ainsi transformé en un cycle inférieur substitué (III) et, inversement, un cycle substitué transformé en un cycle supérieur (IV).



Passage d'un cycle hexagonal à un cycle pentagonal (3).

(Régression de cycle)

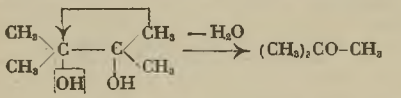


Passage d'un cycle pentagonal à un cycle hexagonal (4).

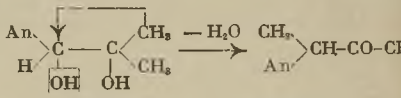
(Extension de cycle.)

Ici encore, il y a rupture du cycle (trait pointillé) et le chaînon ainsi rompu vient se fixer sur un autre chaînon, soit à l'intérieur du cycle, ce qui en produit le raccourcissement, soit à l'extérieur, d'où extension du cycle. Les réactions qui produisent de telles transformations moléculaires sont assez limitées; elles consistent surtout en des déshydratations d'α-glycols, qui sont les réactions transpositrices les plus anciennement connues, mais aussi en des isomérisations d'époxydes, des déshalogénations d'halohydrines comme dans les exemples I à III rapportés ci-dessus et enfin en des désaminations d'aminoalcools comme dans l'exemple IV.

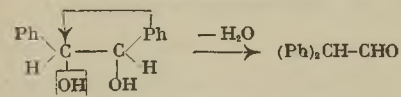
Pour classer ces réactions, j'ai proposé (5) les mots « semipinacolique et semihydrobenzoïque » qui permettent de rattacher ces réactions aux deux transpositions classiques, la transposition hydrobenzoïnique et la transposition pinacolique qui se produisent, comme on le sait, au cours de la déshydratation de certains glycols (Ph = phényle et An = anisyle).



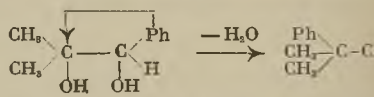
Transposition pinacolique (6).



Transposition semipinacolique (7).



Transposition hydrobenzoïnique (8).



Transposition semihydrobenzoïnique (9).

Toutes ces dénominations ont été universellement adoptées, comme l'a été celle de rétropinacolique (8) (10) que j'avais proposée dès 1907.

C'est uniquement à l'une des quatre réactions énumérées ci-dessus, la déshalogénation des halohydrines, notamment des halohydrines qu'on obtient dans l'action des organomagnésiens sur les cétones α chlorées, que je me propose de consacrer ces lignes, non seulement parce que cette déshalogénation se rattache au problème des transpositions moléculaires mais aussi à cause de son intérêt théorique propre et en raison des nombreuses erreurs d'interprétation auxquelles elle a trop souvent donné lieu.

Ce sujet, qui concerne plus spécialement la formation et la déshalogénation des chlorhydrines par des réactions magnésiennes, me tient tout particulièrement à cœur, d'une part, parce que c'est le premier travail que j'ai personnellement entrepris, il y a plus de quarante ans, et que j'y manifestais déjà le souci de résoudre certains problèmes théoriques comme celui du sens suivant lequel se fixe ClOH sur les composés éthyléniques dissymétriques (**) (11); d'autre part, parce que

(*) Les transpositions rétropinacoliques sont celles dans lesquelles les alcools pinacoliques dissymétriques ou leurs dérivés sont transformés en carbures non saturés symétriques ou moins dissymétriques.

(**) Sur la constitution des chlorhydrines. Il est démontré dans cette note que dans la fixation de ClOH sur $(C_6H_5)(CH_3)HC = CH_2$, le chlore se place sur le carbone le moins substitué.

ce travail mit entre les mains de mon grand ami, Ernest Fourneau, les chlorhydrines qui lui servirent de point de départ pour la synthèse de nombreux amino-alcools et qui le conduisit en 1904 à la découverte du premier anesthésique local non cyclique, la stovaïne, dont on sait qu'il lui a donné son nom traduit en anglais (stove) et dont il doit conserver seul la paternité (*).

Comme on le voit dans l'exemple formulé ci-dessous, l'action des dérivés organomagnésiens sur les cétones α chlorées est l'une des plus simples de la chimie organique, bien qu'elle soit accompagnée de réactions accessoires étudiées cinq ans après et conduisant en partie à l'alcool secondaire $CH_3(C_2H_5)CH.CHOH\text{-}(C_2H_5)$ (12).

$$\underset{\text{Chloracétone}}{CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2Cl} \xrightarrow[\text{Brom. de éthyle}]{BrMgC_2H_5} \underset{\text{Chloro-1 méthyl-2 butanol-2}}{CH_3(C_2H_5)C(OH)\text{-}CH_2Cl}$$

Je n'aurais aucune raison de revendiquer spécialement cette réaction si, un an plus tard, en 1903, elle n'avait donné lieu de ma part à une curieuse observation de transposition moléculaire, la première qu'on eut jamais réalisée avec des organomagnésiens. Si en effet on remplace dans la réaction ci-dessus le bromure de magnésium éthyle par le bromure de magnésium phényle et que l'on achève la réaction par chauffage au bain-marie, on constate que le produit obtenu après décomposition du complexe magnésien par l'eau, n'est pas la chlorhydrine que fournit la réaction effectuée à froid et décrite l'année précédente, mais exclusivement un produit cétonique, la phénylacétone (13).

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{BrMgC_6H_5} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

Au simple aspect de cette formule, on voit que dans cette réaction le radical du magnésien a pris la place du chlore si bien que l'on pourrait, comme on l'a fait maintes fois par la suite, en tirer la conclusion vraiment trop superficielle et simpliste qu'il s'agit d'une réaction de double échange.

Or, comme je l'avais montré l'année précédente, l'action du bromure de magnésium phényle effectuée à froid conduit normalement à la chlorhydrine :

$$CH_3(C_6H_5)C(OH)CH_2Cl,$$

de sorte que si la réaction effectuée à chaud aboutit à la phénylacétone :

$$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

c'est que, dans une réaction secondaire, la chlorhydrine a subi un certain remaniement dont j'avais d'ailleurs nettement établi, dès cette époque, le caractère transpositeur non seulement en formulant comme résultant de la déshalogénation du magnésiate de cette chlorhydrine (14) :

$$C_6H_5\text{-}C\begin{cases}CH_2Cl\\OMgBr\\CH_3\end{cases} \xrightarrow{-MgBrCl} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

mais aussi en rappelant, dès le début de ma note, l'analogie que présente cette déshalogénation magnésienne avec la déshalogénation argentique de l'iodhydrine correspondante, signalée par moi un an auparavant (15).

Au surplus il suffit d'intervenir (**) (16) l'ordre d'emploi des réactifs, c'est-à-dire de faire agir l'iodure de magnésium méthyle sur la chloracétophénone, pour constater qu'on obtient les mêmes produits, c'est-à-dire à froid la chlorhydrine :

$$CH_3C(OH)(C_6H_5)CH_2Cl$$

et à chaud la phénylacétone :

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_2Cl \xrightarrow{+\ 1MgCH_3} CH_3\text{-}CO\text{-}CH_2\text{-}C_6H_5$$

Il est clair qu'ici le radical de l'organomagnésien n'a pas pris la place de l'halogène, mais qu'il s'est fixé sur le carbonyle cétonique et que c'est secondairement que le phényle a émigré pour occuper la place devenue libre par le départ de l'halogène.

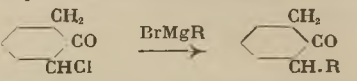
Il était ainsi démontré péremptoirement que la formation de phénylacétone ne

(*) La synthèse de la stovaïne comporte trois réactions successives : l'une qui va être exposée dans les lignes suivantes et qui conduit à la chlorhydrine $CH_3 — C(OH)(C_6H_5)CH_2Cl$; les deux autres dues à M. Fourneau concernent la transformation de cette chlorhydrine en aminoalcool et celui-ci en dérivé benzoylé. Cette double intervention, la mienne accessoire, celle de Fourneau capitale et décisive, a parfois conduit à associer nos deux noms dans la découverte de la stovaïne. Il n'en est rien. Celle-ci doit être exclusivement rapportée au magnifique esprit inventif de M. Fourneau.

(**) C'est à cette technique que O. Sackur a eu recours dans mon laboratoire pour prouver, dans un cas où l'isolement de la chlorhydrine n'est pas possible, que ce n'est pas nécessairement le radical du magnésien qui prend la place de l'halogène, mais uniquement le radical doué des plus fortes aptitudes migratrices.

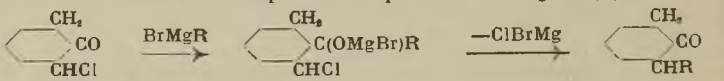
résulte pas d'une réaction de double échange avec remplacement de l'halogène par le radical de l'organomagnésien, mais d'une transposition par migration du phényle, transposition que je rangeai longtemps après dans le type semipinacolique.

Or, trois ans plus tard, en 1906, Bouveault et Chéreau, reprenant l'étude de la même réaction mais en l'appliquant à la chlorocyclohexanone et en se conformant à l'habitude discutable prise par la plupart des chimistes d'achever les réactions de Grignard par un chauffage plus ou moins prolongé au bain-marie, obtiennent dans ces conditions des cyclohexanones substituées dans lesquelles l'halogène de la chlorocyclohexanone primitive est remplacé par le radical de l'organomagnésien, c'est-à-dire apparemment par une réaction de double échange.



Chlorocyclohexanone. Alcoylcyclohexanone.

Sans doute ces auteurs se montrèrent-ils des plus prudents en restant muets sur le mécanisme de la réaction, et en ne prononçant même pas le mot de double échange; toutefois ils ne songèrent pas à la formation d'une chlorhydrine intermédiaire et ils ne semblent pas avoir envisagé la seule explication possible, celle d'une transposition moléculaire avec migration du radical de l'organomagnésien qui vient ainsi secondairement prendre la place de l'halogène (*).



Chlorocyclohexanone. Bromomagnésiate de la chlorhydrine du cyclohexanediol. Alcoylcyclohexanone.

Ainsi, pendant de longues années, l'idée resta ancrée dans l'esprit de la plupart des chimistes que la réaction de Bouveault et Chéreau est une réaction de double échange, alors qu'en réalité elle comporte deux phases successives : *l'une*, normale, conduisant, comme toutes les réactions magnésiennes effectuées sur des composés cétoniques, à des alcools tertiaires mais avec conservation de l'halogène, c'est-à-dire à des chlorhydrines de glycols; *l'autre*, transpositrice, résultant de la déshalogénation magnésienne de ces chlorhydrines et conduisant, après migration du radical R, à des cétones dans lesquelles ce radical occupe la place où était fixé l'halogène dans la cétone chlorée initiale.

C'est seulement près de vingt ans plus tard, en 1924, que cette réaction fut reprise par Godchot et Bedos, non point pour en approfondir le mécanisme qui ne leur semblait pas discutable (**) (7), mais en vue d'obtenir les deux diméthyl-2.2 cyclohexanones *cis* et *trans* que ces auteurs pensaient pouvoir préparer à partir des deux chloro-2 méthyl-5 cyclohexanones diastéréoisomères. Toutefois, comme ils estimaient que cette formation a lieu par remplacement direct de Cl par CH_3, c'est-à-dire par double échange, ils crurent avoir obtenu les deux cétones diastéréoisomères qu'ils recherchaient et ils ne songèrent, à aucun moment, à envisager les deux phases de la réaction indiquées par moi dès 1903 : formation initiale de chlorhydrine et transposition ultérieure de celle-ci.

Chose curieuse, de ces deux phases, ce ne fut pas la première dont le mécanisme fut élucidé tout d'abord, bien qu'elle fut la plus facile à contrôler puisqu'il suffisait simplement d'isoler la chlorhydrine ainsi que je l'avais fait, en 1903, en série cyclique et comme je me décidai à le faire en 1934 pour la série cyclanique. C'est donc seulement la seconde phase de la réaction, c'est-à-dire la phase transpositrice, qui fut éclaircie la première et encore par une voie détournée dans laquelle l'étude de la déshalogénation magnésienne d'une chlorhydrine de cyclanediol montra que cette réaction peut s'accompagner d'un raccourcissement de cycle.

En effet, Godchot et Mlle Cauquil montrèrent, au début de 1928, qu'en faisant agir les organomagnésiens sur la chlorhydrine du cycloheptanediol (***) (18), toujours dans le but de remplacer le chlore par le radical du magnésien, on obtient, en présence d'un excès de magnésien, non pas l'alcoylcycloheptanol attendu, mais bien un alcool de la série cyclohexanique (19), ce qui impliquait que la réaction comportait un raccourcissement de cycle résultant d'une rupture du cycle initial

(*) Bien que je fusse personnellement intervenu à l'époque auprès de Bouveault, celui-ci ne se décida pas, jusqu'à sa mort survenue en 1908, à reprendre l'étude de cette question.

(**) Dans ces publications, les auteurs considèrent toujours la réaction de Bouveault et Chereau comme résultant d'un double échange.

(***) La même constatation de reccourcissement de cycle fut faite peu de temps après pour la série cyclohexanique non seulement par Godchot et Bedos pour ce qui concerne l'action de $IMgCH_3$ sur le chlorocyclohexanol, mais, aussi, par Vavon et Mitchovitch qui signalèrent un raccourcissement de cycle identique dans l'action du chlorure de magnésium cyclohexyle sur la même chlorhydrine.

suivie d'une fermeture sur un autre CH_2 du cycle. En définitive il s'agissait d'une transposition moléculaire évidente que Godchot et Cauquil constatèrent et qu'ils crurent appartenir à un type spécial; ils allèrent même jusqu'à proposer un mécanisme nouveau ne se rattachant à aucun des types jusque-là connus et ne pouvant par conséquent pas être considéré comme très vraisemblable.

C'est alors seulement que j'intervins à titre privé dans cette question en informant M. Godchot que le mécanisme ainsi proposé ne me paraissait pas acceptable et qu'une interprétation rationnelle découlant de mes travaux antérieurs semblait seule possible. J'envisageai notamment la formation intermédiaire d'aldéhyde cyclohexylformique que $IMgCH_3$ transformait ensuite en alcool secondaire. M. Godchot reprit ses expériences sans employer un excès de magnésien et, après avoir caractérisé l'aldéhyde en question, reconnut la justesse de mes vues (19).

Il y avait donc lieu de reprendre l'étude de cette réaction; elle le fut surtout par Vavon et ses collaborateurs qui examinèrent non seulement l'action de $IMgCH_3$ (*) (20) et de $BrMgC_6H_5$ (21) déjà réalisée par Bouveault et Chéreau en 1906, mais aussi celle d'un autre magnésien $BrMgC_4H_7$ (22).

Dans chacun de ces trois cas, ces auteurs obtinrent non plus comme Bouveault et Chéreau un seul produit, l'alcoylcyclohexanone, mais une autre cétone, un acidylcyclopentane, résultant, comme dans les cas ci-dessus, d'un raccourcissement de cycle.

Ici la transposition était évidente et ne pouvait pas être écartée. Mais l'un continua néanmoins, comme par le passé, à admettre que l'autre cétone formée dans la réaction, l'alcoylcyclanone, résultait d'un double échange (23).

C'est alors que je me décidai à intervenir dans le débat et, dès l'année 1932, dans une note consacrée surtout à la déshalogénation argentique des iodhydrines de cyclanediols (24), je montrai que, notamment dans le cas du méthyl-1 iodo-2 cyclohexanol-1, cette déshalogénation argentique présente la plus grande analogie avec la déshalogénation magnésienne qu'on observe dans la réaction de Bouveault et Chéreau avec $IMgCH_3$ et telle que venait de la décrire Mme Perlin-Borrel. Ces deux réactions donnent en effet naissance l'une et l'autre, d'une part, à la méthylcyclohexanone de Bouveault et, d'une part, à l'acétylcyclopentane, et toutes deux résultent d'une transposition semipinacolique analogue à celle que j'avais décrite en 1903 et qui consistait, comme je l'ai rappelé ci-dessus, dans la formation de phénylacétone par action de $BrMgC_6H_5$ sur la chloracétone.

Toutefois ce ne fut que deux années plus tard, lorsque je me fus assuré le concours de ma distinguée collaboratrice, Mlle Tchoubar, qu'il me fut permis d'intervenir directement dans cette question en reprenant méthodiquement l'étude de la réaction de Bouveault et Chéreau, c'est-à-dire en isolant dans chaque cas la chlorhydrine formée et en soumettant ultérieurement celle-ci à la déshalogénation magnésienne. Les trois cas étudiés par nous concernaient non seulement la réaction entre la chlorocyclohexanone et deux des magnésiens étudiés par Bouveault (tous deux repris récemment par Mme Perlin-Borrel pour $IMgCH_3$ et par Mitchovitch pour $BrMgC_2H_5$), mais aussi l'action de $IMgCH_3$ sur les chloro-méthyl-cyclohexanones étudiées par Godchot et Bedos en 1924.

Dans tous ces cas, l'opération étant conduite à froid et en introduisant le magnésien dans la chlorocyclanone, c'est-à-dire en n'opérant jamais en présence d'un excès de magnésien, nous pûmes isoler les chlorhydrines et constater, d'une part, que celles-ci ne contiennent aucun produit cétonique d'où absence de réaction secondaire conduisant aux alcoylcyclanones; d'autre part, que ces chlorhydrines sont constituées soit par l'un seulement des deux diastéréoisomères possibles, le *cis* et le *trans*, soit par leur mélange (*), mais avec prédominance de l'un d'eux,

(*) L'action de $IMgCH_3$ fut également examinée sur une autre cétone α chlorée par Cornubert et Borrel.

(*) Cette formation des deux chlorhydrines diastéréoisomères, avec prédominance exclusive ou relative de l'une d'entre elles, a pu être établie expérimentalement soit par leurs constantes physiques ainsi que celles de leurs dérivés (phényluréthanes, nitrobenzoates, etc.) ou de leurs produits de transformation (époxydes); soit par leurs différences de réactivité vis-à-vis des agents de déshalogénation alcaline, notamment pour les chlorhydrines des cyclanediols où Bartlett a constaté que la potasse à froid est sans action sur les *cis* alors qu'elle transforme les *trans* en époxydes; soit encore, comme on le verra plus loin, par la nature des produits fournis par leur déshalogénation magnésienne qui, en série cyclanique (Tiffeneau et Tchoubar), sont différents pour les *trans* (formation de cétones extracycliques avec raccourcissement du cycle) et pour les *cis* (formation de cétones intracycliques avec conservation du cycle). Théoriquement, ces faits confirment l'observation que nous avons faite antérieurement avec Jeanne Lévy concernant la formation tantôt exclusive (*Bull. Soc. Chim.*) tantôt prédominante (2) de l'un des deux diastéréoisomères lorsqu'on fait agir un organomagnésien sur les cétones présentant un carbone asymétrique au voisinage du CO, cette formation exclusive ou seulement prédominante résultant de l'influence inductrice plus ou moins forte exercée sur le carbone soit par la structure spatiale de l'ensemble de la molécule soit par l'atome de carbone asymétrique inducteur sur le carbonyle et à un degré variable suivant qu'inducteur et induit sont voisins ou éloignés.

savoir le *cis*, dans le cas des chlorocyclanones en C_4 et C_6 non substituées, et, dans le cas des chlorocyclanones substituées, tantôt le *cis*, tantôt le *trans*, suivant la structure spatiale de la chlorocyclanone substituée initiale.

Enfin si l'on traite ces chlorhydrines par une molécule d'un magnésien quelconque en chauffant le tout jusqu'à évaporation du solvant éthéré, on obtint dans chaque cas soit le mélange, soit l'une ou l'autre de deux cétones dont l'une appartient au type initial et résulte du remplacement secondaire de l'halogène par le radical du magnésien, alors que l'autre provient d'un raccourcissement du cycle et possède sa fonction cétonique en dehors du cycle (25).

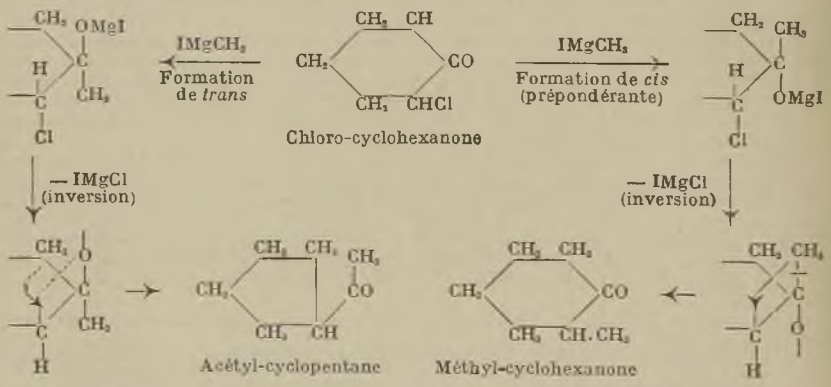
En même temps nous montrâmes que la formation de ces deux cétones résulte d'une transposition appartenant au type semipinacolique mais dans laquelle les deux substituants, R et CH_2, fixés sur le carbone porteur de la fonction alcool tertiaire (celle qui doit devenir cétonique), sont tous deux contraints d'émigrer, l'un, R, en donnant l'alcoylcyclohexanone sans modification du cycle, l'autre, CH_2, en donnant l'acidylcyclopentane dont la formation comporte un raccourcissement du cycle provoqué par la migration de ce CH_2, en même temps que la fonction cétonique devient extracyclique.

Pour achever cette étude, il restait une dernière étape à franchir. Le problème qui pouvait encore se poser était de savoir si les deux cétones ainsi formées provenaient toutes deux de la même chlorhydrine ou si chacune d'elles était issue d'une chlorhydrine différente, notamment de l'une ou de l'autre des deux chlorhydrines isomères, la *cis* et la *trans*. On sait en effet, comme nous l'avons dit plus haut, que l'action des organomagnésiens sur les chlorocyclanones peut conduire à un mélange en proportions inégales des deux chlorhydrines diastéréoisomères, l'une *cis*, l'autre *trans*.

Or nous parvînmes à séparer ces deux chlorhydrines et il nous fut donné de constater que tandis que la *cis* conduit à une alcoylcyclanone par migration de l'alcoyle, l'isomère *trans* conduit à un acidylcyclopentane par raccourcissement du cycle (26).

Il nous fut également possible de donner une explication rationnelle de ces deux transpositions différentes en montrant que lors de l'enlèvement de l'halogène il se produit une inversion de Walden, à la suite de quoi le radical qui émigre (R ou CH_2) est celui qui est spatialement le plus rapproché du lieu où s'est produite la perte d'halogène.

Dans le cas où l'on fait agir $IMgCH_3$ sur la chlorocyclohexanone, la réaction peut être formulée comme il suit :



Ainsi l'influence de la position spatiale déjà constatée dès 1934 (27) est désormais nettement démontrée (*) (28). Toutefois, comme j'ai pu le constater récemment avec Mlle Tchoubar et Le Tellier, l'influence qu'exerce ainsi la position spatiale *cis* ou *trans* et qui impose la migration préférentielle de l'un des deux substituants de la fonction alcool des chlorhydrines, ne saurait prévaloir contre une propriété parfois prééminente, l'aptitude migratrice, lorsque celle-ci parvient à l'emporter sur celle-là. En effet, lorsque le radical du magnésien est un phényle, et non comme dans les exemples ci-dessus un radical aliphatique,

(*) Cette notion a été étendue par nous à d'autres chlorocyclanones. Elle vient de recevoir une confirmation éclatante dans un récent travail de Mlle Cauquil et Tsatsas concernant l'action de $IMgCH_3$ sur les deux chlorodécalones. Au cours de ce travail, ces auteurs ont isolé les divers isomères que nos idées permettaient de prévoir, savoir les quatre méthyldécalones théoriquement possibles, sans régression de cycle, et trois acétylhexahydroindanes, avec régression de cycles.

l'influence des aptitudes migratrices du phényle l'emporte totalement sur la disposition spatiale, si bien que, quelle que soit cette disposition, qu'il s'agisse de l'isomère *cis* ou *trans*, c'est toujours le phényle qui émigre, d'où, comme conséquence, aucun raccourcissement du cycle, et, dans les deux cas, obtention, par migration du phényle, d'un seul et unique produit, la phénylcyclohexanone (29).

* * *

Telles sont, chronologiquement exposées, les constatations aussi curieuses qu'inattendues qu'il m'a été donné de faire au cours de ma longue étude de l'action des organomagnésiens sur les α-chlorocyclanones.

De l'ensemble de ces constatations, ainsi que de nombreuses autres, faites dans d'autres séries, j'ai été amené à établir une codification des phénomènes transpositeurs qui s'est montrée jusqu'ici si rationnelle et si logique que malgré leur allure capricieuse et apparemment non maîtrisable, j'ai pu parfois les utiliser non seulement pour redresser certaines erreurs d'interprétation mais aussi pour établir avec certitude certaines structures chimiques discutées.

Tout achevée que paraisse aujourd'hui cette étude, elle comporte encore diverses inconnues. Je souhaite que les notions que j'ai établies et les idées que j'ai émises puissent non seulement servir de guide aux chercheurs qui viendront après moi, mais encore les attirer dans un domaine qui reste des plus captivant et qui ne manquera pas de comporter des développements importants et probablement aussi des faits inattendus.

(1) Tiffeneau, *Bull.*, 1901, **25**, 276; *C. R.*, 1902, **142**, 1538. — (2) Tiffeneau, *Bull.*, 1901, **25**, 276; *C. R. Ac. Sc.*, 1902, **134**, 845. — (3) Tiffeneau, *Bull.*, 1914, **15**, 79; *C. R. Ac. Sc.*, 1914, **159**, 771. — (4) Mlle B. Tchoubar, *C. R.*, 1942, **215**, 224. — (5) Tiffeneau et Orékhoff. *Bull.*, 1921. **29**, 422. — (6) Fittig, *Liebig's Annalen*, 1860, **114**, 56. — (7) Tiffeneau et Jeanne Lévy, *Bull.*, 1927, **41**, 417; 1931, **49**, 1714. — (8) Breuer et Zincke, *Liebig's Annalen*, 1878, **198**, 182. — (9) Tiffeneau et Dorlencourt, *Ann. Chim. Phys.*, 1909, **16**, 248. — (10) *Revue générale des Sciences*, 1907, p. 587. — (11) *C. R. Ac. Sc.*, 1902, **134**, 774. — (12) Fourneau et Tiffeneau, *C. R.*, 1907, **145**, 437. — (13) Tiffeneau, *Bull.*, 1903, **29**, 1157. — (14) Tiffeneau, *Bull.*, 1903, **137**, 989. — (15) Tiffeneau, *Bull.*, 1901, **25**, 276; *C. R. Ac. Sc.*, 1902, **134**, 847, 1506. — (16) Tiffeneau, *Ann. Ch. Phys.*, 1907, **8**, 179; O. Sackur, *C. R. Ac. Sc.*, 1939, **208**, 1092. — (17) Godchot et Bedos, *C. R. Ac. Sc.*, 1924, **178**, 1374; 1925, **180**, 751; *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 95-98. — (18) Godchot et Bedos, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 521; Vavon et Mitchovitch, *C. R.*, 1928, **186**, 703. — (19) Godchot et Cauquil, *C. R.*, 1928, **186**, 767; *C. R.*, **186**, 955. — (20) Mme Perlin-Borrel, *Bull. Soc. Chim.*, 1932, **51**, 994; Cornubert et Borrel, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 804. — (21) Vavon et Mitchovitch, *Bull.*, 1929, **45**, 961. — (22) Vavon et Guédon, *Bull.*, 1930, **47**, 901. — (23) Même en 1935, Mitchovitch, *C. R.*, 1935, **200**, 1601, partageait encore cette manière de voir erronée. — (24) Tiffeneau, *C. R. Ac. Sc.*, 1932, **195**, 1284. — (25) Tiffeneau et Mlle Tchoubar, *R. Ac. Sc.*, 1924, **198**, 941. — (26) Tiffeneau, Tchoubar et Le Tellier, *C. R.*, 1943, **216**, 865. — (27) Tiffeneau et Tchoubar, *C. R.*, 1934, **199**, 360. — (28) *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**, **47**; *C. R. Ac. Sc.* 1944. — (29) Tiffeneau, Tchoubar et Le Tellier, *C. R.*, 1943, **217**, 588.

N° 82. — Note sur la réductibilité de l'oxyde et de l'hydroxyde chromiques ; par Paul PASCAL (11.12.44.)

Après avoir fait l'examen critique des documents bibliographiques contradictoires, on montre que la réduction de l'oxyde chromique hydraté ne peut avoir lieu aux environs de 450° et qu'elle ne peut donner d'oxyde chromeux, mais seulement du chrome, et ce, aux températures très élevées.

I. — *Données bibliographiques.*

A. — *La réductibilité des oxydes de chrome.* — La réduction de l'oxyde de chrome Cr_2O_3 par l'hydrogène est une opération difficile.

Sur la foi de Berzelius, Moissan (1) le déclare irréductible au rouge vif, et ne tient pas compte de l'indication donnée par Moberg (2) qui prétend dans sa thèse avoir obtenu l'oxyde chromeux CrO par action de l'hydrogène au rouge sur l'oxyde Cr_2O_3. Les publications de ce dernier auteur avaient été déjà critiquées avant la soutenance par Peligot (3).

Warren (4), puis van Wartemberg (voir plus loin), n'arrivèrent pas à réduire complètement l'oxyde chromique à moins de monter la température à 2.500° et la pression de l'hydrogène à 5 atmosphères. Newberg et Pring (5) opéraient à 2.000° et sous 150 kgs. De même, Meyer (6) constate que la réduction de l'oxyde de chrome par l'hydrogène ne commence que lentement au dessus de 1600°, sous la pression normale.

D'ailleurs, au début du moins, les auteurs, quand ils s'en préoccupent, ne sont

pas d'accord sur la nature du produit résultant de la réduction. Si Moberg, déjà cité, croit avoir préparé ainsi l'oxyde chromeux CrO, von Wartemberg, Warren, Newberg, et Pring, ainsi que Meyer, annoncent avoir obtenu le chrome métallique. C'est aussi l'opinion de Bankloh et de Henke (7) qui obtiennent le métal vers 1000° et observent que l'opération est facilitée par la présence de fer dans l'oxyde. La réduction de l'oxyde chromeux CrO est, par contre, une opération relativement plus aisée. Dieckmann et Hanf (8) signalent que cette opération peut être réalisée dans l'hydrogène, à 1000°, sous la pression ordinaire et ils obtiennent alors du chrome métallique.

Ainsi donc, dans les conditions où l'oxyde chromique Cr_2O_3 peut être réduit, on doit observer fatalement, en présence d'un excès ou réducteur, la libération du chrome métallique, sans qu'il soit possible de retrouver l'oxyde chromeux CrO éventuellement produit comme étape intermédiaire de la réduction.

Ceci est en parfait accord avec les expériences extrêmement soignées de von Wartemberg, Broy et Reinicke (9) et celles de von Wartemberg et Aoyama (10), qui notent l'absence totale d'un domaine d'existence de l'oxyde CrO dans la réduction par l'hydrogène de l'oxyde Cr_2O_3. Nous y reviendrons bientôt.

B. — *Rôle joué par la vapeur d'eau dans la réduction.* — L'étude détaillée de l'action de l'hydrogène sur l'oxyde chromique Cr_2O_3 et sur l'oxyde chromeux CrO a montré encore de façon irréfutable le rôle essentiel joué par les moindres traces d'eau dans la réaction surtout aux basses températures.

Déjà Moberg (11), avait indiqué qu'en chauffant l'hydroxyde chromeux $Cr(OH)_2$ on observait une oxydation par l'eau de l'oxyde anhydre CrO formé au début :

$$2\ CrO + H_2O = Cr_2O_3 + H_2$$

Ce résultat, déjà signalé par Peligot, qui l'observa à la température ordinaire sur l'hydroxyde chromeux (12) présente une très grande importance pour notre argumentation. Il montre que l'hydrogène, chargé de vapeur d'eau, ne peut réduire l'oxyde chromique (même quand celui-ci est obtenu à basse température) en oxyde chromeux, lorsqu'on reste dans la zone 400°-450°, que Moberg ne dépassait certainement pas.

Ce rôle de l'eau a été redémontré directement, sans aucune ambiguïté, au cours des dernières années.

Déjà van Wartemberg, Broy et Reinicke (13) avaient observé qu'il était nécessaire de dessécher avec soin l'hydrogène si l'on voulait lui faire réduire l'oxyde Cr_2O_3 et c'était à la même conclusion qu'aboutissait Rohn (14) la même année.

Mais van Wartemberg et Aoyama (15) allaient bientôt préciser la question de façon quantitative.

Ces deux auteurs ont en effet déterminé à chaque température (de 600° à 1150°) le rapport des pressions partielles de la vapeur d'eau et de l'hydrogène qui assurent l'équilibre entre l'atmosphère réductrice, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 et le métal (l'oxyde CrO intermédiaire ne pouvant pas apparaître comme phase stable). Ces valeurs donnent la pression relative maxima que ne doit pas dépasser la vapeur d'eau, si l'on veut que son mélange avec l'hydrogène n'empêche pas ce dernier de réduire l'oxyde Cr_2O_3.

Or, les valeurs logarithmiques du rapport des pressions s'expriment par une fonction exactement linéaire de l'inverse de la température absolue, qui permet ainsi d'extrapoler avec sécurité les résultats aux basses températures de 400°-450° qui nous intéressent actuellement.

On trouve ainsi qu'aux valeurs expérimentales extrêmes du rapport des pressions pH_2O et pH_2, soit :

$$10^{-3} \text{ à } 1150° \text{ et } 10^{-6} \text{ à } 600°$$

on peut faire correspondre la valeur extrapolée fort probable :

$$10^{-8} \text{ à } 400°$$

Puisque la réduction de l'oxyde Cr_2O_3 ne peut s'effectuer que si le rapport des pressions partielles de la vapeur d'eau et de l'hydrogène est inférieur aux valeurs précédentes, on voit la sensibilité extraordinaire de cette réaction aux moindres traces d'eau, surtout aux basses températures.

Revenons d'ailleurs sur le fait important que l'oxyde en équilibre avec le métal est visiblement l'oxyde vert Cr_2O_3. Il est même dit expressément, dans le mémoire cité de von Wartemberg et Ayoama, page 146, 2e colonne, lignes 3 et suivantes : « Das Cr_2O_3 geht also, in diesen Temperaturen, direct in Cr, nicht erst in CrO über ». Ce fait est en accord avec la réduction relativement facile de l'oxyde CrO, signalée, comme on l'a vu par Dieckmann et Hanf.

C. *La question des gels d'oxyde de chrome.* — Les oxydes généralement mis en œuvre par les auteurs précités étaient obtenus par déshydratation d'un gel d'hydroxyde précipité d'une solution saline. Il est rare qu'on puisse déduire des textes

publiés la manière plus ou moins précise dont a été effectuée cette préparation, et les opérations ne spécifient jamais, en particulier, si la température a été poussée au-delà de 900°, moment auquel l'oxyde microcristallin prend une structure plus nette (16) mais moins sensible aux réactifs, comme le fait prévoir l'incandescence qui accompagne la transformation .Le phénomène avait été déjà signalé par Berzélius (17) et étudié par de nombreux auteurs, en particulier par Le Chatelier (18) La question d'un état spécial des oxydes dans les gels hydratés précipités des solutions salines a été l'objet d'une controverse fort longue. Tandis qu'entre autres van Bemmelen (19) et Weiser (20) les croient formés de l'oxyde anhydre retenant de l'eau absorbée, d'autres, comme Bjerrum (21) ou Jovitschitsch (22) les regardent comme des hydroxydes définis retenant un excès d'eau, par adsorption. L'examen de la structure aux rayons X plaide cependant de plus en plus en faveur de la seconde interprétation. Ce mode très pénétrant d'analyse a été en effet poussé jusqu'au bout avec succès dans le cas de l'oxyde ferrique hydraté précipité : il a permis de constater déjà dans la solution colloïdale, la présence de micelles formées des hydroxydes isomères connus sous les noms de goethite et de lépidocrocite FeO(OH) (23) et Miligan et Waisser (24) y ont trouvé une troisième forme de même formule. Ces constituants se retrouvent dans le gel précipité.

Pour le gel d'oxyde chromique, l'identification des structures n'a pas été poussée aussi loin, mais Simon, Fischer et Schmidt (25) ont cependant constaté dans certaines préparations une organisation cristalline qui n'est pas celle de l'oxyde Cr_2O_3. Comme d'ailleurs Ipatieff et Kisselev (26) ont pu transformer le gel, par chauffe prolongée, en l'hydroxyde CrO(OH), il faut dès maintenant considérer les gels d'oxyde chromique hydraté, non pas peut-être comme formés uniquement de l'hydroxyde normal $Cr(OH)_3$, mais tout au moins, par analogie avec les dérivés ferriques, d'un constituant prédominant CrO(OH), sans proportion appréciable d'oxyde anhydre.

La question se pose alors de savoir comment un tel gel, déshydraté plus ou moins complètement par la chaleur en oxyde anhydre très divisé, se comportera à chaud, vis-à-vis de l'hydrogène.

Pour répondre à cette question, on ne trouve dans la littérature qu'un seul mémoire, paru tout récemment, sous les noms de Griffith, Hill et Plant (27); nous allons en montrer certaines faiblesses et contradictions, pour dire enfin qu'il reproduit, en les interprétant de façon erronée certaines expériences plus anciennes d'autres savants.

Les auteurs partent d'un gel d'oxyde chromique précipité et séché jusqu'à contenir encore 50,98 0/0 d'eau (33 0/0 de Cr). Ils le portent rapidement à la température, maintenue ensuite constante, de 450° et par échantillons de 10 g, dans divers courants gazeux (azote pur. azote mêlé de vapeurs d'un hydrocarbure ou d'hydrogène) tous débités à raison de 3.600 cm³ par heure.

Ils observent dans tous les cas une émission de vapeur d'eau, accrue d'ailleurs légèrement quand l'azote est additionné d'un gaz réducteur. Attribuant cette différence à une réduction de l'oxyde de chrome, ils expriment leurs résultats en calculant les quantités d'oxygène entraînées ainsi sous forme d'eau et trouvent :

Durée de chauffe	Perte dans azote seul	Perte dans azote + hydrogène	Différence
heures	0/0	0/0	0/0
2	24,5	26,0	1,5
5	29,3	36	6,7
10	30,3	37,5	7,2
15	30,5	38,5	7,6
20	31,6	39,5	7,9

Mais il est à remarquer qu'à chaque instant l'oxyde en traitement contient toujours un excès d'eau notable qui part lentement et constitue encore près de 19 0/0 de la matière au bout de 20 heures de chauffe à 450° dans l'hydrogène dilué.

De tout ce qui précède, il semble *a priori* qu'il soit impossible, surtout à la basse température de 450°, de parler d'une réduction d'un oxyde de chrome par le gaz humide qui circule à son contact. L'état physique de l'oxyde qui résulte d'une déshydratation des hydroxydes ou gel, ou qui préexisterait dans ce dernier, ne peut être invoqué comme étant favorable à la réaction, car les expériences faites à l'équilibre par von Wartemberg et Aoyama sont indépendantes de la structure de l'oxyde, et celles qui ont été effectuées au-dessous de 900° ne sont certainement pas relatives à une variété plus résistante de cet oxyde. Griffith, Hill et Plant ne donnent d'ailleurs aucune justification de leur interprétation : le résidu de l'opération n'est ni décrit, ni analysé : aucune réaction n'a été tentée qui mette en évidence, soit le chrome métallique possible, soit l'oxyde chromeux, improbable, si on se rapporte à ce que nous avons dit de son altérabilité spéciale dans la vapeur d'eau. Enfin et surtout, à la page 1424 du même travail, les auteurs discutent l'action

comparée sur l'oxyde chromique des vapeurs diluées dans l'azote de divers hydrocarbures. Ils conviennent que, s'il y a réduction, on n'observe aucune différence dans les vitesses d'enlèvement de l'oxygène à l'état d'eau sous l'action des vapeurs de benzène et de cyclohexane. Aux lignes 38 et suivantes, ils disent même expressément : « The hydrogen produced in the decomposition of cyclohexane does not take part in the reduction ».

Comme il paraît difficile d'établir une différence entre l'hydrogène mêlé intentionnellement à l'azote et l'hydrogène qui s'y ajoute par décomposition des vapeurs de cyclohexane en benzène, cette remarque des auteurs peut paraître constituer une contradiction à leur interprétation qui admet une réduction de l'oxyde de chrome; elle justifie par contre notre critique des résultats énoncés et l'on pourrait même y trouver un nouvel argument explicite à l'impossibilité de la réduction par l'hydrogène de l'oxyde de chrome dérivé d'un gel précipité, à la température de 450°. Ajoutons enfin que la différence des vitesses de départ de l'eau dans le courant d'azote mêlé d'hydrogène n'a rien qui doivent surprendre. Il y a déjà longtemps que Huttig et Strial (28) ont montré que les hydroxydes réductibles ou non, et en particulier l'hydroxyde de chrome, se déshydrataient plus vite dans l'hydrogène que dans l'azote. L'hydrogène n'intervient donc aux températures assez basses que pour faciliter la diffusion de la vapeur d'eau, par la légèreté de ses molécules H_2. La mémoire de Griffith, Hill et Plant ne fait ainsi que contrôler le travail précédent et il nous apporte un argument nouveau en faveur de l'intervention purement physique de l'hydrogène, puisque d'ailleurs ces mêmes auteurs en profitent pour démontrer en passant, à la fin de leur rédaction, le pouvoir adsorbant particulier des gels d'oxyde chromique déshydratés vis-à-vis de ce gaz. C'est précisément à cela qu'est due la facilité plus grande du déplacement par lui des molécules d'eau retenues dans le gel.

II. — *Données expérimentales nouvelles.*

Dans l'espoir de détruire complètement toute hésitation, nous avons institué une série d'expériences particulièrement soignées, en profitant des indications recueillies dans les publications de nos devanciers. Ces expériences ont porté sur un gel d'oxyde chromique hydraté préparé de la façon suivante :

80 g de nitrate chromique hydraté sont dissous dans un litre d'eau distillée. Après filtration, on ajoute une solution de 40 g d'acétate d'ammonium dans un litre d'eau. Ce mélange étant maintenu à 50°-60° C, on ajoute rapidement, en agitant un litre d'ammoniaque à 20 0/0. Après deux heures, on filtre le précipité gélatineux formé, on le lave trois fois par décantation après agitation dans trois litres d'eau distillée chaude; on filtre et on sèche enfin dans l'air sec à 50° C.

Le gel ainsi séché est noir, et présente une apparence vitreuse. Il est broyé en grains de petites dimensions, puis séché dans le vide pendant 8 heures, la température étant portée graduellement jusqu'à 250°. Le produit ainsi préparé est traité enfin pendant 5 heures par un courant d'hydrogène en augmentant peu à peu la température jusqu'à 400°. Pour réaliser une déshydratation poussée et augmenter les chances de réduction éventuelle par l'hydrogène, nous avons dans chaque expérience, opéré sur 2 g seulement d'oxyde Cr_2O_3, à l'état de gel désséché partiellement, et réglé le débit des gaz à la valeur élevée de 10.000 cm³ par heure; le gaz était chaque fois soigneusement désséché. Le gel d'oxyde de chrome maintenu dans le vide pendant 8 heures, jusqu'à la température maxima de 250°, contenait encore 29,35 0/0 d'eau totale, libre, adsorbée ou combinée. Chauffé à 400° pendant 5 heures, il ne contenait plus que 10,57 0/0 d'eau, si l'entraînement était fait à l'azote et 5,76 0/0, par entraînement à l'hydrogène. Nous retrouvions donc bien les résultats de Huttig et Strial déjà signalés et notre technique se trouvait ainsi contrôlée.

Pour savoir d'où provenait l'eau qui résultait de l'entraînement par l'hydrogène, il nous a fallu chercher si le résidu du traitement contenait du chrome ou de l'oxyde chromeux. Pour cela, sans interrompre le courant d'hydrogène, nous avons, dans le tube refroidi, traité le résidu par de l'acide chlorhydrique ou sulfurique dilué, qui avait été bouilli, pour l'obtenir débarrassé de toute trace d'oxygène et maintenu par barbotage sous une atmosphère d'hydrogène pur, pour lui conserver cette qualité. L'oxyde s'est dissous sans aucun dégagement gazeux, comme il l'aurait fait s'il avait contenu du chrome divisé ou même de l'oxyde chromeux en opérant à une température trop élevée.

La solution teintée en vert a été ensuite éprouvée au point de vue de ses propriétés réductrices, en la faisant écouler, après neutralisation, toujours sous courant d'hydrogène, dans des solutions de réactifs débarrassés encore d'oxygène dissous par les procédés rapportés plus haut : sels d'étain, de platine, d'or, solutions d'indigo, de bleu de méthylène, d'alizarine, etc. Ces essais répétés plusieurs fois et sur des échantillons différents n'ont jamais révélé la moindre trace de dérivés chromeux.

comme l'aurait donné la formation de chrome métallique ou d'oxyde chromeux, consécutive à la réduction du gel chromique.

En résumé, même en mettant en jeu les réactions les plus sensibles de la chimie, analytique et en évitant toute cause de réoxydation du gel éventuellement réduit il n'a pas été possible de constater autre chose qu'une déshydratation du gel chromique. La réduction à basse température ne se produit pas et ne fournit pas, en particulier, l'oxyde chromeux.

(1) Moissan, *Encyclopédie chimique de Fremy*, t. 3, 9e cahier, p. 196. — (2) Moberg, thèse de doctorat: *De oxydo chromoso*, Helsingfors, 1847. — (3) Peligot, *Comptes rendus*, **1844**, **19**, 609. — (4) Warren, *Chemical News*, 1894, **70**, 102. — (5) Newberg et Pring, *Proccedings of Royal Society*, 1916, **92** A, 276. — (6) Meyer, *Mitteilungen des k. Wilhelm*, Instituts Dusseldorf, 1932, **13**. 199. — (7) Bankloh et Henke, *Z. anorg. Chem.*, 1937, **234**, 307. — (8) Dieckmann et Hanf, *Zeitschrift fur analytische Chemie*, 1914, **86**, 361. — (9) Von Wartemberg, Broy et Reimcke, *Zeitschrift fur Elecktrochemie*, 1923, **29**, 214. — (10) Von Wartemberg et Aoyama, *Zeitschrift fur Elecktrochemie*, 1927, **33**, **144**. — (11) Moberg, *Journal fur praktische Chemie*, 1848, **43**, 114; 1848, **44**, 322. — (12) Peligot, *Comptes rendus*, 1844, **19**, 734. — (13) Von Wartemberg, Broy et Reinicke, *Zeitschrift fur Elektrochemie*, 1923, **29**, 214. — (14) Rohn, *Zeitschrift fur Mellalkunde*, 1923, **14**, 275. — (15) Von Wartemberg et Aoyama, *Zeitschrift fur Electrochemie*, 1927, **33**, 144. — (16) Böhm, *Zeitschrift fur anorganische Chemie*, 1925, **149**, 217. — (17) Berzélius, *Lehrbuch der Chemie*, 2e éd., 1834, **3**, 83. — (18) Le Chatelier, *Bulletin de la Société chimique de France*, 2e s., 1887, **47**, 300. — (19) Van Bemmelen, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 1888, **7**, 114. — (20) Weiser, *Journal of physical Chemistry*, 1920, **24**, 277; **26**, 401. — (21) Bjerrum, *Zeitschrift fur physikalische chemie*, 1910, **73**, 724. — (22) Jovitschitsch, *Helvetica chimica, Acta*, 1920, **3**, 46. — (23) Heller, Kratky et Nowothy, *Comptes rendus*, 1936, **202**, 1171. — (24) Miligan et Waisser, *Journal of the american chemical Society*, 1935, **57**, 238. — (25) Simon, Fischer et Schmidt, *Zeitschrift fur anorganische Chemie*, 1929, **185**, 107. — (26) Ipatieff et Kisselev, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1926, **598**, 1418. — (27) Griffith, Hill et Plant, *Transactions of the Faraday Society*, 1937, **33**, 1419. — (28) Huttig et Strial, *Zeitschrift fur anorganische Chemie*, 1932, **209**, 249.

N° 83. — Sur la viscosité des huiles fluides (*suite*) ; par Raymond LAUTIÉ (11.12.44.)

Discussion de formules à trois constantes reliant la viscosité à la température dans le cas des liquides analogues aux huiles fluides. En particulier, la formule de Slotte convient assez bien pour des fluidités pas trop petites, sous moins d'une atmosphère.

Dans deux mémoires antérieurs (1 et 2), j'ai démontré que la formule empirique :

$$[1] \qquad \varphi = K. \frac{(T - A)^x}{(B - T)^y}$$

à cinq constantes, reliant la fluidité φ à la température absolue $T = t + 273°,15$, s'applique parfaitement aux liquides purs normaux peu visqueux (hexane, tétrachlorure de carbone...) entre 0° et le point d'ébullition normale. Depuis, j'ai vérifié qu'elle traduit aussi bien les résultats expérimentaux pour des températures très inférieures à 0°, jusque vers la « *congélation* »; que de plus elle peut encore être utilisée dans le même domaine de températures, pour certains corps purs anormaux peu visqueux (eau, acide acétique...) pour les carbures d'hydrogène de masse élevée; pour les mélanges homogènes même parfois très visqueux et en particulier pour les huiles et quelques lubrifiants. Ces nouvelles constatations étendent considérablement sa validité. Malheureusement, contenant cinq constantes (K, A, B, x et y), qui me paraissent actuellement indépendantes les unes des autres, elle implique des calculs pour le moins très longs. Aussi ai-je cherché, pour les besoins de la pratique, à la simplifier *sans trop diminuer sa précision et son domaine d'application* ou même à la remplacer par d'autres relations d'un maniement mathématique plus commode et plus rapide.

De l'ensemble de mes recherches sur les essences légères et sur les huiles fluides, je crois pouvoir déduire d'abord qu'*une formule à trois constantes* convient dans les cas usuels, pour un domaine de températures suffisamment large, tant avec les liquides fluides qu'avec les liquides assez visqueux. En prenant moins de trois constantes, on n'arrive à représenter que les corps fluides et encore dans une zone de températures parfois trop réduite. Avec plus de trois constantes, certes, les résultats sont améliorés, surtout en ce qui concerne les huiles; mais la difficulté des calculs ne correspond pas toujours à la précision obtenue. Par exemple, une relation comme [1] n'est intéressante que pour des études précises très particulières.

Dans la pratique la plus courante, et sauf des cas spéciaux, (larges domaines ou basses températures), dans certains intervalles de température, on se contente avec succès d'une formule à trois constantes. Parmi les nombreuses formules

empiriques à trois constantes possibles, j'en ai imaginé quinze dont certaines dérivent plus ou moins directement de [1]; mais en définitive, *cinq seulement* m'ont paru résoudre convenablement le problème tant par la simplicité des calculs que par la précision :

$$[2] \qquad \log \varphi = a + \frac{b}{T} + d.\log T$$

$$[3] \qquad \log \varphi = a + \frac{b}{T - A}$$

$$[4] \qquad \log \varphi = a + \frac{b}{T^2}$$

$$[5] \qquad \varphi = K.(T - A)^x$$

$$[6] \qquad \varphi = K.T^c + C$$

valables pour des pressions constantes voisines ou inférieures à une atmosphère ou le long de la courbe de vaporisation.

On remarque aussitôt que [2] et [4] supposent que la température et la fluidité s'annulent en même temps. Au contraire [3], [5] et [6], en accord avec la formule [1] plus complexe, admettent que la fluidité s'annule à une température (A) supérieure au zéro absolu. Cette dernière façon de voir paraît la meilleure, avec ma simplification et conduire aux formules empiriques à trois constantes les plus précises vers les basses températures et surtout pour les liquides visqueux.

Quand on refroidit lentement une huile, de façon que chaque point de la masse soit à la même température, on constate qu'elle s'épaissit peu à peu. Il n'est pas rare de voir apparaître et flotter dans le liquide des flocons mous qu'on détruit pratiquement par une énergique agitation. Bientôt tout se prend en une masse demi-solide, facile à traverser. L'huile prise est alors dans une espèce d'état vitreux. Peu à peu il devient moins facile de la pénétrer. Le passage de l'état liquide habituel au magma consistant est plutôt rapide, mais souvent peu net et connu à quelques degrés près seulement. Jusque-là, les lois de Poiseuille sont vérifiées et la courbe de fluidité décroît d'une façon continue, sans anomalie saillante. En résumé, la seule chose que manifeste l'abaissement régulier et lent de la température, c'est une augmentation de plus en plus rapide de la viscosité qui devient pratiquement infinie à la prise en masse, surtout si on la compare à celle mesurée, par exemple, à 30° au-dessus. La constante (A) essaie de traduire ce phénomène que ne paraît pas prévoir [2], [4] et [8]. Il est donc normal que [1], [3], [5], [6] et [9], en particulier dans la zone des basses températures, leur soient souvent préférables. Cependant, il faut reconnaître que la température définie par (A) est plutôt assez mal déterminée. Elle varie d'une formule à l'autre, bien que conservant un même ordre de grandeur. A noter que le point (A) n'est pas le point de fusion (exemple de l'acide acétique), ni le point triple (exemple de l'eau). Ce n'est qu'un point fictif, beaucoup plus bas, et résultant de ces formules empiriques insuffisantes aux très grandes viscosités.

Formule de de Guzman généralisée. — La formule [2] n'est autre que celle de De Guzman (1 et 2) dans laquelle on a ajouté le troisième terme logarithmique. Pour les corps purs, on peut dire qu'elle est correcte de 0° au point d'ébullition normale. Avec les mélanges complexes, elle est d'autant meilleure qu'on s'écarte davantage de l'état vitreux. Dans l'ensemble, sa précision est convenable même avec les liquides visqueux, alors que dans de tels cas, la relation originale de De Guzman laisse parfois à désirer. Les résultats, bons au-dessus de 0°, sont par contre d'autant moins acceptables qu'on abaisse la température vers l'état pâteux. Il est donc préférable de la réserver pour les essences légères ou demi-lourdes ou pour tous les liquides au-dessus de 0°. Dans le cas général, si elle n'est pas vérifiée, on ne doit pas admettre, *à priori*, que le fluide étudié subit des polymérisations variables avec la température. Les écarts constatés peuvent plus simplement signifier qu'on approche de la prise en masse, phénomène qu'il faudra d'abord rechercher avant de conclure.

Les constantes (a), (b) et (d) peuvent varier beaucoup suivant le choix des données pour leur calcul et l'étendue de l'intervalle des températures, sans que le résultat final sur la fluidité soit différent. Ceci prouve que [2] n'est surtout qu'une formule d'interpolation ne traduisant pas exactement toutes les variations de la viscosité avec la température sur la courbe de vaporisation.

Formule de Vogel. — La formule [3] proposée par Vogel dès 1921 est supérieure à [2] dans la majorité des cas, surtout pour les liquides complexes visqueux des qu'on aborde les basses températures. Elle revient pratiquement à [2] simplifiée (relation de De Guzman) quand la constante (A) est petite devant T, c'est-a-dire quand le liquide est fluide ou quand la température est suffisamment élevée.

La formule [4] surclasse [2] et même parfois [3], [5] et [6] aux températures assez hautes; mais elle est moins commode pour les calculs que ces dernières : aussi je ne l'utilise que dans des cas exceptionnels. Par contre, elle ne vaut pas la formule de Vogel vers les basses températures. En définitive, des trois premières relations envisagées [2], [3] et [4], c'est celle de Vogel qui présente le plus de certitude, surtout pour les viscosités importantes.

Formule de Batschinski. — En 1911, Batschinski (3) a proposé :

$$[7] \qquad \varphi = KT^3$$

Sauf pour de rares fluides (hexane), elle me paraît peu défendable, même dans un intervalle de températures restreint (une quarantaine de degrés) et même pour des liquides normaux très peu visqueux. En effet, portons en abscisses log T et en ordonnées log φ. La représentation graphique obtenue n'est linéaire le plus souvent que dans un domaine étroit. Dans les cas les plus favorables, la droite qui, pratiquement, se confond avec la courbe vraie, admet un coefficient angulaire différent de trois, proposé par Batschinski. La règle [8] plus générale et souvent proposée :

$$[8] \qquad \varphi = KT^x$$

n'est donc pas toujours une amélioration importante de [7]. Son domaine de validité varie d'un corps à l'autre, d'une façon souvent imprévisible, comme le prouve le tableau I suivant :

Tableau I.

Nom du corps	Poids moléculaire	Intervalle de validité	Exposant (x)
Hexane	86	0°– 60°	3,00
Octane	114	10°–110°	3,30
Acide acétique	(60)n	50°–110°	3,76
Benzoate de benzyle	212	inexistant	incalculable
Huile n° 1	350	20°– 80°	7,30
Huile n° 2	420	20°– 70°	12,73
Huile n° 3	450	50°–100°	11,30
Huile n° 4	700	50°– 80°	10,22

Les huiles n° 1, n° 2, n° 3 et n° 4 sont des mélanges complexes de carbures d'hydrogène saturés et non saturés, obtenus par condensation synthétique hydrogénante de l'éthylène. Leur mode de préparation, leur composition approchée et leurs propriétés physiques font l'objet d'un autre mémoire.

Du tableau I précédent, il ressort que la règle de Batschinski serait presque une espèce de loi limite, applicable au corps pur normal très fluide. L'exposant s'écarterait d'autant plus de trois et le domaine de validité serait d'autant plus réduit que le liquide aurait une plus grande viscosité. En fait, pas même [8] ne convient pour les huiles. Ceci est normal car on peut regarder cette dernière comme une simplification poussée de [1] dans laquelle on aurait posé $A = y = o$, ou encore une simplification de [5] et [6] en faisant $A = C = o$.

Formule de Slotte. — Dans [1], en posant $y = o$, je retrouve [5], proposée dès 1888 par Slotte et surtout utilisée par Thorpe et Rodger (1894) au cours de leurs recherches classiques sur la viscosité des liquides purs, normaux ou non, mais peu visqueux. J'ai pu l'appliquer d'une façon très satisfaisante à la fois aux liquides purs quelconques et aux huiles. Sa valeur paraît indéniable et souvent supérieure à celle de la relation de Vogel, même vers l'état pâteux, fût-il très bas.

Je prend par exemple l'huile n° 1. C'est un liquide légèrement jaune, de densité absolue à 15°, de 0,8895, d'indice de réfraction à 15°, pour la raie jaune du sodium, de 1,4918. Son poids moléculaire par cryoscopie dans le benzène vaut 350. Le point de congélation totale se situe vers (— 36°). Il est assez net. Entre (— 20°) et (+ 100°), la fluidité suit la relation :

$$\varphi = 0{,}000007674\ (t + 36)^{1{,}05}$$

comme il ressort du tableau II :

Tableau II.

t	—20°	—10°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	70°	90°
Viscosité CGS expé . .	28–29	6,41	2,35	1,12	0,61	0,36	0,24	0,16	0,086	0,051
Viscosité CGS calc. . .	27,7	6,30	2,33	1,10	0,60	0,36	0,24	0,16	0,086	0,051

Entre (— 20°) et (— 30°), je n'ai pu obtenir des résultats sûrs avec le viscosimètre du type Oswald. Ce domaine de températures mériterait de nouvelles expériences précises. Le point (A) est à (— 36°), confondu exceptionnellement avec le point de congélation.

En général, l'exposant (x) semble plus élevé pour les liquides associés ou visqueux que pour les liquides fluides (1,29 pour l'isopentane; 2,32 pour l'isohexane) sans que j'aie pu trouver de relation entre lui et les deux autres constantes ou la constitution moléculaire. Par exemple, l'eau pure, liquide reconnu comme fortement polymérisé, suit la relation à exposant normal (1,544) :

$$\log = 1{,}544.\log (t + 43°) - 0{,}7770$$

entre (— 5°) et (+ 90°), comme le montre le tableau III qui se rapporte aux mesures de Thorpe et Rodger (1894) et de Horking (1909) :

Tableau III.

t	— 5°	0°	10°	20°	30°	40°	50°	70°	90°
φ CGS expé	46,70	55,78	76,75	99,80	125,31	152,90	182,48	246,3	316,4
φ CGS calc	45,94	55,60	76,77	100,10	125,6	153,5	182,9	247,1	317,7

On arrive pour (A) à une température de (— 43°), alors qu'on peut refroidir l'eau liquide jusqu'à (— 80°) avec précaution sans produire de cristallisation, donc sans annuler la fluidité. A remarquer que la courbe des liquides surefroidis prolonge sans anomalie, celle tracée au-dessus du point de fusion et que ce dernier point n'apporte aucune perturbation. Il ressort bien de cet exemple que la constante (A) n'est pas le point de fusion, ni même le point triple.

Quand la température est élevée et le corps peu visqueux, on voit que [5] devient équivalent à [8]. Cette dernière doit donc s'appliquer de préférence aux températures assez hautes. On le vérifierait avec les nombres du tableau II.

Formule n° 6. — Comme [5], la formule [6] est un nouveau moyen de perfectionner [8] par l'introduction d'une troisième constante. En général, son exposant (x) varie assez d'un liquide à l'autre. Il est d'autant plus grand que le liquide est plus visqueux sans qu'on puisse pour le moment préciser davantage.

Exemple du benzoate de benzyle :

$$\log (\varphi + 15{,}0) = 4{,}5454.\log T - 9{,}80894$$

dont les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.

Tableau IV.

	5°	15°	25°	40°	60°	80°	100°	120°	140°
φ CGS expé	5,18	8,24	12,06	19,07	30,67	44,56	60,39	81,96	99,70
φ CGS calc	4,96	8,44	12,37	19,22	30,35	44,12	60,95	81,30	105,60

Exemple de l'huile n° 2 :

$$\log (\varphi + 0{,}80) = 10.\log T - 24{,}2905$$

dont on trouve les résultats dans le tableau V. Cette huile se congèle à (— 28°). Elle a les constantes suivantes :

$D_4^{15} = 0{,}8879$; $n_D^{15} = 1{,}4913$ et pour poids moléculaire 420 mesuré cryoscopiquement dans le benzène pur.

Tableau V.

t	0°	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
φ CGS expé .	0,38	0,89	1,59	2,52	3,82	5,53	7,75	10,70	14,59	19,63	26,10
φ CGS calc ..	0,378	0,888	1,589	2,518	3,823	5,534	7,79	10,75	14,59	19,55	25,91

La formule conduit à un point (A) de (— 10°), supérieur au point de congélation (— 28°). Le plus souvent, pour les huiles, ce point (A) est assez voisin mais toujours en dessus du point de congélation et rarement confondu.

J'ai montré antérieurement (2) que :

$$[9] \qquad \varphi = \varphi_0 + K.T^x$$

cas particulier de [6] avec $x = 3$. D'après les résultats qui précèdent, elle ne peut pas être toujours correcte ni suffisante. Cependant, comme elle est satisfaisante

dans beaucoup de cas intéressants et qu'elle conduit à des calculs plus rapides, je vais préciser les conditions de validité. Portons en ordonnées φ et en abscisses T. Nous constatons aussitôt que pour un grand nombre de liquides, la courbe représentative se confond pratiquement avec une droite dans un certain intervalle de températures, en général vers les hautes températures. Là seulement, la relation [9] est applicable. Les écarts s'accusent de plus en plus quand on va vers le point de congélation. Ils sont tantôt positifs, tantôt négatifs, mais plutôt négatifs. Autrement dit, la courbe vraie, *vers les basses températures*, est au-dessus de la droite théorique dans la majorité des cas (octane, benzène, acétate de propyle, éther, tétrachlorure de carbone, brome, acide acétique, eau) et au-dessous dans quelques cas (pentane, acétone, chloroforme, alcool éthylique). Donc la formule s'applique *très fréquemment* dès que *la fluidité dépasse une certaine valeur* qui se trouve réalisée pour les constituants des essences légères et divers composés usuels, dès la température ordinaire. Cette valeur atteinte, la relation [9] s'applique aux liquides surefroidis (eau, acide acétique, benzène, naphtalène), c'est-à-dire au-dessous du point de cristallisation; aux liquides au-dessus de la température d'ébullition normale, sur la courbe de vaporisation (acétone au-dessus de 56°,4, point d'ébullition normale jusqu'à + 110°). Des liquides polymérisés peuvent lui obéir (eau, de (— 9°) à (+ 110°); acide acétique de (+ 14°) à (+ 120°); acétone de (0°) à (+ 110°). Par contre, d'autres liquides associés ne la suivent pas : alcool éthylique de (— 90°) à (+ 60°); acétone de (— 90°) à (— 10°). D'ailleurs l'alcool éthylique ne suit aucune des règles citées dans ce mémoire, entre (— 90°) et (+ 60°). Je fixe la valeur minima de la fluidité à 20 C. G. S. pour que [9] soit applicable avec sûreté. A titre d'exemple, je donne les valeurs de la fluidité pour quelques liquides usuels, et les domaines de validité observés pour [9].

Nom	Température t	Fluidité à t	Température de fusion	Domaine de validité
Pentane	20°	431,0	— 129°,9	— 10° à + 30°
Hexane	20°	312,5	— 94,°5	— 10° à + 60°
Heptane	20°	243,6	— 90°,5	0° à + 90°
Octane	20°	185,9	— 56°,5	0° à + 120°
Isopentane	20°	448,4		— 10° à + 30°
Isohexane	20°	333,3		— 10° à + 60°
Benzène	20°	154,1	+ 5°,48	+ 6° à + 185°
Acide acétique	20°	82	+ 16°,6	+ 14° à + 110°
Brome	20°	100,7	— 7°,3	0° à + 50°
Éthylbenzène	20°	150,0	— 92°,8	0° à + 130°
Paraxylol	20°	155,4	— 15°,6	0° à + 130°
CCl_4	20°	103,2	— 26°,0	0° à + 70°
CCl_3 CCl_3	20°	112,0		0° à + 120°
Naphtalène	80°,06	102,56	+ 80°,06	+ 80°,06 à + 150° incorrect de :
Acide glutarique	100°	6,55	+ 98°,1	100° à + 140°
Acide glutarique	140°,0	17,12	+ 98°,1	+ 140° à + 200° incorrect de :
Benzoate de benzyle	21°,0	9,0	+ 21°,0	0° à + 40°
Benzoate de benzyle	40°,0	19,07	+ 21°,0	+ 40° à + 140°
Benzophénone	120°,0		+ 47°,86	+ 120° à + 250°
Hexyl-2 naphtalène $C_{16}H_{20}$	38°,0	20,8		+ 38° à + 100°
Diéthyl-3.12 tétradécane $C_{18}H_{38}$	20°	21,7		0° à + 100°
Oxalate diéthylique	20°	49,6		0° à + 160°

Il se peut d'ailleurs que les domaines de validité pour tous ces corps soient plus larges vers les hautes températures, mais actuellement ces données manquent encore.

En résumé, la formule [9] est valable pour les liquides purs ou complexes, non associés ou de polymérisation peu variable, dès que la fluidité dépasse 20. Si elle n'est pas satisfaite, c'est que le liquide est soumis à des polymérisations importantes. L'inverse n'est pas vrai. En effet, l'eau, liquide associé, obéit à [9] depuis (— 10°) jusqu'à (+ 110°) :

$$\varphi = 0{,}00000945 . T^2 - 136$$

s'annulant vers (— 30°). On pourrait supposer qu'en remplaçant la formule [9] à deux constantes par le développement complet du polynôme du troisième degré, exigeant quatre constantes, on améliorerait grandement les résultats. Il n'en est pas toujours ainsi, ou tout au moins la précision acquise ne correspond pas aux difficultés des calculs.

Par exemple, pour l'eau, j'ai :

$$\begin{cases} \varphi = (t + 50^\circ,1) . [1{,}11317 + 0{,}015884 . t - 0{,}000035625 . t^2] \\ \varphi = 55\,77 + 1{,}908963 . t + 0{,}0141062 . t^2 - 0{,}000035625 . t^3 \end{cases}$$

valable de (— 10°) à (+ 100°) (s'annulant à (— 50°,1), alors que l'eau surefroidie admet une fluidité notable à (— 80°), en somme pas supérieure à la précédente plus simple et qui, étant donné le signe de l^a, serait insuffisante aux températures élevées.

D'après les remarques précédentes, la règle des fluidités isothermes [10] que j'ai indiquées (2) précédemment :

$$[10] \qquad \varphi_2 = a.\varphi_1 + b$$

n'est valable que si les deux liquides à comparer ont tous deux, dans l'intervalle de températures considéré, leurs fluidités isothermes φ_1 et φ_2 supérieures à vingt. Cette condition remplie, si on n'obtient pas une droite, un des deux liquides au moins est polymérisé fortement. Par contre, si on arrive à une droite, on ne doit pas conclure que les deux liquides sont normaux. Un au moins peut être anormal. En réalité, l'exactitude de [10] dépasse celle prévue par les conditions imposées chaque fois que le liquide de référence est chimiquement voisin du liquide à étudier et si leur viscosité est du même ordre de grandeur. Autrement dit, on ne fait pas usage d'un seul liquide de base, mais de quelques-uns répartis sur toute l'échelle des fluidités. Grâce à eux, la règle [10] reste correcte pour certaines fluidités inférieures à vingt et permet de calculer avec certitude par interpolation des viscosités manquantes ou de déceler des anomalies.

La seconde formule de comparaison isotherme :

$$[11] \qquad \varphi_2 = \frac{a.\varphi_1}{1 + b.\varphi_1}$$

contrairement à ce qu'on imaginerait *à priori*, ne surclasse pas [10] surtout vers les basses températures, à moins d'étudier un couple de liquides de comportements voisins. En pratique, [10] lui est nettement supérieure, à moins d'ajouter au numérateur une troisième constante :

$$[12] \qquad \varphi_2 = \frac{a.\varphi_1 + c}{1 + b.\varphi_1}$$

Alors [12] plus compliquée et nécessitant un troisième couple de données, peut être meilleure que [10], plus particulièrement vers les basses températures. Mais alors, pour autant de données expérimentales et des calculs guère plus longs, je préfère :

$$[13] \qquad \log \varphi_2 = \frac{c + a.\log \varphi_1}{1 + b.\log \varphi_1}$$

Conclusions. — Dans l'intervalle des températures pratiques, des formules, au moins à trois constantes, peuvent traduire assez correctement les variations de la viscosité en fonction de la température, même pour des corps peu fluides. Parmi les relations empiriques à trois constantes possibles, celles qui annulent la fluidité *au-dessus* du zéro absolu, en un certain point (A), paraissent plus correctes vers l'état pâteux. Au point de vue physique, ce point n'est pas le point de fusion ni le point triple. Il doit se trouver vers l'état vitreux et ne correspond pas à un véritable point de changement d'état. Il résulte surtout des formules empiriques proposées. Aussi sa valeur varie légèrement d'une à l'autre. L'annulation de fluidité en ce point n'est pas une réalité mais une approximation, ou plutôt un simple moyen de traduire la croissance rapide de la viscosité quand un liquide quelconque surefroidi approche de l'état vitreux ou s'y trouve vraiment; quand, plus simplement, une huile va se congeler en une masse pratiquement solide C'est pourquoi ces formules conviennent pour certains verres, — corps qui passent. de l'état vitreux à l'état liquide, insensiblement, sans points remarquables, — tant que leur viscosité n'est pas énorme. Autrement dit, aucune des formules étudiées ne s'applique entièrement à *tout* le domaine des états condensés stables ou non (au-dessous de la température critique, les états cristallins exclus). Elles ne peuvent être valables que franchement au-dessus du point fictif (A), donc surtout aux températures élevées, ou à partir d'une certaine valeur de la fluidité En particulier, en imposant à celle-ci de dépasser un minimum arbitraire de 20 CGS on arrive à une simplification qui fait de la fluidité une fonction linéaire du cube de la température absolue.

(1) R. Lautié, *B. S. C.*, 1940, 7, 690. — (2) R. Lautié, *B. S. C.*, 1944, 11, 157. — (3) Batschinski, *Zeit. fur phys. chem.*, 1914, 84, 644.

N° 84. — L'effet Raman et l'influence de quelques catalyseurs dans la préparation du paratertiobutyltoluène et du tertiobutylxylène symétrique ; par Roger PAJEAU (11.12.44).

L'effet Raman montre que dans la préparation du paratertiobutyltoluène par la réaction de Friedel et Crafts, il se forme un mélange d'isomères : le chlorure ferrique favorise plus que le chlorure d'aluminium la substitution en para. La condensation du toluène et de l'alcool isobutylique, en présence d'acide sulfurique fournit le paratertiobutyltoluène. Tandis que le chlorure ferrique et l'acide sulfurique sont sans action sur chacun des produits préparés avec les autres catalyseurs, le chlorure d'aluminium les transforme en un mélange dans lequel la proportion des dérivés méta et para est constante.

Avec le métaxylène, le chlorure d'aluminium, le chlorure ferrique et l'acide sulfurique donnent le tertiobutylxylène symétrique.

Au cours de ces recherches, il a été observé qu'en faisant agir le brome sur l'alcool isobutylique, on obtient un bromure d'isobutyle dont le spectre Raman ne présente aucune raie caractéristique du bromure de tertiobutyle.

La constitution de certains hydrocarbures benzéniques possédant un radical tertiobutyle a fait l'objet de nombreuses discussions. Jusqu'ici, tous les auteurs ont déterminé ces corps en les soumettant à des actions chimiques. Il nous a paru intéressant d'utiliser dans cette question la spectrographie Raman dont on connaît les avantages pour la recherche des isomères.

Tertiobutyltoluènes.

Nous avons étudié les tertiobutyltoluènes préparés par la réaction de Friedel et Crafts et par le procédé de Verley.

Lorsque le toluène agit sur un halogénure d'isobutyle ou de tertiobutyle en présence de chlorure ou de bromure d'aluminium, le tertiobutyltoluène formé serait le dérivé méta, selon W. Kelbe et A. Baur (1) (2), Buu-Hoi et P. Cagniant (3) ; si l'on emploie le chlorure ferrique, on obtiendrait le dérivé para, d'après M. Bialobrzeski (4), Buu-Hoi et P. Cagniant (3) ; par contre, W. Kelbe et G. Pfeiffer (5) M. Konovaloff (6), J.-B. Shoesmith et J. M. Mac Gechen (7) prétendent qu'il se formerait avec les catalyseurs précédents, non un corps pur, mais un mélange des isomères méta et para.

Nous avons utilisé 184 g de toluène, 45 g de bromure d'isobutyle et 8 g de chlorure d'aluminium. Le mélange était chauffé modérément et au bout d'une heure la masse théorique d'acide bromhydrique s'étant dégagée, le résultat de l'opération a été soumis aux traitements habituels. Nous avons déterminé le spectre Raman de la portion distillant de 170° à 193° qui sont les points d'ébullition extrêmes des isomères pouvant se former (la majeure partie distille vers 188°).

La même préparation fut effectuée en substituant au chlorure d'aluminium 4 g de chlorure ferrique. Le spectre Raman du liquide obtenu dans les mêmes intervalles de température fut comparé au précédent.

On a alors constaté que dans les deux cas, les fréquences sont les mêmes ; seules les intensités relatives des raies varient. On peut donc admettre que ces liquides renferment les mêmes constituants en proportions différentes. Par conséquent, il ne se formerait pas avec le chlorure d'aluminium ou le chlorure ferrique un tertiobutyltoluène pur, mais un mélange d'isomères dans lequel prédomine l'un ou l'autre des constituants suivant la nature du catalyseur.

Nous nous étions proposé de comparer le spectre des liquides précédents avec celui d'un isomère pur mais nous avons obtenu des résultats négatifs dans des essais de préparation par condensation de dérivés halogénés du toluène avec le bromure de tertiobutyle au moyen du sodium ou du magnésium. La confirmation de la présence simultanée des dérivés méta et para a été fournie par le spectre du tertiobutyltoluène préparé suivant le procédé de Verley (8). Dans un mélange comprenant 92 g de toluène et 25 g d'alcool isobutylique agités mécaniquement ont été introduits goutte à goutte 200 g d'acide sulfurique de densité 1,84. Après avoir recueilli le liquide qui distille dans les mêmes intervalles de température que précédemment, nous avons obtenu son spectre Raman.

Dans le tableau suivant sont indiquées les fréquences ν en cm^{-1} et les intensités i des raies qui figurent dans les spectres des corps préparés en utilisant le chlorure d'aluminium ou le chlorure ferrique ou l'acide sulfurique et que nous appellerons respectivement liquides (I), (II), (III).

On remarque que des fréquences appartenant aux spectres des liquides (I) et (II) ne figurent pas dans le spectre du liquide (III), notamment les raies 137 et 691 qui sont relativement intenses : c'est donc la preuve qu'il y a dans (I) et (II) un constituant qui n'existe pas dans (III) ou qui n'existe qu'en faible proportion. La préparation de Verley aboutit au paratertiobutyltoluène. Les raies 137 et 691 qui semblent, par conséquent, caractéristiques du métatertiobutyltoluène sont

ν	i			ν	i		
	Cl_3Al (I)	Cl_3Fe (II)	SO_4H_2 (III)		Cl_3Al (I)	Cl_3Fe (II)	SO_4H_2 (III)
137	9	6		930	3	3	3
220	3	3	2	1004	10	6	4
294	1	2	2	1033	1	1	
409		1	2	1095	1		
507	1	3	3	1113	3	7	8
525	2	1		1198	5	6	7
546	4	2		1215		2	4
595	1	1		1272	3	2	1
642	2	5	5	1313		1	1
691	6	4		1379	3	4	5
795	5	10	10	1444	4	4	4
848	1	3	3	1463	4	4	4
897	2	1		1616	5	6	6

plus intenses dans le spectre du liquide (I) que dans celui du liquide (II) : ce qui montre bien la prédominance de l'isomère méta dans (I); une remarque analogue peut être faite en ce qui concerne l'isomère para dans (II). Ainsi la réaction de Friedel et Crafts fournit un mélange, mais, contrairement aux résultats de J. B. Shoesmith et J. M. Mac Gechen (7), les constituants ne se forment pas dans la même proportion quel que soit le catalyseur : les spectres de diffusion prouvent que le chlorure ferrique favorise plus que le chlorure d'aluminium la substitution en para.

Dans des conditions analogues aux précédentes, nous avons fait agir sur le toluène du chlorure de tertiobutyle en présence soit de chlorure d'aluminium, soit de chlorure ferrique. Les liquides ainsi préparés ont fourni des spectres respectivement identiques à ceux qui ont été obtenus avec le bromure d'isobutyle. L'effet Raman confirme ici que les catalyseurs utilisés transforment le radical isobutyle en tertiobutyle. En outre, les proportions d'isomères n'ont pas varié.

La température paraît être également sans influence : les réactions avec le bromure d'isobutyle et les chlorures métalliques précédents ont été réalisées en maintenant dans le mélange, durant 48 heures, une température de 15°. On obtient pour chaque liquide le même spectre que dans le cas où les réactions ont lieu à chaud, en une heure.

Pour étudier l'influence du chlorure d'aluminium, du chlorure ferrique et de l'acide sulfurique nous avons soumis chacun des liquides (I), (II), (III) à l'action des deux catalyseurs qui n'avaient pas servi à l'obtenir.

Ainsi le mélange de tertiobutyltoluène préparé avec le chlorure d'aluminium fut traité par le chlorure ferrique et l'acide sulfurique. 12 g du liquide (I) ont été chauffés pendant une heure, à la température de 100°, en présence de 2 g de chlorure ferrique. D'autre part, une quantité égale fut agitée durant le même temps à la température de 40°, avec 200 g d'acide sulfurique de densité 1,77. Dans les deux cas, le spectre de diffusion n'est pas modifié.

Sur le liquide (II), l'acide sulfurique, dans les mêmes conditions, est également sans action. Par contre, le chlorure d'aluminium fait varier notablement la composition du mélange. Après avoir maintenu à 100° pendant une heure, 12 g de ce liquide en présence de 2 g de chlorure d'aluminium, on constate, à la distillation, que les premières portions passent à partir de 110°, point d'ébullition du toluène et les dernières au delà de 250°, température supérieure au point d'ébullition d'un ditertiobutyltoluène. Le spectre Raman de la tête de distillation possède les raies caractéristiques du toluène et celui de la partie qui bout aux environs de 188° est le même que dans le cas du liquide (I) préparé directement avec le chlorure d'aluminium. Ainsi ce catalyseur modifie la proportion des isomères contenus dans le mélange (II). On connaît de nombreuses réactions dans lesquelles le chlorure d'aluminium dédouble les polyalcoylbenzènes; ici, il transforme le tertiobutyltoluène en toluène et en ditertiobutyltoluène. On peut admettre avec Buu-Hoi et P. Cagniant (3) l'existence de l'ion tertiobutyle qui, dans ce cas, alcoyle à nouveau le toluène formé, de telle sorte que la proportion des isomères méta et para devient identique à celle qui est obtenue quand on fait agir le toluène sur le bromure d'isobutyle en présence de chlorure d'aluminim.

Les mêmes observations ont été faites avec le liquide (III); tandis que le chlorure ferrique ne modifie pas le spectre de diffusion, le chlorure d'aluminium, dans les conditions déjà indiquées, transforme le paratertiobutyltoluène en un mélange ayant la composition du liquide (I).

Tertiobutylxylène symétrique.

En faisant agir le bromure d'isobutyle ou le chlorure de tertiobutyle sur le métaxylène, en présence de chlorure d'aluminium, A. Baur (9) a obtenu le tertio-

butylxylène symétrique ; ce résultat a été confirmé par Buu-Hoi et P. Cagniant (10) qui ont montré, en outre, que la substitution du chlorure ferrique au chlorure d'aluminium ne modifie pas la constitution du produit formé, contrairement à ce qui se passe avec le toluène. D'autre part, ces auteurs ont préparé le même carbure en condensant, au moyen d'acide sulfurique, le métaxylène et l'alcool butylique tertiaire. E. Noelting (11) avait utilisé antérieurement l'alcool isobutylique. Mais D. Nightingale et L. Irvin Smith (12) prétendent qu'il se forme, avec l'acide sulfurique, le diméthyl-1.3-tertiobutyl-4-benzène et non le carbure de Baur.

Nous avons appliqué l'effet Raman à l'étude du produit obtenu dans ces préparations. Un mélange de métaxylène (106 g) et de bromure d'isobutyle (25 g) a été chauffé modérément avec du chlorure d'aluminium (5 g) ou du chlorure ferrique (5 g). Dans les deux cas, le liquide recueilli présente le même spectre de diffusion :

125 (7), 204 (3), 227 (3), 258 (3), 306 (1), 489 (1), 516 (1), 531 (2), 567 (8), 597 (1), 746 (1), 788 (3), 902 (1), 929 (3), 1001 (10), 1031 (1), 1106 (2), 1142 (2), 1203 (5), 1233 (2), 1306 (3), 1379 (7), 1445 (5,) 1463 (5), 1604 (6).

Les fréquences exprimées en cm^{-1} sont suivies du nombre indiquant l'intensité.

Ainsi, les conclusions de Buu-Hoi et P. Cagniant sont confirmées : avec le métaxylène, le chlorure ferrique n'oriente pas la substitution d'une façon différente de celle du chlorure d'aluminium. D'ailleurs, selon D. Nightingale, R. G. Taylor et H. W. Smelser (13), si l'on chauffe à 80° le diméthyl-1.3-tertiobutyl-4-benzène avec du chlorure ferrique, il y a transposition en tertiobutylxylène symétrique.

Nous avons fait agir, suivant le procédé de Noelting, 300 g d'acide sulfurique de densité 1,84 sur un mélange maintenu à 45°, comprenant 53 g de métaxylène et 37 g d'alcool isobutylique. Le spectre du liquide ainsi préparé est identique aux deux précédents, ce qui contredit les résultats de D. Nightingale et L. Irvin Smith, d'après lesquels il se formerait, dans ce cas, le diméthyl-1.3-tertiobutyl-4-benzène.

Sur la préparation et le spectre Raman du bromure d'isobutyle.

Au cours de diverses préparations d'halogénures d'isobutyle nous avons constaté que le spectre Raman variait suivant le mode d'obtention de l'halogénure. Dans l'action des hydracides sur l'alcool isobutylique, le radical isobutyle est partiellement isomérisé en tertiobutyle, ainsi que l'a déjà signalé A. Freund (14). Aussi le spectre Raman que certains auteurs ont publié pour le bromure d'isobutyle comprend des fréquences appartenant en réalité au bromure de tertiobutyle.

Lorsqu'une solution d'acide bromhydrique agit en excès sur l'alcool isobutylique, on recueille un bromure dont le spectre renferme des raies ne figurant pas dans celui du liquide obtenu en faisant écouler du brome dans un mélange de naphtalène et d'alcool isobutylique, suivant le procédé indiqué par M. F. Taboury (15). Recherchant les causes de cette différence, nous avons observé que le naphtalène n'est pas nécessaire : il suffit d'utiliser du brome et de l'alcool isobutylique. Dans les deux cas, avec ou sans naphtalène le rendement en bromure d'isobutyle est abaissé à 45 0/0, par suite de la formation de dérivés bromés supérieurs. On peut admettre que le brome agissant sur une partie de l'alcool fournit un dérivé dibromé et que l'acide bromhydrique résultant de la bromuration de ce dernier éthérifie le reste de l'alcool.

Le spectre du bromure d'isobutyle a été obtenu au moyen des deux raies excitatrices séparées 4046 Å (*k*) et 4358 Å (*e*). Le spectrographe utilisé d'ouverture f/8 présentait une dispersion variant de 15 Å par mm vers 4.000 Å à 37 Å par mm vers 5.500 Å. Les fréquences suivantes sont exprimées en cm^{-1} ; le chiffre entre parenthèses indique l'intensité.

192 (e) (3), 303 (e, k) (6), 392 (e, k) (2), 417 (e, k) (2), 468 (e, k) (4), 619 (e, k) (7), 651 (e, k) (10), 793 (e, k) (3), 809 (e, k) (4), 924 (e, k) (2), 941 (e, k) (3), 960 (e, k) (2), 1059 (e, k) (2), 1110 (e, k) (3), 1173 (e, k) (1), 1199 (e, k) (3), 1230 (e, k) (4), 1310 (e, k) (4), 1433 (e, k) (3), 1449 (e, k) (4), 1462 (e, k) (4), 2869 (e, k) (8), 2905 ± 10 (e, k) (8), 2959 ± 14 (e, k) (10), 3001 (k) (6), 3058 (k) (1), 3148 ± 10 (k) (3).

Ces nombres se rapprochent de ceux de H. Kopper, R. Seka et K. W. F. Kohlrausch (16). Cependant au lieu des raies 946 et 1454 signalées très larges, nous avons trouvé, pour la première, les raies 941 et 960 et pour la seconde, les raies 1433, 1449, 1462. S. Bhagavantam et S. Venkateswaran (17), puis D. Harkins et E. Bowers (18) ont signalé des fréquences voisines de 515 et de 1144 ; celles-ci doivent être attribuées au bromure de tertiobutyle qui, vraisemblablement, était mélangé au bromure d'isobutyle étudié ; ces auteurs n'ont pas indiqué le mode de préparation. Nous avons obtenu ces fréquences dans le spectre du bromure préparé par action de l'acide bromhydrique sur l'alcool isobutylique ainsi que sur l'alcool butylique tertiaire.

Ajoutons qu'en ce qui concerne les spectres des chlorures d'isobutyle et de tertiobutyle nous n'avons pas observé les mêmes confusions.

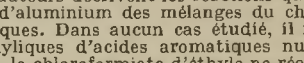
(1) W. Kelbe et A. Baur, *Ber.*, 1883, **16**, 2566. — (2) A. Baur, *Ber*, 1891, **24**, 2832. — (3) Buu-Hoï et P. Cagniant, *Bull. Soc. chim.*, 1942, **9**, 887. — (4) M. Bialobrzeski. *Ber.*, 1897, **30**, 1773. — (5) W. Kelbe et G. Pfeiffer, *Ber.*, 1886, **19**, 1724. — (6) M. Konovalof, *J. Soc. phys. chim. russe*, 1898, **30**, 1036. — (7) J. B. Shoesmith et J. F. Mac Gechen, *J. Chem. Soc.*, London, 1930 ,p. 2231. — (8) A. Verley, *Bull. Soc. chim.*, 1898, **19**, 67. — (9) A. Baur, *Ber.*, 1891, **24**, 2840. — (10) Buu-Hoï et P. Cagniant, *Bull. Soc. chim.*, 1942, **9**, 889. — (11) E. Noelting, *Ber.*, 1892, **25**, 791. — (12) D. Nightingale et L. Irvin Smith, *J. Amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 101. — (13) D. Nightingale, G. Taylor et H. W. Smelser, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 258. — (14) A. Freund, *J. prakt. chem.* (2), t. **12**, p. **31**. — (15) M. F. Taboury, *Bull. Soc. Chim.*, 1911, **9**, 125. — (16) H. Kopper, R. Seka et K. W. F. Kohlrausch, *Monatsh.*, 1932, **61**, 405. — (17) S. Bhagavantam et S. Venkateswaran, *Proc. roy. Soc.*, London, 1930, **127** A, 369. — (18) D. Harkins et E. Bowers, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, 1848.

(Faculté des Sciences de Poitiers.
Laboratoire de chimie minérale.)

N° 85. — Réactions de Friedel-Crafts avec le chloroformiate d'éthyle; par BUU-HOI et Joseph JANICAUD (12.12.44.)

Dans le présent travail, les auteurs décrivent les réactions qui se produisent lorsque l'on met en présence de chlorure d'aluminium des mélanges du chloroformiate d'éthyle avec divers hydrocarbures aromatiques. Dans aucun cas étudié, il n'a été possible d'isoler la moindre trace des esters éthyliques d'acides aromatiques nucléaires $R-CO_2H$ dont on pouvait imaginer la formation, le chloroformiate d'éthyle ne réagissant que comme facteur d'éthylation. Dans certains cas, les carbures éthylés ont été obtenus avec de meilleurs rendements que par l'emploi des halogénures d'éthyle.

D'après sa formule de constitution (I) et son mode d'obtention, le chloroformiate d'éthyle peut se présenter à la fois comme un ester d'acide, et comme un chlorure d'acide. De fait, ce corps agit sur les alcools, l'ammoniaque, l'hydrazine ou l'azoture



(I) (II)

d'ammonium de la même manière que le chlorure d'acétyle. D'autre part, on sait que l'amide correspondant (II) est susceptible de réagir sur les hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium pour engendrer des amides d'acides aromatiques. On pouvait donc raisonnablement se demander si l'on ne pouvait pas aboutir à des esters éthyliques d'acides aromatiques $R-CO_2C_2H_5$ en condensant le chloroformiate d'éthyle avec des hydrocarbures aromatiques dans les conditions de la réaction de Friedel-Crafts :

$$C_2H_5O-COCl + H-R \xrightarrow{Cl_3Al} ClH + C_2H_5O\ COR$$

Peu d'indications en ce sens existaient jusqu'ici dans la littérature. Wilm et Wischin (1) n'ont pu obtenir aucune réaction entre le chloroformiate d'éthyle et le benzène, même à 150° en tubes scellés. En 1882, Rennie (2) montre qu'en faisant agir (I) sur le benzène à une température adéquate, on obtient de l'éthylbenzène; cet auteur explique la formation d'éthylbenzène par la décomposition de (I) en chlorure d'éthyle et gaz carbonique. Rennie observe effectivement une pareille décomposition en faisant agir le chlorure d'aluminium sur le chloroformiate d'éthyle : il se produit une décomposition violente ayant lieu même à froid. Deux ans plus tard, en 1884, Friedel et Crafts (3), au cours de leurs mémorables travaux sur l'action des dérivés halogénés sur les hydrocarbures aromatiques en présence de chlorure d'aluminium, rapportent qu'ils obtiennent également de l'éthylbenzène dans l'action de (I) sur le benzène en présence de ce chlorure métallique. Dans cette réaction, il se forme aussi des benzènes plusieurs fois éthylés; « ici encore », écrivent ces auteurs, « comme dans tous les cas analogues » (action du chloracétate d'éthyle) « il y a eu saponification de l'éther par l'acide chlorhydrique et formation de dérivés du chlorure alcoolique » (en l'espèce, du chlorure d'éthyle).

En accord avec Rennie et contre l'opinion de Friedel et Crafts, nous avons trouvé que Cl_3Al décompose le chloroformiate d'éthyle selon la réaction : $Cl-CO_2C_2H_5 \rightarrow ClC_2H_5 + CO_2$ sans qu'il se produise la moindre libération de gaz chlorhydrique. La catalyse de décomposition est donc l'œuvre de la molécule Cl_3Al en entier; d'ailleurs, nous avons constaté que cet effet catalytique existe également chez le chlorure ferrique, et n'existe pas par contre chez une série d'autres chlorures métalliques (Cl_3Zn, Cl_4Sn) ou métalloïdiques (Cl_3As, Cl_3Sb, etc...). Quoi qu'il en soit, nous nous proposons dans la présente communi-

cation d'étudier avec quelque détail la condensation de (I) avec le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, la tétraline et le naphtalène.

1° *Benzène.* — Nous avons dissous 20 g de chloroformiate d'éthyle dans 200 cm³ de benzène, et nous avons ajouté à ce mélange maintenu à la température ordinaire (18°-20°) 40 g de chlorure d'aluminium finement pulvérisé, par petites pincées. Il se produit une réaction vive et rapide, avec dégagement abondant d'acide chlorhydrique. On laisse la réaction se calmer, puis chauffe légèrement au bain-marie pendant une demi-heure, et finalement, fait le vide pendant quelques minutes pour achever le dégagement gazeux. On décompose par la glace chlorhydrique, traite comme d'ordinaire et distille le produit final. On récupère d'abord du benzène, puis obtient de l'éthylbenzène, distillant vers 130°-145°. Après rectification, on a 10 g de carbure pur E = 134°-136°, ce qui représente un rendement voisin de 40 0/0 de la théorie (calculé en chloroformiate d'éthyle). Rappelons que les rendements indiqués dans la littérature pour les diverses préparations de l'éthylbenzène (4) varient de 70 à 90 0/0. Dans les queues de distillation, nous avons pu isoler environ 2 g d'un mélange de diéthylbenzènes bouillant entre 175° et 185°; par contre, il n'a été trouvé aucune trace de benzoate d'éthyle. En conclusion, l'action de (I) sur le benzène en présence de Cl_3Al réside bien dans une éthylation; quoique les rendements en éthylbenzène soient nettement inférieurs à ceux obtenus avec les halogénures d'éthyle, ils sont loin d'être négligeables.

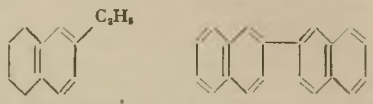
2° *Toluène.* — La technique employée est la même que dans l'exemple ci-dessus, y compris les proportions respectives des réactifs. Après le traitement habituel, nous avons recueilli : 5 g d'un mélange des 3 éthyltoluènes possibles, bouillant entre 155° et 165° après rectification. Ceci correspond à un rendement d'environ 20 0/0 seulement, c'est-à-dire sensiblement 2 fois moindre que dans le cas du benzène. Par analogie avec ce qui se passe dans les réactions ordinaires de Friedel-Crafts, on peut admettre que la majeure partie de ce mélange est constituée par le para-éthyltoluène : d'ailleurs, le point d'ébullition se rapproche plutôt de celui de ce dernier carbure (E = 162°). En fin de distillation, il passe environ 2 cm³ de diéthyltoluènes bouillant autour de 190°-195°. Ici encore, il n'a pas été possible d'isoler de traces de para-toluate d'éthyle (on peut transformer les traces éventuelles de ce dernier corps en acide libre par saponification : il n'a été obtenu aucune parcelle d'un pareil acide).

3° *Ethylbenzène.* — En substituant l'éthylbenzène au toluène, nous avons obtenu seulement quelques g d'un mélange de diéthylbenzènes analogue à celui obtenu dans l'expérience avec le benzène. Ceci montre que les rendements de la mono-éthylation décroissent du benzène à ses homologues supérieurs. Au contraire, la quantité de produits polyéthylés augmente dans des proportions notables. L'action d'un grand excès de brome sur le mélange de diéthylbenzènes obtenu n'a conduit par ailleurs à aucun dérivé cristallisé (on sait que si l'on brome à fond chacun des 3 isomères, à l'état pur, on aboutit dans chaque cas à un dérivé tétrabromé solide).

4° *Tétraline.* — Nous avons pris : 200 g de tétraline pure, 20 g de chloroformiate d'éthyle et 40 g de chlorure d'aluminium. Ici encore, la réaction se fait très bien, avec un grand dégagement gazeux. Au traitement, nous avons obtenu une quantité importante de fractions moyennes distillant après 220°. La fraction 220°-250°, rectifiée à 3 reprises, a donné finalement 3 g de monoéthyltétraline bouillant vers 244°-246° sous la pression normale. La constitution de ce corps a été déterminée en le déshydrogénant par le soufre : le carbure obtenu fournit un picrate fondant à l'état brut vers 100°, et qui peut être résolu en un picrate, F. 149° (correspondant au naphtalène) et un picrate, F. 70°, qui doit être celui du β-éthylnaphtalène (la littérature indique pour ce dernier carbure un picrate, F. 72°). Il semble donc que les 3 g ainsi obtenus constituent de la β-éthyltétraline souillée par des traces de tétraline (nous ne pouvons dire si l'α-éthyltétraline y est aussi contenue ou non). La β-éthyltétraline (III) a été synthétisée par Boedtker et Rambech (5) en faisant agir le bromure d'éthyle sur la tétraline en présence de Cl_3Al. Si nous examinons les rendements obtenus par ces auteurs, on constate que les nôtres sont nettement meilleurs (exprimés en chlorure d'éthyle). En effet, Boedtker et Rambeck ont obtenu, à partir de 400 g de bromure d'éthyle, 20 g seulement de β-éthyltétraline. Voilà donc un cas où l'éthylation par le chloroformiate semble être plus avantageux que celle par les halogénures d'éthyle eux-mêmes. Ici encore, il est inutile de dire que nous n'avons obtenu aucune trace de produit saponifiable.

5° *Naphtalène.* — Nous avons pris : 175 g de naphtalène dissous dans 700 cm³ de benzène, 50 g de chloroformiate d'éthyle et 60 g de chlorure d'aluminium. La réaction ne se déclenche que par un léger chauffage au bain-marie. Nous n'avons obtenu à la distillation qu'environ 5 g d'un liquide bouillant vers 250°-252°, ce qui correspond à peu près à l'éthylnaphtalène, mais qui n'a pas fourni de picrate cristallisé. Si ces 5 g contiennent des éthylnaphtalènes, ils ne peuvent donc correspondre qu'à un mélange très impur. Après cette fraction, il a passé un liquide bouillant jusqu'à 340° sous la pression ordinaire. Enfin, il est resté dans le ballon

une grande quantité d'une résine jaunâtre que nous avons distillé sous vide (16 mm). Jusqu'à 350°, il a passé une huile extrêmement épaisse qui cristallise partiellemens par refroidissement. Les cristaux sont séparés par capillarité de l'huile qui les englobe, et triturés ensuite avec du benzène. Après 2 recristallisations successivet dans l'alcool, on obtient de belles paillettes incolores fondant à 180° (rendement 5 g environ). Il s'agit donc là du β.β-dinaphtyle (IV), dont la littérature indique



(III) (IV)

180°-181° comme point de fusion. On sait que de nombreuses recherches ont abouti à l'obtention de ce corps à partir du naphtalène et du chlorure d'aluminium seul ou en présence de substances très variées (6) : chlorure de méthylène, chloroforme, nickel-carbonyle, chlorure de méthyle, etc. Nos résultats confirment donc entièrement ces travaux antérieurs, et montrent une fois de plus la grande aptitude du naphtalène à se souder à lui-même en présence du chlorure d'aluminium

Conclusions.

a) Dans aucun des cas étudiés, le chloroformiate d'éthyle, agissant sur un carbure aromatique en présence de chlorure d'aluminium, n'a donné naissance à un ester éthylique d'acide aromatique, ce qui différencie foncièrement (I) de son amide (II).

b) Dans certains cas. le chloroformiate d'éthyle constitue un agent d'éthylation acceptable : par exemple dans le cas du benzène ou de la tétraline. Dans tous les cas, il agit comme le chlorure d'éthyle à l'état naissant.

c) Les chlorures d'aluminium et de Fe^{III} possèdent la curieuse propriété de cliver la molécule de chloroformiate d'éthyle en chlorure d'éthyle et gaz carbonique, et cela, en l'absence de toute trace d'acide chlorhydrique contrairement à l'hypothèse soutenue par Friedel et Crafts. Un grand nombre d'autres chlorures essayés ne sont pas actifs.

(1) Wilm et Wischin, *Liebig's Annalen*, t. **147**, p. 150. — (2) Rennie, *Journ. chem. Soc.*, 1882, **41**. 33. — (3) Friedel et Crafts, *Annales de chim.* (6), 1884, **1**, 527. — (4) Beilstein, 4e éd., t. **5**, p. 352. — (5) Boedtker et Rambech, *Bull. soc. chim.* (4), 1924, **35**, 632. — (6) Beilstein, 4° éd., t. **5**, p. 727.

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

N° 86. — Constitution et équilibre des bouillies sulfocalciques. I. Les conditions de formation en relation avec le système hyposulfite-sulfite ; par Gabriel VALENSI ; (13.12.44.)

INTRODUCTION

Il n'est pas exceptionnel qu'un élément possédant des valences des deux signes réagisse sur lui-même pour fournir des états de polarités opposées : c'est le cas du chlore dans la formation des hypochlorites et des chlorates. C'est aussi celui du soufre dont les formes positives sont complexées par l'oxygène en milieu basique, ce qui se schématise par un des processus :

$$\begin{cases} (2y+2)\,S \rightleftarrows 2Sy^{--} + 2S^{++} \\ 6OH^- + 2S^{++} \longrightarrow S_2O_3^{--} + 2H_2O \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} (2y+1)\,S \rightleftarrows 2Sy^{--} + S^{4+} \\ 6OH^- + S^{4+} \longrightarrow SO_3^{--} + 3H_2O \end{cases}$$

$$\text{ou} \begin{cases} (3y+1) + S \rightleftarrows 3Sy^{--} + S^{6+} \\ 8OH^- + S^{6-} \longrightarrow SO_4^{--} + 4H_2O \end{cases}$$

En présence de chaux, on observera l'une ou l'autre des transformations globales :

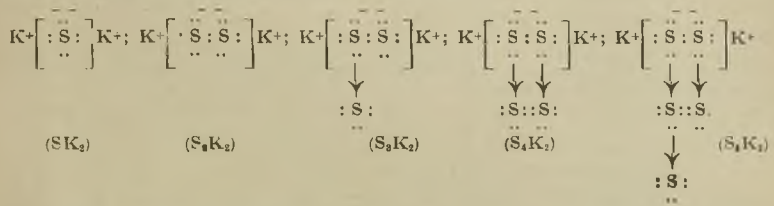
$$(2y+2)\,S + 3\,Ca(OH)_2 \longrightarrow S_2O_3Ca + 2SyCa + 3H_2O \qquad (1)$$

$$(2y+1)\,S + 3\,Ca(OH)_2 \longrightarrow SO_3Ca.2H_2O + 2SyCa + H_2O \qquad (2)$$

$$(3y+1)\,S + 4\,Ca(OH)_2 \longrightarrow SO_4Ca.2H_2O + 3SyCa + 2H_2O \qquad (3)$$

Confirmant des résultats déjà anciens (1), Sanfourche (2) affirme l'exclusivité de la réaction (1). Cependant, certains produits industriels concentrés (comme la bouillie S. P. C. I. V.) à 350 g de soufre par litre, contiennent bien moins de soufre d'hyposulfite que de soufre de monosulfure — en désignant ainsi le premier atome lié au calcium, indépendamment des y — I autres de SyCa, regardés comm soufre de polysulfure et tandis que l'hyposulfite de chaux est très soluble, la pratique de la fabrication constate un dépôt effectif, riche en sulfite de chaux, ce qui serait plutôt conforme à la réaction (2). On n'y trouve par contre, que peu de sulfate.

Quant au soufre de polysulfure, il pourrait *a priori* varier largement, ce qu'interprètent les représentations de Pearson et Robinson (3) admettant des liaisons polaires au métal, une liaison de covalence entre deux atomes de métalloïde, mais des liaisons de coordination par adoption sans contre-partie d'un doublet disponible, pour chacun des atomes suivants :



Ces composés sont effectivement révélés par l'analyse thermique des systèmes S–SK_2 ou S–SNa_2 (4) et isolables, plus ou moins hydratés, par divers procédés; S_4Na_2 pourrait même être engendré dans l'ammoniac liquide (5).

Les acides correspondants, du type eau oxygénée, très instables se décomposent en hydrogène sulfuré et en soufre dès que l'on cherche à les déplacer; seul le pentasulfure d'hydrogène semble avoir été séparé (6). Ils doivent néanmoins être considérés comme d'autant plus forts que le soufre y est en moyenne plus positif, ce qui est d'ailleurs une règle commune aux éléments à valences diverses; d'où une hydrolyse saline d'autant plus prononcée que (y) est plus petit (7).

Jointe au fait de la précipitation du sulfite, qui facilite la distinction des liqueurs (1) (2), cette circonstance simplifie dans une certaine mesure l'étude des bouillies sulfocalciques, en raison de la faible solubilité de la chaux elle-même, qui, réduisant le pH du milieu, élimine par hydrolyse totale tous les termes inférieurs : on admet généralement avec Sanfourche (2) que le (y) moyen n'y est compris qu'entre 4 et 5.

Une telle étude demeure néanmoins difficile en raison :

a) De la multiplicité des équilibres possibles entre les constituants malgré tout existants : sulfite, hyposulfite, polysulfures et leurs produits d'hydrolyse, c'est-à-dire soufre, chaux, sulfhydrate [$2\,SyCa + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,(y-1)S + (SH)_2Ca + Ca(OH)_2$], hydrogène sulfuré [$(SH_2)\,Ca + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,SH_2 + Ca(OH)_2$] et, de plus, polysulfures basiques insolubles assez mal définis, $S_3Ca.2\,CaO.\,10$ ou $11\,H_2O$ suivant Herschell (8), $S_4Ca.\,4\,CaO.18\,H_2O$ suivant Schöne (9), $S_2Ca.3\,CaO\,14\,H_2O$ suivant Geuther (10), dont Sanfourche (2) a montré l'accroissement régulier de la teneur en chaux par simple lavage.

b) De la difficulté de concevoir de bonnes méthodes d'analyse pour distinguer ces divers états du soufre.

c) De l'instabilité de la plupart de ces produits, qui sont en évolution continuelle, notamment à l'air, où le gaz carbonique agit comme acide, libérant du soufre, du sulfhydrate et de l'hydrogène sulfuré, et où l'oxygène agit à la fois comme oxydant et comme alcalinisant ($O_2 + 2\,H_2O + 4\,e \rightleftarrows 4\,OH^-$) engendrant de l'hyposulfite et déplaçant les équilibres d'hydrolyse.

Aussi, la présente recherche, dont le but est d'essayer de coordonner les phénomènes observés ne prétend pas à des mesures précises : ce mémoire, surtout relatif à la répartition du soufre oxydé, comme celui qui lui fera suite, surtout relatif à la répartition du soufre réduit, ne constituent qu'une première ébauche.

Méthodes analytiques.

Nous ne passerons pas en revue tous les modes de dosages qui ont été proposés : le groupement ici adopté est celui qui nous a fourni les meilleurs bilans, tant en soufre, qu'en chaux. Un certain nombre de prescriptions se sont trouvées légitimées *a posteriori* par des résultats qui feront l'objet du second mémoire : nous diluons

ainsi la bouillie au 1/20, ce qui, grâce au pouvoir tampon, ne modifie que peu le *p*H généralement voisin de II, et par conséquent l'hydrolyse. L'alcalinité libre peut être négligée dans la balance anions-cathions et nous verrons qu'il en est de même pour l'hydrogène sulfuré dans le bilan du soufre. Au moins, en première approximation, on pourra enfin négliger le sulfite et le sulfate présents dans la solution, en raison de leurs faibles solubilités, encore diminuées par le jeu des produits ioniques, en présence de grandes quantités de calcium.

a) Le soufre total est dosé volumétriquement, par l'intermédiaire du sulfate de benzidine, après oxydation d'une prise d'essai par l'eau oxygénée en milieu sodique. Durant cette oxydation, chaque état particulier subit :

Sulfhydrate	$SH^- + 4H_2O_2 \rightarrow SO_4^{--} + H^+ + 4H_2O$
Monosulfure	$S^{--} + 4H_2O_2 \rightarrow SO_4^{--} + 4H_2O$
Polysulfure	$S + 3H_2O_2 \rightarrow SO_4^{--} + 2H^+ + 2H_2O$
Hyposulfite	$S_2O_3^{--} + 4H_2O_2 \rightarrow 2SO_4^{--} + 2H^+ + 3H_2O$

L'acidité qui apparaît est résorbée par la soude, et l'on peut donc déduire de l'alcalinité perdue la somme du soufre de sulfhydrate, du soufre d'hyposulfite et du double de soufre de polysulfure.

b) Une seconde prise d'essai est oxydée par l'iode, qui réagit ainsi :

Sulfhydrate	$2SH^- + I_2 \rightarrow 2S + 2H^+ + 2I^-$
Monosulfure	$S^{--} + I_2 \rightarrow S + 2I^-$
Hyposulfite	$2S_2O_3^{--} + I_2 \rightarrow S_4O_6^{--} + 2I^-$

On en déduit la somme du soufre de sulfhydrate, du double du soufre de monosulfure et de la moitié du soufre d'hyposulfite. Nous avons cependant constaté l'odeur d'hydrogène sulfuré vers la fin de l'adjonction d'iode, ce qui s'explique par l'action de l'acidité qui a pris naissance sur le sulfhydrate encore présent. Dans certains cas, cette perte en soufre n'est pas négligeable, et nous la corrigeons en entraînant par un léger courant d'air barbottant dans une solution de soude, ensuite titrée à l'iode, l'atmosphère du récipient.

De plus, la mesure de l'acidité apparue en fin du titrage, corrigée par la perte en hydrogène sulfuré, donne le soufre de sulfhydrate.

c) Une troisième prise d'essai est précipitée avec du carbonate de plomb et titrée à l'iode après filtration. Seul, l'hyposulfite, qui est oxydé en tétrathionate subsiste. Nous avons donc quatre équations pour déterminer quatre inconnues. Il reste à doser le calcium, par l'oxalate d'ammonium, sur une dernière prise d'essai.

Au point de vue pratique, chacune des prises effectuées sur la dilution au 1/20 est de 10 cm³. La *première* est versée dans 10 cm³ de soude N + 60 cm³ d'eau oxygénée à 12 volumes (*), et soumises à 1/2 heure d'ébullition. Elle reçoit 50 cm³ d'acide chlorhydrique N/10 et est neutralisée par *c* cm³ de soude N/10 en présence de phtaléine. On étend ensuite à 200 cm³, prélève 50 cm³ dans une solution de benzidine (II), filtre, titre par *d* cm³ de soude décinormale le précipité en suspension dans l'eau chaude et en présence de phtaléine. La *seconde* est titrée par *a* cm³ d'iode N/10 en présence d'empois. L'hydrogène sulfuré évadé est reçu dans une solution diluée de soude, ensuite versée dans 5 cm³ d'iode fortement chlorhydrique, dont l'excès est dosé en retour par une solution N/10 d'hyposulfite, d'où, par différence, les *v* cm³ d'iode effectivement utilisés. Le liquide qui a reçu les *a* cm³ d'iode est neutralisé par *b* cm³ de soude décinormale en présence de phtaléine. La *troisième* est malaxée avec du carbonate de plomb, jetée sur filtre, lavée et titrée, par *h* cm³ d'iode N/10. La *quatrième* est débarrassée par acidification, ébullition et filtration de la majeure partie du soufre, neutralisée par l'ammoniaque, précipitée par l'oxalate d'ammonium à l'ébullition. On filtre, lave, dissout le précipité dans de l'acide sulfurique à 30 0/0 et titre à chaud par *e* cm³ de permanganate N/10. D'où, en *grammes par litre* :

Soufre d'hyposulfite	$S_h = 12{,}8\ h$
Soufre de monosulfure	$S_m = 3{,}2\ (a - h - v - 2\ b)$.
Soufre de sulfhydrate	$S_s = 6{,}4\ (b + v)$.
Soufre de polysulfure	$S_p = 3{,}2\ (50 + c - b - v - 2\ h)$.
Soufre total	$S_t = 12{,}8\ d$.
Calcium total	$Ca_t = 4\ e$.

Les *contrôles*, bilan du soufre ($S_t = S_h + S_m + S_s + S_p$) et balance des cathions $\left[Ca_t - \frac{40}{64}(S_h + S_s) + \frac{40}{32}S_m\right]$ se vérifient en général à 2 ou 3 0/0 près.

(*) Il y a lieu de corriger les résultats, d'une part, du soufre, d'autre part, de l'acidité apportés par l'eau oxygénée, et déterminés dans un essai à blanc.

Influence des proportions relatives de soufre et de chaux.

Presque toutes les formules de bouillies mentionnées dans la littérature technique (12) indiquent une quantité de soufre double de celle de chaux vive. Ceci correspond à la réaction (2) pour $y = 5$, ce que vérifie à peu près l'analyse. La proportion d'eau est par contre très variable, depuis 6 fois (formule Mazade) jusqu'à 3 fois le poids de soufre (formule Scott). Les bouillies plus concentrées s'obtiennent en général par évaporation ultérieure dans le vide. On se rend d'ailleurs bien compte que la masse, trop épaisse et difficile à agiter, réagit mal si la quantité d'eau devient trop faible.

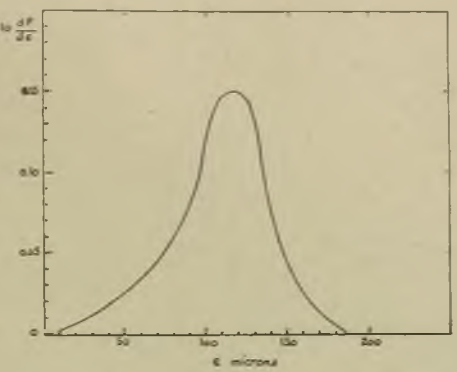


Fig. 1

Dans une première série d'expériences destinée à mettre en évidence l'influence de la composition du corps de fonds, nous avons réalisé une série de complexes comprenant uniformément 200 cm³ d'eau pour 157 g du mélange de soufre et *chaux éteinte à* 94 0/0. Le soufre utilisé est un soufre trituré, considéré comme pur et dont la répartition granulométrique est donné par la figure 1. L'épaisseur approximative des grains en microns e figure en abcisse, et la dérivée $10\,\frac{d\,\rho}{d\,e}$ de la fraction de la masse ayant une épaisseur inférieure à e figure en ordonnée. Ce facteur dimensionnel règle en grande partie la vitesse de l'attaque, et, bien qu'il n'ait pas été pris en considération jusqu'ici, il semble bien qu'il soit responsable des différences de durée de cuisson préconisées selon les auteurs. L'état granulométrique de la chaux a par contre, moins d'importance, ce constituant ne réagissant que par l'intermédiaire de sa solution saturée.

Chaque complexe a été soumis à 2 *heures* d'ébullition dans un ballon de 500 cm³ muni d'un réfrigérant ascendant. La température passe progressivement de 100° à 104° C environ. L'influence de ce facteur n'a pas été étudiée quantitativement; nous nous sommes cependant rendus compte d'un léger jaunissement de la phase liquide en 24 heures, à la température du laboratoire, ce qui signifie que la réaction, encore que très lente, est déjà manifeste à froid. Toutefois, opérer à l'ébullition présente le triple avantage de réaliser des opérations presque thermostatiques, un moyen simple d'agitation et des conditions analogues à celles de la fabrication. Après refroidissement et essorage, les bouillies obtenues étaient pesées et soumises à l'analyse; leurs densités ont également été déterminées.

Les figures 2 et 3 résument les résultats obtenus. La première indique la composition volumique; le seconde la répartition du soufre initial entre la bouillie (ρ_B), et les diverses phases solides, c'est-à-dire le sulfite (ρ_s), l'oxysylfure (ρ_o) et l'état libre (ρ_S). Elle indique également la masse π en g de bouillie obtenue et l'indice (y) de polysulfuration. Le soufre de sulfhydrate, en quantité trop faible n'a pas été figuré; il est de l'ordre de 1 g/l et s'accroît avec la proportion de soufre. De plus, vues les difficultés d'étude directe du sédiment, celui-ci a été *calculé* en tenant compte des bilans d'eau, de soufre et de calcium, et en admettant que l'oxysulfure, ainsi qu'il résulte des formules d'Herschell, Geuther, Sanfourche ou nos propres analyses, contient le soufre à l'état de S_2Ca.

En définitive on voit que:

1° Le rapport S/Ca O = 2, conforme à la réaction (2), est effectivement le rapport optimum, correspondant à des maxima de soufre de monosulfure, de soufre de polysulfure, de soufre total, de calcium total et de masse de bouillie;

2° Pour la même valeur de ce rapport, la quantité d'hyposulfite passe, par

contre, par un minimum. Comme elle s'annule évidemment en absence de chaux ou de soufre, ce minimum doit se situer entre deux maxima; la courbe Sh a été prolongée au juger pour les régions riches en chaux et calculée comme il le sera vu plus loin pour les régions riches en soufre. De plus, le soufre d'hyposulfite, toujours inférieur au soufre de monosulfure, n'en représente environ que 12 0/0 pour le mélange optimum, ce qui dénote encore la prédominance de la réaction (2).

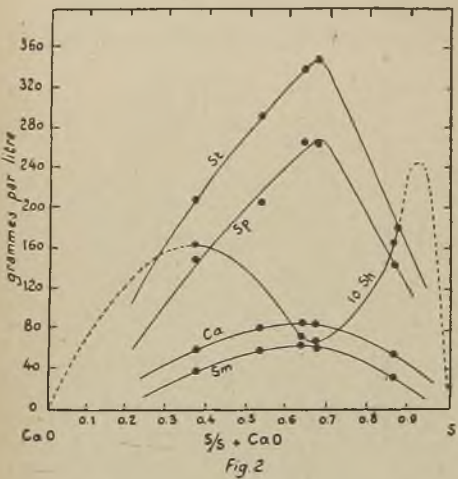


Fig 2

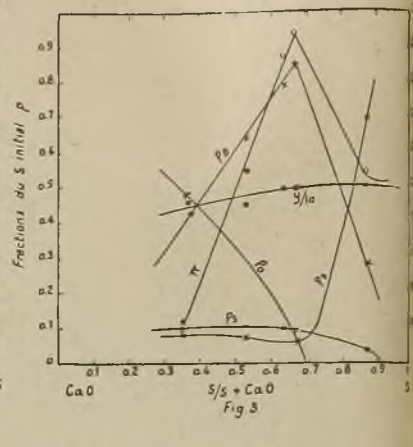


Fig 3

3° L'indice (y) varie de 4,5 à 5 quand le rapport S/S + CaO passe de 0,37 à sa valeur normale de 0,67; il se maintient ensuite sensiblement constant. Ceci est lié à l'hydrolyse progressive de S_4Ca au fur et à mesure que le milieu devient moins basique;

4° L'oxysulfure, qui cristallise en beaux cristaux jaunes adhérents aux parois, est toujours présent quand on emploie plus de chaux que ne l'exige l'équation (2) avec $y = 5$; il est d'autant plus abondant que l'excès est plus grand, et c'est ce qui explique la diminution corrélative de la masse de bouillie. Mais, également produit d'hydrolyse, il n'apparaît ni avec les proportions normales, ni avec un excès de soufre;

5° Un tel excès se retrouve d'ailleurs intact, mais 10 0/0 environ du soufre primitif subsistent aussi à l'état libre quand on emploie trop de chaux. Cela est dû à une réaction incomplète, notamment à cause d'un mauvais mouillage du soufre qui a tendance à s'agglomérer en boules impénétrées. Nous englobons d'ailleurs dans le soufre libre, la petite quantité qui s'évade sous forme d'hydrogène sulfuré et qui est évaluée ci-dessous.

Influence de la durée de cuisson.

Adoptant dès lors le rapport optimum S/O Ca = 2, nous avons effectué un essai de plus longue durée en faisant barboter le gaz qui s'échappe à travers une solution de soude, afin d'y doser ultérieurement l'hydrogène sulfuré et en procédant à des prélèvements de la phase liquide à intervalles réguliers.

Une trace de sel de fer avait été introduite comme témoin dans l'absorbeur. Le noircissement est apparu au bout de deux heures, ce qui signifie que la perte en hydrogène sulfuré ne se manifeste pratiquement qu'au delà de ce temps. Au bout de six heures d'ébullition, le soufre fixé a été déterminé par la méthode à la benzidine, après oxydation par l'eau oxygénée. Nous en avons trouvé 1,4 g ce qui ne représente que 1,5 0/0 du soufre initial et un taux horaire moyen d'évasion de 0,4 0/0 après la seconde heure.

Les compositions successivement acquises par la phase liquide sont indiquées par la figure 4. On voit que la réaction est pratiquement terminée au bout de 3 heures et que les soufres de monosulfure, de polysulfure et total croissent très régulièrement jusque là. Par contre, le soufre d'hyposulfite passe par un maximum vers 1/2 heure, puis décroît. On pourrait en déduire que la réaction (1) est obligatoirement la réaction primaire, à laquelle se superpose la décomposition lente de l'hyposulfite en sulfite et en soufre. Nous verrons cependant que cette interprétation n'est as absolument correcte.

On remarque enfin que l'indice (y), d'abord voisin de 4,5 s'établit aux environs de 5 après 2 heures. Cela s'explique encore par l'influence sur l'hydrolyse de S_2Ca, de la diminution progressive d'alcalinité, en vertu de la loi du produit de solubilité, corrélativement à l'enrichissement du milieu en ions Ca^{++}.

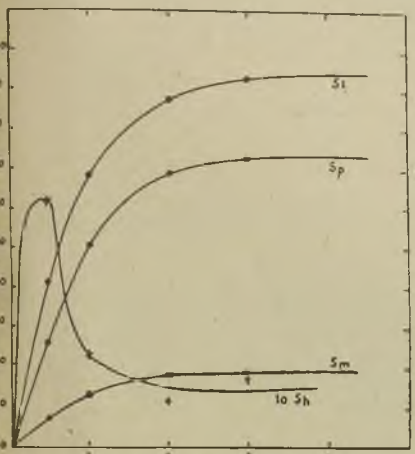


Fig 4

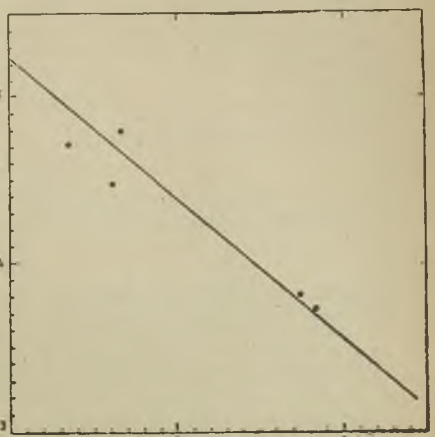


Fig 5

Influence de la proportion d'eau.

Il restait à examiner l'effet d'une dilution plus ou moins grande du mélange primitif. Continuant à adopter le rapport S/CaO = 2, nous avons soumis à une ébullition de 3 heures quatre nouveaux complexes contenant une quantité fixe d'eau et des quantités décroissantes de soufre et chaux éteinte, ici à 96 0/0. Le tableau I résume les résultats obtenus.

Tableau I.

Influence de la proportion d'eau.

	Mélange initial				Bouillie formée				
Indice des bouillies	H_2O	$(OH)_2$ Ca 100 0/0	$(OH)_2$ Ca 96 0/0	S	S_h	S_m	S_p	S_t	Masse de bouillie obtenue
A	183 g	26,2 g	27,2 g	39,3 g	20,5g/l	30,5g/l	120,1g/l	173g/l	213 g
B	183 g	17,4 g	18,2 g	26,2 g	23,1	18,9	75,6	116	195 g
C	183 g	12,2 g	12,8 g	18,5 g	12,2	14,1	58,4	86	182 g
D	183 g	9,2 g	9,6 g	13,8 g	9,4	11,2	40,3	61,5	165 g

Les diverses quantités dosées décroissent quand la dilution augmente sauf Sh, qui ici encore passe par un maximum. Il est surtout intéressant de se rendre compte que le rapport du soufre d'hyposulfite au soufre de monosulfure, d'abord bien inférieur à l'unité pour les bouillies les plus concentrées, s'établit ensuite sensiblement à la valeur 1, pour les bouillies riches en eau. Cela prouve que la réaction (1) prédomine d'autant plus sur la réaction (2) que la dilution est grande, et cela jusqu'à s'y substituer complètement. L'on s'explique maintenant l'anomalie apparente des résultats de Tartar et de Sanfourche (*loc. cit.*), qui se rapportent tout simplement à des conditions bien différentes de celles de la fabrication *directe* des bouillies concentrées. Sanfourche ne donne il est vrai aucune indication sur la constitution de ses mélanges $H_2O + S + (OH)_2Ca$. Il s'étend plus longuement, par contre, sur une autre catégorie de bouillies engendrées dans les mélanges $H_2O + S + SCa$ et les plus concentrées, probablement analogues aux plus concentrées des premières, ne contenaient que 80 g de S_2Ca par litre, soit 12,8 g de Sm. Elles s'intercalent donc entre nos bouillies C et D, effectivement soumises à la seule réaction (1).

L'on s'explique en même temps pourquoi dans la figure 2, Sh passe par un minimum : ce n'est pas l'effet de la variation du rapport S/OCa, mais celui de la plus grande dilution de la bouillie finale quand l'un ou l'autre des constituants solides est en défaut. Et l'on comprend aussi le maximum de Sh en fonction de la durée de cuisson (fig. 4), puisque le milieu dilué initial impose une teneur plus grande en hyposulfite que le milieu concentré final. La réaction (1) ne précède donc pas nécessairement la décomposition de l'hyposulfite en sulfite, et la réaction (2) peut fort bien se développer directement dès que le milieu est suffisamment concentré.

Interprétation théorique.

I. — Considérons l'équilibre :

$$S_2O_3^{--} \rightleftarrows S + SO_3^{--}$$

entre l'ion hyposulfureux, l'ion sulfureux, tous deux en solution, et le soufre à l'état solide. La loi d'action de masses qui explique la formation des hyposulfites

$$\frac{[SO_3^{--}]}{[S_2O_3^{--}]} = k \qquad (4)$$

alcalins par action du soufre sur les sulfites, explique ici, réciproquement, la décomposition de l'hyposulfite de calcium qui est très soluble, par ébullition de sa solution concentrée : les ions SO_3^{--} sont en effet éliminés de la phase liquide sous forme de sulfite de calcium peu soluble, au fur et à mesure de leur formation. Si l'on combine alors à l'équation (4) la loi du produit de solubilité du sulfite de calcium.

$$[SO_3^{--}][Ca^{++}] = L$$

l'on obtient la nouvelle relation :

$$[S_2O_3^{--}][Ca^{++}] = \frac{L}{K} \qquad (5)$$

qui implique qu'une bouillie sulfocalcique, engendrée à 100°, contient d'autant moins d'hyposulfite qu'elle est riche en calcium, c'est-à-dire, conformément à l'expérience, qu'elle est plus concentrée.

La vérification quantitative de l'équation (5) ne se réalise cependant qu'à 15 0/0 près environ, le produit ionique croissant systématiquement avec la teneur en calcium. Cela tient à ce que les solutions étudiées, voisines de la binormalité, sont trop concentrées. En introduisant les coefficients d'activité on aurait :

$$[S_2O_3^{--}][Ca^{++}] = \frac{L}{k\gamma_{S_2O_3^{--}}\gamma_{Ca^{++}}} = \frac{L}{k\gamma_{\pm}^2} = \mathcal{L}$$

$\mathcal{L}$ désignant une quantité variable avec la force ionique, qui ici équivaut à 4 $[Ca^{++}]$. La variation en a été calculée dans le système « molarités », c'est-à-dire en évaluant les concentrations par le nombre d'ions-g de chaque espèce, contenus dans 1.000 g du solvant. Aux erreurs d'expérience près, on obtient ainsi une ligne droite (fig. 5) d'équation :

$$\mathcal{L} = 0{,}610 - 0{,}084[Ca^{++}] \qquad (6)$$

Nous n'avons tenu compte, bien entendu que des bouillies effectivement en équilibre avec le sulfite solide, c'est-à-dire suffisamment concentrées pour que Sm soit nettement supérieur à Sh.

II. Proposons-nous de déterminer d'après cela la fraction τ du soufre total qui se trouve à l'état d'hyposulfite en fonction de la quantité d'eau primitive. Nous écrirons à cet effet la réaction génératrice, dans le cas d'un mélange solide normal, ou même présentant un excès de soufre :

$$(11 + x)S + 3(OH)_2Ca + (n - 1)H_2O \longrightarrow$$
$$(1 - x)SO_3Ca.2H_2O + xS_2O_3Ca + 2S_2Ca + (n + 2x)H_2O \qquad (7)$$

avec $0 < x < 1$.

On a d'une part :

$$\tau = \frac{x}{x + 5}$$

D'autre part, x s'exprime au moyen de n grâce à la relation (6), dans laquelle il suffit de remplacer :

$$[Ca^{++}] \text{ par } \frac{100\ (2 + x)}{18\ (n + 2x)}$$

et $\mathcal{L} = [S_2O_3^{--}][Ca^{++}]$, par $\frac{1000\ x}{18\ (n + x)} \cdot \frac{1000\ (2 + x)}{18\ (n + 2x)}$

En négligeant divers petits termes, on arrive à la forme canonique approchée :

$$x^2 + (2 + 0{,}001\,n)x - (0{,}0002\,n - 0{,}003)n = 0 \qquad (8)$$

Pour $n \geqslant 15$, il y a toujours une racine positive, qui peut s'écrire, avec de nouvelles approximations tout à fait compatibles avec la précision des expériences :

$$x = \sqrt{0{,}0002\,n^2 - 0{,}002\,n + 1} - 0{,}0005\,n - 1 \qquad (9)$$

III. Les limites de validité sont les suivantes :

a) La *limite supérieure* correspond à $x = 1$, d'où l'on déduit $n = 130$ au moyen de l'équation (8). La molarité en S_2Ca est alors de 0,84, ce qui représente, compte tenu de l'hyposulfite 150 g de soufre total par litre. *Au-dessous de cette teneur, il ne se forme pas de sulfite et la réaction* (1) *est exclusive.*

b) La *limite inférieure* correspond mathématiquement à $x = 0$, d'où l'on déduit $n = 15$. Au-dessous de cette valeur, les deux racines de l'équation (8) deviennent négatives. Chimiquement, cependant, le cas ne saurait se présenter, même en théorie : *Nous avons en effet constaté — et nous y reviendrons dans le second mémoire — qu'une bouillie, concentrée par évaporation dans le vide, cristallise au refroidissement en donnant non seulement de l'oxysulfure, comme on l'a généralement prétendu, mais, en outre, un polysulfure hydraté soluble, facile à isoler.* La phase liquide ramenée à 20°, contient alors 465 g de soufre total par litre. Or, cette teneur maximum des bouillies sulfocalciques équivaut à $n = 30$, limite inférieure réelle de la dilution possible.

IV. Afin de rendre l'application pratique de ces notions, aussi aisée que possible, nous avons établi le diagramme de la figure 6, *entièrement calculé* sur la base des formules (7) et (9). Il comporte comme paramètre le rapport pondéral χ de l'eau à la chaux éteinte pure, pour tous les mélanges normaux, ou plus riches en soufre. Il délimite les trois domaines possibles après équilibre à l'ébullition et complet refroidissement. Il permet de prévoir, pour des réactions *complètes*, c'est-à-dire idéales, le soufre d'hyposulfite Sh, le soufre de monosulfure Sm, le soufre de polysulfure Sp, le soufre total St, le calcium total Ca, le tout en g par litre, le rapport τ du soufre d'hyposulfite au soufre total, la masse M de bouillie en g par g de chaux.

La vérification ne saurait qu'être approchée puisque nous avons vu que 10 0/0 environ du soufre restent en fait inattaqués. Ainsi qu'il ressort du tableau II, elle est cependant acceptable pour des bouillies surdosées en soufre. Elle le devient même pour des bouillies normales, à condition de tenir compte de cette correction empirique de 10 0/0, et de considérer un χ effectif augmenté en conséquence. Remarquons cependant qu'une telle correction ne doit pas être faite si l'on veut calculer la masse M de bouillie par g de chaux, car elle s'établit automatiquement d'elle-même en raison de la définition de M qui comporte la quantité de chaux au dénominateur, tout comme le paramètre χ. Malgré tout, les masses expérimentalement mesurées sont toujours de 10 à 20 0/0 trop faibles, ce qui n'a rien de surprenant, vu l'état d'humectation du sédiment, dont il n'est pas possible de séparer complètement la bouillie enrobée, même par un essorage prolongé, au cours duquel, au surplus, une oxydation prononcée se manifeste.

Nous noterons enfin que les équilibres étudiés se rapportent à la température d'ébullition, voisine de 102°. Ils sont en partie déplacés pendant le refroidissement, dans le sens de reformation de l'hyposulfite, la constante k de l'équation (4) étant fonction croissante de la température. C'est ce qui explique qu'une bouillie concentrée, obtenue par évaporation à basse température d'une bouillie diluée, est toujours plus riche en hyposulfite qu'une bouillie de même teneur en soufre, directement engendrée.

TABLEAU II.

Vérifications expérimentales.

χ		Sh		Sm		Sp		St		M		Observations	
Expér.	Corrigé	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.		
		g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l	g/l				
7,8		16,6	20	33	34	132	136	187	187	8,6	10,2	Bouillie riche en S	
3,2	3,5	7,3	8,1	72	70,4	288	280	350	355	4,7	5		
7	7,7	20,5	20	30,5	34	120,1	136	173	190	8,1	10	Bouillies normales	A
10,5	11,6	23,1	23,2	18,9	23,2	75,6	93	116	138	11,2	13,2		B
15	16,5	12,2	16,8	14,1	16,8	58,4	65	86	98	14,9	17,6		C
20	22	9,4	13,7	11,2	13,7	40,3	54,8	61,5	82,5	17,9	22,9		D

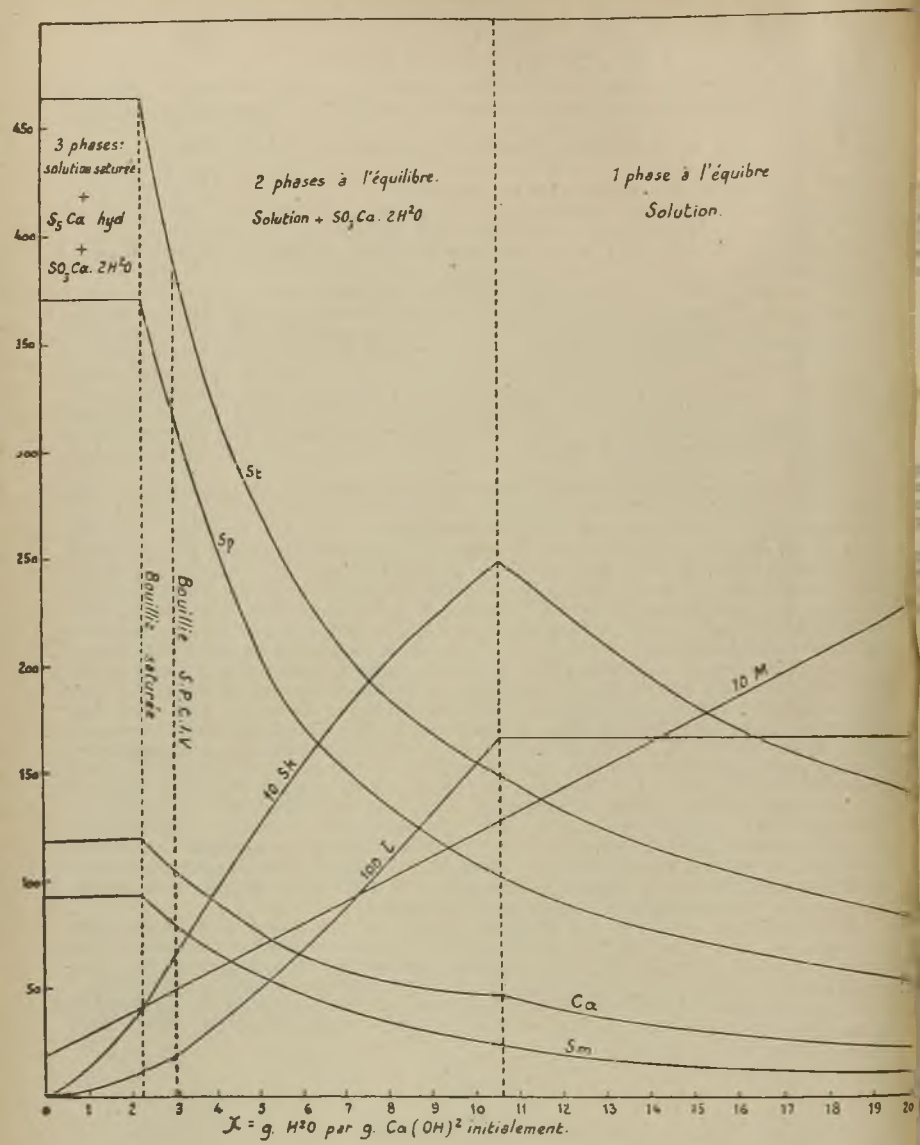


Fig. 6.

Conclusion. — Le principal intérêt de ce travail est de mettre en évidence la manière dont interfèrent les deux réactions essentielles d'oxydo-réduction, qui se développent lors de la formation des bouillies sulfocalciques. L'une, génératrice d'hyposulfite, n'est jamais complètement éliminable. Elle est cependant réductible à une proportion très faible en opérant directement sous une concentration suffisamment élevée. L'autre, génératrice de sulfite, est par contre, d'autant plus accusée que la concentration initiale est plus grande. Elle peut être complètement éliminée à partir d'une dilution suffisante et bien déterminée.

Les formes réduites correspondantes du soufre consistent en pentasulfure, tétrasulfure et trisulfure basique, ce dernier insoluble. Seul le premier subsiste

pratiquement quand les proportions de soufre et de chaux sont de deux à un. Les autres s'y superposent d'autant plus que le mélange est plus alcalin. Ces variations s'expliquent par des équilibres hydrolytiques qui seront étudiés plus complètement dans un prochain mémoire.

(1) Divers et Schimidzu, *J. Chem. Soc.*, 1884, **45**, 270; Senderens, *Bull. Soc. Chim.* (3), 1894, **6**. 800; Haywood, *J. Am. Ch. Soc.*, 1905, **27**, 244; Thatcher, *J. Am. Ch. Soc.*, 1908, **30**, 63; Tartar, *J. Am. Ch. Soc.*, 1913, **35**, 1741; 1914, **36**, 495; 1924, **46**, 574. — (2) Sanfourche, *Bull. Soc. Chim.* (5), 1943, **10**, 472. — (3) Pearson et Robinson, *J. Ch. Soc.*, 1931, p. 1983. — (4) Thomas et Pule, *J. Ch. Soc.*, 1917, **111**, 1072. — (5) Bergstrom, *J. Am. ch. Soc.*, 1926, **48**, 146. — (6) Bloch et collaborateurs, *Ber.*, 1908, **41**, 1961, 1971, 1975, 1980. — (7) Kustler et Heberlein, *Z. An. Ch.*, 1909, **43**, 71. — (8) Herschell, *An. Ch.* (2), 1820, **14**, 353. — (9) Schone, *Pog. Ann.*, 1862, **117**, 73. — (10) Geuther, *Lieb. Ann.*, 1884, **224**, 178. — (11) Solution suivant Raschig. Voir Treadwell, trad. Boll., 1925. II, 666. — (12) Voir Balachowsky et Mesnil. Les insectes nuisibles aux plantes cultivées. Paris, 1936, II, 1807.

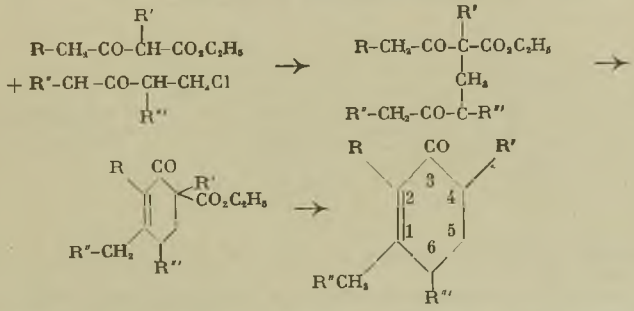
(Société de Produits Chimiques Industriels et Viticoles, Usine de Beaucaire.)

N° 87. — Action de l'acide bromhydrique, du brome et de l'hydrogène sur quelques cyclohexène-1-one-6 ; par Jean DÉCOMBE (27.12.44.)

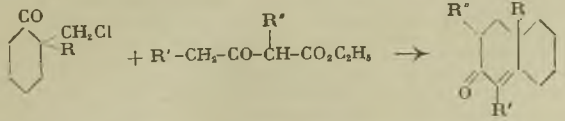
Ces cétones cycliques se transforment aisément en dérivés du noyau aromatique. Traitées par BrH, elles conduisent, par une réaction de déshydratation assez inattendue, à des carbures de la série benzénique. Sous l'action du brome, elles se transforment spontanément en phénols. Les rendements restent faibles et sont très variables d'un terme à l'autre, par suite de la résinification d'une partie de la matière première.

Traitées par l'hydrogène en présence de platine, ces cétones s'hydrogènent, pour la plupart, en deux temps bien distincts, en donnant d'abord naissance à une cyclohexanone et ensuite à un cyclohexanol. Mais cette réaction est sensible à l'empêchement stérique et lorsque la double liaison se trouve encombrée par des substituants, l'hydrogénation sélective devient difficile.

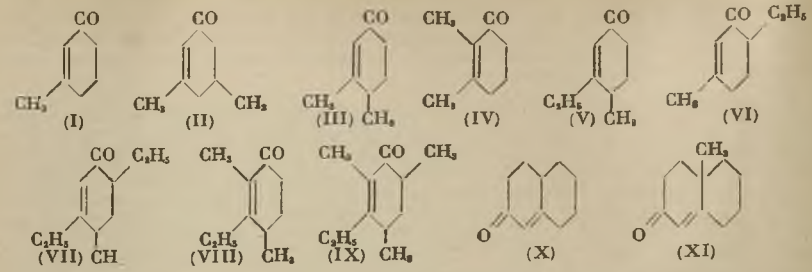
Nous avons déjà décrit dans des publications antérieures (1) une méthode générale de préparation des cyclohexène-1 one-3 dont nous allons rappeler le principe. Elle constitue une généralisation d'un travail de Blaise et Maire, rendue possible par la mise au point préalable d'une méthode simple de synthèse des cétones β-chloréthylées α-substituées (2). Elle consiste à condenser ces dernières avec les esters β-cétoniques, puis à saponifier la γ-dicétone-ester obtenue. La réaction la plus générale se représente schématiquement comme suit :



Elle s'étend au cas des cétones cycliques α-chlorométhylées et conduit à des cyclohexénones bicycliques :



Remarquons que cette méthode ne permet pas d'obtenir les cyclénones substituées en 5. Mais celles-ci peuvent se préparer très facilement par la réaction de Knoevenagel (3), en traitant les esters alcoylidene-bis-acétylacétique par l'acide sulfurique. De sorte qu'en définitive nous avons pu disposer des cétones suivantes :



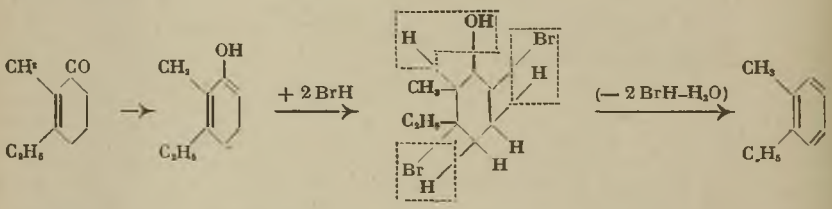
Les deux dernières cyclénones présentent un intérêt évident du fait de leur relation avec le groupe des stérols; elles forment en effet le début du squelette carboné de la cholesténone.

Nous nous sommes proposés par la suite d'étudier les propriétés de ces composés en fonction du nombre et de la position des substituants. Le présent exposé fait connaître une partie des résultats déjà obtenus. Ils sont relatifs à l'action de l'acide bromhydrique, du brome et de l'hydrogène en présence du noir de platine, sur un certain nombre des cyclohexénones précédentes.

I. — *Action de l'acide bromhydrique.*

En étudiant l'action de l'acide bromhydrique sur la méthyl-1 éthyl-2 cyclohexène-1 one-3, préparée par cyclisation de la nonanedione-3.7, Blaise et Mlle Montagne (4) obtinrent d'une façon tout à fait inattendue de l'ortho-éthyl-toluène. Autrement dit, ils avaient réalisé une déshydratation pure et simple de la cyclohexénone. C'est cette observation qui n'avait pas de précédents dans la littérature chimique qui nous a conduit à étudier l'action de l'acide bromhydrique sur quelques cyclohexénones.

Il nous a paru naturel d'admettre que le mécanisme d'une telle déshydratation correspond à une addition de 2 molécules d'acide bromhydrique sur le système de doubles liaisons conjuguées correspondant à la forme énolique de la cyclénone; cette addition s'effectuant de telle manière que les atomes de brome se placent en position 1.4. Le dérivé dibromé ainsi formé serait instable et dans une deuxième phase de réaction, il perdrait spontanément deux molécules d'acide bromhydrique et une molécule d'eau, en se transformant en carbure :



Pour justifier complètement cette façon de voir, il aurait fallu en toute rigueur pouvoir étudier :

a) Le cas d'une cétone disubstituée en 4 pour laquelle l'énolisation est impossible.

b) Le cas d'une cétone disubstituée en 5 ou en 6 pour laquelle l'élimination de deux molécules d'acide bromhydrique ne peut avoir lieu.

Mais, à l'exception de la cétone bicyclique XI (disubstituée en 6), la méthode de synthèse précédente ne permet pas d'obtenir ces diverses cétones.

Le mode opératoire que nous avons employé est celui qui a été indiqué par Blaise et Mlle Montagne comme le meilleur. Il consiste à saturer la cyclohexénone à étudier, par un courant d'acide bromhydrique gazeux et sec, puis à porter le mélange au bain-marie bouillant dans un tube scellé pendant quatre heures. La réaction est accompagnée d'une résinification plus ou moins profonde, provenant de la condensation de la cyclénone sur elle-même en milieu acide suivant un processus bien connu, condensation compliquée du fait de l'existence d'une double liaison dans la molécule.

Les résultats obtenus permettent de classer, au point de vue de cette réaction, les cyclohexénones en deux groupes : celles qui sont 1.2-disubstituées et les autres.

1° Les cyclohexène-1 ones-3 qui, comme celle étudiée par Blaise et Mlle Montagne, sont substituées en 1 et 2 sont celles qui se prêtent le mieux à la transformation. Après le traitement indiqué ci-dessus, le milieu réactionnel est séparé en deux couches. On reprend le tout par l'éther; puis la solution éthérée après dessication sur du sulfate de sodium calciné est évaporée au bain-marie, et le résidu rectifié. Les rendements en carbure oscillent entre 50 et 60 0/0.

a) *La cyclénone IV* conduit à l'orthoxylène, caractérisé par transformation en acide phtalique au moyen d'une oxydation permanganique, puis en anhydride phtalique par traitement de ce dernier avec l'anhydride acétique.

b) *La cyclénone VIII* donne le diméthyl-2.6 éthyl-1 benzène. Ce carbure n'avait pas encore été décrit dans la littérature; il bout à 188°-189° sous la pression atmosphérique. Nous avons cherché à l'identifier plus sûrement en l'oxydant, par le permanganate de potassium, en acide hemimellique. Mais les rendements de l'opération sont très mauvais et nous n'avons obtenu que des traces d'un produit acide fondant mal entre 187° et 192°. D'après Graebe (5), l'acide hemimellique fond à 190° en se transformant en anhydride fondant à 196°. Il semble donc que ce soit bien lui que nous ayons obtenu et que la structure du carbure dérive de celle de la cyclohexénone selon le mécanisme proposé précédemment.

c) *La cyclénone IX* conduit au triméthyl-1.3.5-éthyl-2-benzène bouillant à 208°-210° à la pression atmosphérique. Ce carbure a déjà été décrit à plusieurs reprises et les points d'ébullition que lui attribue les différents auteurs (6) varient quelque peu (207° à 214°).

2° Les cyclohexènes-1 one-3 qui ne portent qu'un substituant sur la double liaison dans la position 1 ne donnent que de très petites quantités de carbure. Après le traitement indiqué, le milieu réactionnel se présente sous l'aspect d'une masse homogène fortement visqueuse et de couleur ambrée plus ou moins foncée. La réaction dominante paraît être la condensation de la cétone sur elle-même suivant un mécanisme compliqué conduisant à une masse importante de résine. Le tout est repris par l'éther et traité comme précédemment. Avec certains termes il n'a même pas été possible de mettre en évidence la moindre trace de carbure. Tel a été le cas des cyclénones I, II, X et XI. Cependant:

a) *La cyclénone VI* a donné le para-éthyl-toluène bouillant à 159°-161° avec un rendement de 18 0/0. La caractérisation de ce carbure a été faite par l'oxydation permanganique qui le transforme en acide téréphtalique.

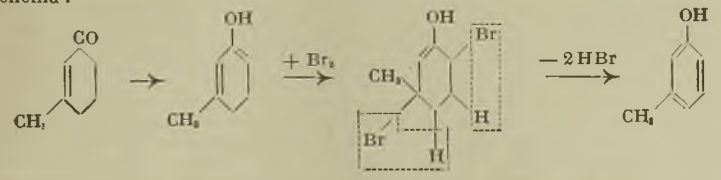
b) *Le cyclénone III* ne donne que 5,5 0/0 d'orthoxylène bouillant mal de 134° à 137° et caractérisé par sa transformation en anhydride phtalique.

II. — *Action du brome.*

En étudiant l'action du brome sur les cyclohexène-1 one-3 qu'il avait préparées comme nous l'avons dit précédemment, Knoevenagel constata qu'à côté d'une quantité plus ou moins grande de résines, le seul produit défini de la réaction est un phénol. A partir des cyclohexénones I et II il obtint respectivement du métacrésol et de l'orthoxylénol symétrique. Cette réaction surprend moins que celle de Blaise et Mlle Montagne parce que d'autres chapitres de la chimie organique, en particulier celui des terpènes, nous fournissent des exemples assez nombreux de transformations de noyaux cycliques en noyaux aromatiques par des voies analogues. Ceux-ci correspondent à une déshydrogénation du cycle, c'est-à-dire en définitive à une oxydation, se faisant le plus souvent par l'intermédiaire d'un dérivé dibromé instable.

Dans le cas des cyclohexène-1 one-3 c'est un fait que nous avons vérifié comme constant, que le dérivé dibromé n'est pas isolable. Aussitôt formé, il répand d'abondantes fumées d'acide bromhydrique.

L'analogie de cette réaction avec la précédente est évidente et conduit à admettre un mécanisme de réaction semblable; à savoir: addition du brome en 1 et 4 sur le système de double liaison conjuguée correspondant à la forme énolique de la cétone, suivie d'une élimination spontanée de deux molécules d'acide bromhydrique suivant le schéma :



Comme dans l'étude précédente il aurait fallu, en toute rigueur pouvoir étudier

des cyclohexénones disubstituées en 4 (non énolisables) et disubstituées en 5 ou 6 (non susceptibles de perdre deux molécules d'acide bromhydrique). Mais nous avons déjà remarqué qu'à l'exception de la cétone bicyclique XI (disubstituée en 6) la méthode de synthèse instituée ne permet pas d'obtenir ces cétones.

Le mode opératoire que nous avons adopté est celui de Knoevenagel (*loc. cit.*). La cyclénone est dissoute dans deux fois son poids d'acide acétique, puis cette solution est additionnée progressivement d'une molécule de brome diluée dans son poids d'acide acétique. On observe d'abord une décoloration de la solution de brome, puis le mélange s'échauffe, se colore en rouge et dégage d'abondantes fumées d'hydracide. On achève le départ de celui-ci en chauffant dix minutes au bain-marie puis quelques minutes à feu nu. Après refroidissement, on alcalinise par une lessive de soude en léger excès, et l'on extrait à l'éther les résines formées. On libère ensuite le phénol en acidifiant la solution alcaline.

Comme au cours de l'étude précédente, et pour les mêmes raisons (formation d'acide bromhydrique) la quantité de résines formées est assez forte et variable d'un terme à l'autre, sans qu'il soit possible cette fois, d'envisager une classification des cyclohexénones à ce point de vue.

En laissant de côté les termes déjà étudiés par Knoevenagel, nos résultats sont les suivants :

1° *La cyclénone III* se transforme avec un rendement de 25 0/0 en diméthyl-3.4 phénol bouillant à 132°-135° sous 33 mm et fondant à 60°. Ce phénol a déjà été décrit (7) comme bouillant à 225° sous 757 mm et fondant à 62°. Nous en avons préparé la phényluréthane; elle fond à 119°.

Dosage d'azote ; Trouvé N 5,96 Calculé N 5,85

2° *Le cyclénone IV* conduit au diméthyl-2.3-phénol, parfaitement connu par ailleurs, avec un rendement de 18 0/0.

3° *La cyclénone V* de même constitution que l'avant-dernière, a donné l'éthyl-3 méthyl-4-phénol bouillant à 126°-129° sous 16 mm avec un rendement de 7 0/0 seulement. Nous en avons préparé la phényluréthane; elle fond à 108°.

Dosage d'azote ; Trouvé N 5,50 Calculé N 5,40.

4° La cyclénone VIII fournit avec un rendement de 33 0/0 le diméthyl-2.4-éthyl-3-phénol qui n'était pas décrit dans la littérature. Il bout à 128°-131° sous 20 mm.

Analyse : Trouvé H 10,01 C 79,48 Calculé H 9,33 C 80,00.

La phényluréthane fond à 139°.

Dosage d'azote ; Trouvé N 5,25 Calculé N 5,22.

5° *Les cétones bicycliques X et XI* n'ont conduit qu'à des résines, de telle sorte que nous n'avons pas pu différencier, contrairement à notre attente, la première, monosubstituée en 6, de la seconde, disubstituée en 6, comme le laissait prévoir le mécanisme de réaction proposé.

Ajoutons, d'autre part, en ce qui concerne la cyclénone XI, que l'on pouvait envisager encore un mode d'action, comportant l'élimination du groupement méthyle angulaire, sous forme de bromure de méthyle. Cette réaction aurait été à rapprocher des éliminations de méthyles angulaires qui se produisent lorsqu'on traite des carbures polycyclaniques du groupe des stérols par le soufre ou le sélénium. Cette élimination, si elle avait eu lieu, aurait permis d'envisager la transformation du premier cycle de la cholesténone ordinaire en noyau phénolique et par voie de conséquence de trouver une solution au problème, actuellement à l'ordre du jour, de la transformation de l'androstérone en folliculine.

III. — *Hydrogénation catalytique.*

A l'époque ou Knoevenagel publia ses recherches sur les cyclohexénones, l'hydrogénation catalytique n'était pas encore entrée dans la technique des laboratoires. Il se contenta d'étudier l'action de l'hydrogène naissant, obtenu au moyen du sodium et de l'alcool sur ses cyclénones. Or, c'est un fait bien connu que les doubles liaisons qui sont en position α.β par rapport à une fonction cétone, se saturent en même temps que celles-ci par cette méthode. Il obtint donc des cyclohexanols substitués.

En soumettant à l'action de l'hydrogène moléculaire en présence de noir de platine, un certain nombre de cyclohexène-1 one-3 nous nous sommes proposées d'étudier la marche de la réaction en fonction du nombre et de la position des substituants. On sait en effet que d'une façon générale la saturation catalytique par l'hydrogène d'une double liaison éthylénique est plus facile que celle d'une

fonction cétone. Mais on sait également, surtout depuis les travaux de Vavon (8) que cette addition d'hydrogène est aussi sous la dépendance des substitutions au voisinage des fonctions considérées, c'est-à-dire de ce que l'on a coutume d'appeler l'empêchement stérique.

Il y avait donc lieu de penser que l'hydrogénation de ces composés en cétone saturée d'abord, en alcool secondaire ensuite, se ferait d'une façon d'autant plus sélective que la double liaison serait plus dégagée et que la fonction cétone serait elle-même plus encombrée.

C'est bien ce qu'a confirmé l'expérience. Dans la plupart des cas l'hydrogénation se fait en deux temps très nets. Le premier est rapide et correspond à une transformation quantitative de la cyclohexénone en cyclohexanone. Le second est beaucoup plus lent et correspond à la transformation de la cétone saturée en alcool. Mais lorsque la cyclénone est disubstituée en 1.2, ce qui correspond à un encombrement stérique autour de la double liaison, l'hydrogénation est beaucoup plus lente et sensiblement constante du début à la fin; les deux stades de l'hydrogénation chevauchent l'un sur l'autre et l'isolement de la cétone intermédiaire à l'état de pureté est une opération difficile, quelquefois impossible.

En ce qui concerne les structures spatiales des corps obtenus, il faut remarquer que leur détermination présente de sérieuses difficultés. Elle est liée au problème de l'isomérie *cis-trans* dans les cycles qui devient très délicat dès qu'augmentent le nombre des substituants. En fait, les produits que nous avons obtenus semblent être, dans la plupart des cas, des mélanges d'isomères, dont nous n'avons pas abordé la séparation, faute de matière première suffisante en cette fin de travail.

Les cyclohexénones expérimentées nous ont donné les résultats suivants :

1° *La cyclénone I* donne sans difficulté la méthyl-3 cyclohexanone et le méthyl-3 cyclohexanol parfaitement connus par ailleurs. Ce dernier alcool semble avoir été obtenu sous la forme d'un mélange isomérique, comme d'ailleurs celui qui a été préparé par Sabatier et Mailhe (9) en hydrogénant le métacrésol en présence de Nickel. Il donne un acétate bouillant à 185°-186° comme celui des auteurs précédents. Knoevenagel (*loc. cit.*) en hydrogénant par le sodium et l'alcool la même cyclénone obtint un alcool auquel il attribuat la constitution *trans* et dont l'acétate bout à 188°-189°.

En traitant par l'isocyanate de phényle, l'alcool que nous avons obtenu, il se forme à côté d'une fraction huileuse incristallisable une phényluréthane solide fondant à 96°.

Dosage d'azote; Trouvé N 6,14 Calculé N 6,00.

2° *La cyclénone II* partiellement hydrogénée donne la diméthyl-3.5-cyclohexanone bouillant à 70°-72° sous 17 mm dont la semi-carbazone fond avec décomposition à 195°-196° en tube capillaire et présente un point de décomposition instantané à 215°-216° par projection sur le bloc Maquenne.

Dosage d'azote; Trouvé N 23,33 Calculé 22,95.

L'hydrogénation complète conduit au diméthyl-3.5-cyclohexanol bouillant à 87° sous 20 mm. Cet alcool, malgré l'excellence de son point d'ébullition, doit être un mélange d'isomère, car traité par l'isocyanate de phényle il donne une phényluréthane dont la fusion s'étend de 98° à 107°.

Dosage d'azote; Trouvé N 5,68 Calculé N 5,66.

Knoevenagel en opérant à partir de la même cyclénone a décrit deux alcools isomères dont les phényluréthanes fondent respectivement à 107° et 110°. Ajoutons encore que deux formes cristallisées de cet alcool ont été obtenues par Menschutkin (10) et par Auwers (11).

3° *La cyclénone III* donne d'abord la diméthyl-3.4-cyclohexanone bouillant à 72°-74° sous 15 mm et à 186°-189° à la pression atmosphérique, dont la semi-carbazone fond avec décomposition à 189°-190°.

Dosage d'azote; Trouvé N 23,09 Calcu'é N 22,95.

Le deuxième stade de l'hydrogénation fournit le diméthyl-3.4-cyclohexanol bouillant à 80°-87° sous 14 mm et à 188°-190° à la pression atmosphérique. Nous en avons préparé sans difficultés le phényluréthane qui fond à 116°,5.

Dosage d'azote; Trouvé N 5,71 Calculé N 5,66.

Cette cétone et cet alcool ont déjà été obtenus par Sabatier et Mailhe (12) dans l'hydrogénation catalytique du diméthyl-3.4-phénol en présence de nickel. Cette dernière réaction est complexe, elle est accompagnée d'une déshydrogénation partielle et fournit principalement de l'orthoxylol à côté de la cétone et de l'alcool en question. Les auteurs précédents indiquent 175°, tandis que von Auwers (13) indique 189° pour le point de fusion de la semi-carbazone de la cyclanone.

4° *La cyclénone VI* donne successivement l'éthyl-2-méthyl-5-cyclohexanone bouillant à 80°-83° sous 16 mm et l'éthyl-2 méthyl-5 cyclohexanol bouillant à 85°-86° sous 10 mm. Des formes actives de ces composés ont été décrites par Haller (14).

5° *La cyclénone VII* après absorption d'un volume d'hydrogène est transformée en diéthyl-2.5 méthyl-4 cyclohexanone bouillant à 110°-112° sous 18 mm; mais le produit obtenu doit être un mélange d'isomère, car traité par la semi-carbazide il donne d'abord une huile visqueuse, de laquelle il se sépare lentement une petite quantité de dérivé solide fondant avec décomposition à 178°-179° en tube capillaire et à 198°-199° par projection sur le bloc Maquenne.

Dosage d'azote; Trouvé N 19,3 Calculé N 18,8.

Le deuxième stade de l'opération donne le diéthyl-2.5-méthyl-4-cyclohexanol bouillant à 115°-117° sous 17 mm. Nous n'avons pas réussi à le transformer en phényluréthane cristallisée, mais traité par l'isocyanate de naphtyle, on obtient avec de mauvais rendements la naphtyluréthane cristallisée fondant à 159°.

Dosage d'azote; Trouvé N 4,25 Calculé N 4,14.

6° *Le cyclénone VIII* s'hydrogène lentement et avec une vitesse pratiquement constante du début à la fin. Si l'on arrête l'opération après l'absorption d'un volume d'hydrogène, on obtient un produit qui bout mal de 102° à 112° sous 15 mm. même après trois rectifications. En isolant la fraction 103°-106°, on peut en préparer avec un très mauvais rendement une semi-carbazone, fondant avec décomposition à 189°-190° en tube capillaire et à 208°-210° par projection sur le bloc Maquenne, qui est celle de la diméthyl-2.4-éthyl-3-cyclohexanone.

Dosage d'azote; Trouvé N 19,29 Calculé N 19,57.

Si l'on poursuit l'opération jusqu'au bout, la fin est extrêmement paresseuse et le produit de la réaction bout mal de 103° à 109° sous 15 mm. De la fraction 106°-109° on obtient facilement une phényluréthane fondant à 117° qui est bien celle du diméthyl-1.4-éthyl-3-cyclohexanol.

Dosage d'azote; Trouvé N 5,20 Calculé N 5,11.

7° *La cyclénone X* s'hydrogène sélectivement sans difficultés. L'opération conduit successivement à la β-décalone (déjà obtenue par Leroux (15) en oxydant le déca-hydro-β-naphtol) et au β-décalol fondant à 75°-80°. En hydrogénant le β-naphtol en présence de nickel, Leroux (*loc. cit.*) obtint un β-décalol fondant à 75°, tandis qu'Ipatjew (16) obtint un mélange qui fut identifié plus tard (17), comme un mélange de 2 décalols fondant respectivement à 75° et 103°. La formule du β-décalol laisse prévoir l'existence de 4 stéréoisomères respectivement dédoublables en corps droits et gauches. L'étude de cette isomérie a été faite par Huckel (18).

Conclusions.

Les résultats de ces premières recherches sur les cyclohexène-1 one-3 se résument ainsi :

1° L'acide bromhydrique en réagissant sur elles, donne naissance : à des produits résineux d'une part, et à un carbure benzénique d'autre part. Cette réaction observée pour la première fois, sur un terme particulier, par Blaise et Mlle Montagne, présente donc un caractère de généralité. La formation du carbure, correspond à une déshydratation pure et simple de la cyclénone. Le rendement est variable avec les différents termes, sans qu'il soit possible d'établir une règle en fonction du nombre et de la position des substituants. Toutefois les cyclohexénones disubstituées en 1.2, c'est-à-dire de part et d'autre de la double liaison, sont celles qui se prêtent le mieux à cette transformation pour laquelle nous avons proposé un mécanisme de réaction.

Cette curieuse réaction peut servir, le cas échéant, à l'identification d'un certain nombre de carbures, de constitution mal définie, qu'on isole dans la distillation de certains goudrons.

2° La transformation des cyclohexène-1-one-3 en phénols sous l'action du brome, observée par Knoevenagel, présente également un caractère de généralité. L'analogie de cette réaction avec la précédente conduit à proposer un mécanisme semblable. Il n'est pas possible de mettre en évidence une règle relative au rendement en phénol, en fonction de la structure de la cyclénone. Dans quelques cas la formation de résines est telle, qu'elle masque complètement la transformation en question. Toutefois, les exemples cités montrent que cette réaction peut servir le cas échéant à identifier des phénols de constitution incertaine et même, si l'on n'a pas égard au rendement, à décrire des phénols encore inconnus.

3° L'hydrogénation catalytique des cyclohexènes 1-one-3 se fait le plus souvent d'une manière parfaitement sélective en donnant d'abord une cyclohexanone, ensuite un cyclohexanol. Certains de ces composés seraient difficilement accessibles par d'autre voies.

Seules les cyclohexénones disubstituées en 1.2, c'est-à-dire présentant un encombrement stérique à l'endroit de la double liaison, se prêtent mal à l'hydrogénation sélective; les deux stades de la saturation empiètent l'un sur l'autre de telle sorte que la cétone intermédiaire ne peut pas être isolée à l'état pur dans de bonnes conditions.

(1) J. Décombe, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1937, **205**, 680; 1941, **213**, 219. — (2) J. Décombe, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1936, **202**, 1685. — (3) Knoevenagel, *Liebigs Ann.*, 1894, **281**, 94. — (4) Blaise et Mlle Montagne, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1925, **181**, 122. — (5) Graebe et Bossel, *Liebigs Ann.*, 1895, **290**, 211. — (6) Voir dans *Beilsteins Handb. d. org. ch.*, t. **1**, p. 442 et suppl. p. 210, les références à ce sujet. — (7) Jacobsen, *Ber.*, 1878, **11**, 28. — (8) G. Vavon, *Traité de chimie organique de Grignard*, t. **2**, p. 581. — (9) Sabatier et Mailhe, *Comptes rendus, Ac. Sc.*, 1905, **140**, 351; *Ann. chimie* (8), t. **10**, p. 553. — (10) Menschutkin, *Journ. Chem. Soc. Lond.*, t. **89**, p. 1534. — (11) v. Anwers, Hinterseber et Treppmann, *Liebigs Ann.*, 1915, **410**, 260, 278. — (12) Sabatier et Mailhe, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1906, **142**, 553. — (13) v. Auwers, *Liebigs Ann.*, 1916, **420**, 100. — (14) Haller, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1905, **140**, 129. — (15) Leroux, *Comptes rendus Ac. Sc.*, 1905, **140**, 590; *Ann. chimie* (8), t. **21**, p. 484. — (16) Ipatiew, *Ber.*, 1907, **40**, 1288. — (17) Mascarelli et Recusani, *R. A. L.* (5). t. **2**, p. 227; *Gazz.*, (2), t. **42**, 40. — (18) Hückel, *Liebigs Ann.*, 1918, **441**, 1, 8, 11; 1919, **451**, 109.

N° 88. — Recherches spectrographiques sur la constitution des cyanures; par F. GALLAIS (27.12.44.)

Pour interpréter l'existence de deux modes distincts d'alcoylation des cyanures métalliques on invoque souvent une tautomérie du groupement CN dans leurs molécules. Les faits expérimentaux sont cependant plutôt en faveur d'une différence de structure entre les cyanures dont l'alcoylation conduit à des nitriles et ceux dont l'alcoylation conduit à des carbylamines.

La détermination du spectre d'absorption dans l'ultra-violet de ces deux goupes de cyanures examinés à l'état solide vient appuyer cette conception; alors que les cyanures de K et Hg sont pratiquement transparents, les cyanures de Ag et de Cu-I présentent une forte absorption sélective. Cette différence ne tient pas à ce que les uns sont des cyanures et les autres des isocyanures car nitriles et carbylamines sont également transparents; mais les spectres des cyanures de Ag et Cu sont étroitement apparentés à ceux des argentocyanures et des cuprocyanures. Ce serait donc en tant que complexes internes (argentocyanure d'argent, cuprocyanure cuivreux) que les cyanures qui donnent des carbylamines se distingueraient des cyanures simples qui donnent des nitriles.

La découverte des carbylamines par Gautier en 1866 (1) posait un problème de structure pour les cyanures. Elle obligeait, en effet, à reconnaître que la réaction d'alcoylation des cyanures métalliques conduit à un terme variable suivant le sel choisi puisque le cyanure d'argent fournit ainsi des carbylamines ou isonitriles, alors que les cyanures alcalins fournissent des nitriles. La première hypothèse qui vienne à l'esprit pour expliquer ce phénomène est d'imaginer que les cyanures inorganiques peuvent présenter les deux formes isomères que présentent les cyanures organiques, soit que tous les cyanures inorganiques puissent exister et réagir sous les deux formes (tautomérie), soit que les uns existent sous la forme normale et les autres sous la forme isocyanure.

Après avoir fait l'étude approfondie de cette réaction sous sa forme générale, Guillemard (2) crut cependant pouvoir en donner une interprétation différente. Il observa que les carbylamines se transforment aisément en nitriles sous l'influence de la chaleur et qu'il est possible d'obtenir à partir de la plupart des cyanures un mélange de carbylamine et de nitrile où la proportion de nitrile croît avec la température. Il en conclut que tous les cyanures doivent donner à basse température une carbylamine et qu'ils réagiraient effectivement tous de cette façon si le métal pouvait toujours être remplacé par un radical alcoolique à température suffisamment basse. En d'autres termes ce seraient tous des isocyanures.

En réalité, ce n'est là qu'une supposition en dépit des mécanismes de réaction ingénieux qui sont invoqués en sa faveur, et les expériences de Guillemard font clairement ressortir au contraire la différence essentielle qui existe entre les cyanures alcalins et le cyanure de mercure d'une part, et les autres cyanures de l'autre, en particulier les cyanures d'argent et de cuivre-1. Si tous les cyanures étaient des isocyanures, il serait peu explicable que les cyanures de potassium et de mercure fournissent un nitrile totalement exempt de carbylamine à 80° et 120° respectivement, alors que le cyanure d'argent fournit une carbylamine absolument pure jusqu'à 120° et que le cyanure cuivreux fournit à 150° un mélange où la carbylamine figure encore pour 75 0/0.

Ces résultats laissent bien au contraire l'impression qu'il doit y avoir entre ces deux groupes de cyanures une différence de structure préétablie.

* * *

Je me suis proposé de mettre cette différence en évidence en déterminant le spectre d'absorption dans l'ultra-violet de ces quatre cyanures. Les sels de cuivre et d'argent étant pratiquement insolubles dans l'eau et dans les solvants organiques chimiquement inertes, j'ai eu recours dans tous les cas à la détermination des spectres d'absorption par réflexion sur des poudres fines (3). La méthode utilisée est celle qui a été décrite par Mme Guilmart et M. Freymann (4) (*).

Les sels de potassium et de mercure ont été purifiés par cristallisation, les sels d'argent et de cuivre ont été préparés respectivement en faisant agir une solution de cyanure de potassium sur des solutions de nitrate d'argent à froid et de sulfate de cuivre. — II à 100°.

Analyses :

CNK : CN	Calculé 39,94	Trouvé 39,83
$(CN)_2Hg$: Hg	Calculé 79,40	Trouvé 78,67
CNAg : Ag	Calculé 80,58	Trouvé 80,57
CNCu : Cu	Calculé 70,96	Trouvé 70,23

Les spectres obtenus sont groupés dans la figure 1 qui représente pour chaque substance les variations du rapport $\frac{I_o}{I_e}$ de l'intensité incidente à l'intensité réfléchie

On voit que les spectres du cyanure d'argent et du cyanure cuivreux qui présentent une certaine analogie s'écartent tout à fait de ceux du cyanure de potassium et du cyanure de mercure qui sont presque confondus.

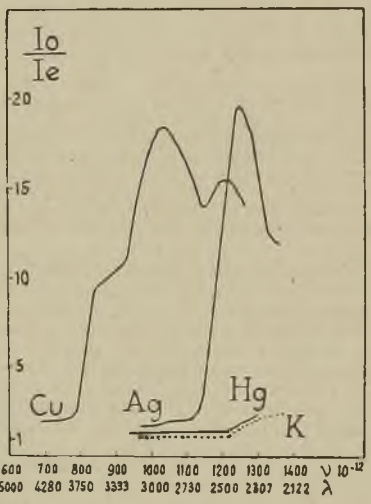


Fig. 1

Mais l'interprétation de tels spectres doit être très prudente; les résonateurs sont si rapprochés à l'état solide que leur influence mutuelle ne peut pas être négligée. On sait que le remplacement d'un cation par un autre apporte certaines modifications au spectre de vibration (spectre Raman ou infra-rouge) caractéristique d'un anion. Il en va de même pour les spectres d'absorption.

C'est ainsi, par exemple, que le remplacement du potassium par un métal lourd comme l'argent suffit à déplacer la bande d'absorption de l'ion nitrique d'environ 200 U. A° vers le visible; en même temps, l'absorption maximum est presque doublée (5). J'ai montré que sous la même influence le spectre de l'anion platichlorhydrique $(PtCl_6)^{2-}$ se trouve assez fortement modifié (3).

Les spectres des platichlorures de potassium et d'argent présentent néanmoins l'un et l'autre une bande d'absorption et un palier qui sont bien caractéristiques

(*) Je tiens d'ailleurs à remercier Mme Guilmart et Mme Grumez, pour l'aide qu'elles m'ont apportée à l'occasion de ce travail, au laboratoire de Mme Ramart-Lucas.

de l'anion complexe puisque ces accidents se retrouvent sur le spectre du sel de sodium dissous dans l'eau (qui a tout à fait la même allure que le spectre du sel d'argent solide). Le tableau ci-dessous montre comment bande et palier se trouvent déplacés de 50 U.A° et 200 U.A° environ lorsque l'argent se substitue au potassium et permet la comparaison avec le sel de Na dissous.

Sel	Position des Paliers (P) et des Bandes (B) (λ U. A°)	
$PtCl_4Na_2$ dissous	3690 (P)	2610 (B)
$PtCl_4K_2$ solide	3750 (B)	2400 (P)
$PtCl_4Ag_2$ solide	3530 (P)	2350 (B)

Mais les différences observées ici entre le cyanure de potassium ou le cyanure de mercure et le cyanure d'argent ou le cyanure cuivreux sont d'un tout autre ordre. Alors que les premiers présentent une absorption uniforme insignifiante jusqu'à 2450 U. A°, les seconds ont l'un et l'autre un spectre en bandes bien définies et l'absorption atteint 95 0/0.

On se trouve en présence de deux types de spectres tout à fait distincts et il semble qu'on puisse voir là la traduction d'une différence de structure entre les deux groupes de sels.

* * *

Il reste à déterminer en quoi consiste cette différence. S'agit-il d'une isomérie du groupement cyanogène dans les molécules des cyanures de K et Hg et des isocyanures de Ag et Cu? En ce cas on devrait pouvoir déceler une différence d'absorption analogue entre les nitriles et les isonitriles. L'expérience montre qu'il n'en est pas ainsi.

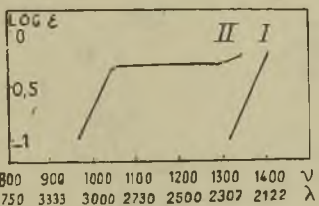


Fig. 2

$N \equiv C-C_2H_5$ (I); $C = N-C_2H_5$ (II)

La figure 2 reproduit les spectres du cyanure d'éthyle (propionitrile) et de l'isocyanure d'éthyle (éthylcarbylamine). Ces spectres ont été déterminés sur des solutions alcooliques moléculaires de ces substances. L'éthylcarbylamine a été préparée par la méthode de Gautier, distillée (entre 77° et 78°,5, sous la pression atmosphérique) et utilisée dans le cours d'une même journée :

$$(\text{densité} = d_4^{18} = 0{,}744)$$

On voit que la carbylamine conserve à peu de chose près la transparence exceptionnelle du nitrile.

La même conclusion résulte des déterminations de Bielecki et V. Henri (6) sur les cyanures de méthyle, et de celles de Wolf et Strasser (7) sur le benzonitrile $C_6H_5.CN$ et le benzoisonitrile.

* * *

Ce n'est donc pas parce qu'ils ont la structure iso que le plus grand nombre des cyanures métalliques conduisent par alcoylation à des isocyanures. Et cela n'est point très surprenant car, en réalité, le produit primitif de l'alcoylation de ces cyanures n'est pas une carbylamine, mais bien, comme on le sait, une combinaison de celle-ci et du cyanure métallique CyM, *n* CyR. Guillemard a montré que cette règle est générale.

Il ne fait aucun doute que ces combinaisons sont des combinaisons complexes : elles s'obtiennent avec les cyanures de métaux peu électro-positifs, donnant des acides métalcyanhydriques, et sont certainement des esters de ces acides. La combinaison CyAg, Cy R par exemple doit être considérée comme l'ester $(AgCy_2)R$ de l'acide $(AgCy_2)H$; on peut d'ailleurs l'obtenir directement par alcoylation de l'argentocyanure de potassium au moyen de sulfovinates :

$$(AgCy_2)K + SO_4HR = SO_4HK + (AgCy_2)R$$

Dans ces conditions, le groupement structural que l'on doit s'attendre à trouver préétabli dans le cyanure d'argent est moins le groupement isonitrile que l'ancien argentocyanhydrique. En d'autres termes on doit s'attendre à ce que le cyanure d'argent soit un complexe interne, un argentocyanure d'argent $(AgCy_2)Ag$ dont l'alcoylation n'offrirait plus alors aucune particularité :

$$(AgCy_2)Ag + IR = (AgCy_2)R + IAg \qquad II$$

S'il en est ainsi le spectre d'absorption du cyanure d'argent doit être apparenté à celui de l'argentocyanure de potassium et à celui de l'argentocyanure d'éthyle. J'ai préparé ces deux complexes et j'ai déterminé leurs spectres à l'état solide.

L'argentocyanure de potassium $(AgCy_2)K$ cristallise aisément à partir d'une solution concentrée de cyanure d'argent dans le cyanure de potassium. L'argentocyanure d'éthyle s'obtient en dissolvant le cyanure d'argent dans une solution alcoolique d'éthylcarbylamine à la chaleur du bain-marie; par refroidissement il cristallise en belles aiguilles blanches que l'on lave avec de l'alcool contenant un peu de carbylamine et que l'on sèche rapidement à l'air libre sur plaques poreuses (rendement 23 0/0). Ces aiguilles ont été employées aussitôt après leur préparation; elles se conservent à tout le moins pendant quelques jours.

Analyses :

$(AgCy_2)K$: CN	Calculé	26,14	Trouvé	26,26
$AgCy_2.C_2H_5$: Ag	Calculé	57,09	Trouvé	57,36

On peut voir sur la figure 3 (courbes I et III) que l'argentocyanure métallique et l'argentocyanure alcoolique ont l'un et l'autre un spectre de bandes comme il convient pour des complexes et que le spectre du cyanure d'argent (courbe I) leur est apparenté.

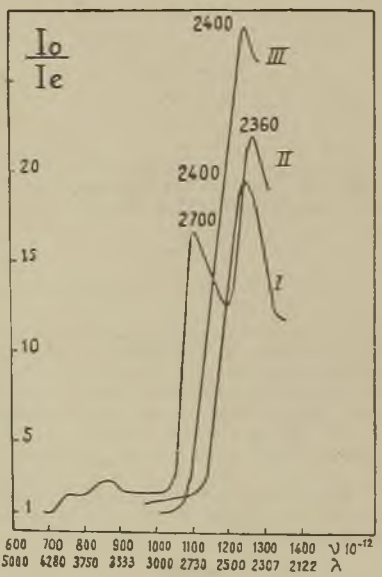


Fig. 3

CyAg (I); $(AgCy_2)K$ (II);
$(AgCy_2).C_2H_5$ (III).

L'argentocyanure de potassium présente pour 2700 U.A° une bande qui fait défaut sur les spectres des 2 autres substances; mais les 3 corps présentent une même bande étroite située à 2400 U. A° pour CyAg et pour $(AgCy_2).C_2H_5$ et à 2360 U. A° pour $(AgCy_2)K$ (*). Dans cette région du spectre les 3 courbes sont bien près d'être confondues et se distinguent surtout par l'intensité du maximum d'absorption.

(*) En solution aqueuse la bande 2700 de $(AgCy_2)K$ ne se retrouve pas ; à la bande 2360 correspond un palier qui débute vers 2400 U.A°.

Dans toute l'étendue du spectre, l'analogie entre CyAg et $AgCy_2.C_2H_2$ est particulièrement frappante.

Tout ce que nous avons dit du cyanure d'argent peut être répété pour le cyanure de cuivre-I et l'on peut s'attendre à ce que le spectre de ce sel rappelle ceux des cuprocyanures alcalins ou alcooliques. Pour m'en assurer j'ai préparé et examiné deux de ces complexes.

Une molécule de cyanure cuivreux exige pour sa dissolution en solution concentrée, un tout petit peu moins de 2 molécules de cyanure de potassium; il intervient certainement des réactions secondaires car la solution laisse sur filtre un léger dépôt brun. Par concentration au bain-marie et évaporation sur P_2O_5 d'une solution ainsi préparée, j'ai obtenu avec un rendement de 65 0/0 des cristaux parfaitement blancs, très réfringents, auxquels, après lavage à l'alcool et dessication sur plaque poreuse, l'analyse assigne la formule $(CuCy_2)K_2$.

La préparation du cuprocyanure d'éthyle est en tous points comparable à celle de l'argentocyanure; une molécule de CNCu se dissout presque entièrement dans la solution alcoolique concentrée de deux molécules de carbylamine au bain-marie.

Par refroidissement, l'ester cristallise sous forme de petites aiguilles feutrées, brillantes, parfaitement blanches. J'ai obtenu ainsi avec un rendement de 35 0/0 l'ester de l'acide cuprotricyanhydrique $(CuCy_2)(C_2H_5)_2$.

Analyses :

$(CuCy_2)K_2$:	Cu	Calculé 28,92	Trouvé 28,88
	CN	Calculé 35,49	Trouvé 35,2
$(CuCy_2)(C_2H_5)_2$:	Cu	Calculé 31,83	Trouvé 31,49

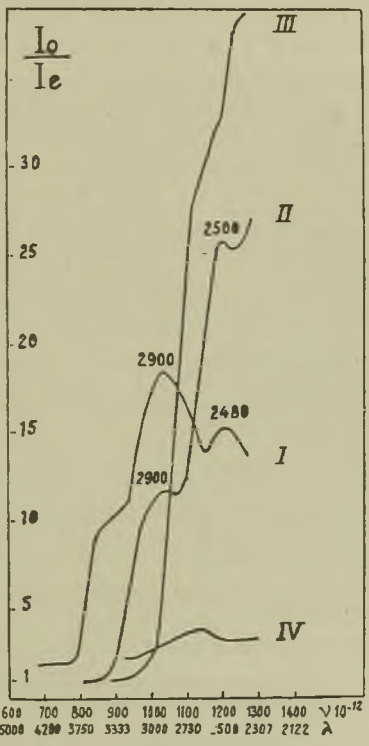


Fig. 4

CyCu (I); $(CuCy_2)K_2$ (II);
$(CuCy_2)(C_2H_5)_2$ (III); $(HgCy_4)K_2$ (IV).

La figure 4 montre que le cyanure cuivreux et le cuprocyanure de potassium (courbes I et II) sont peu éloignés d'avoir le même spectre; ils ont l'un et l'autre 2 bandes nettes dont la position est la même, 2900 U. A° pour la première, 2480

et 2500 pour la seconde (*). Par contre, le cuprocyanure d'éthyle s'ils se montre bien absorbant dans la même région a une absorption uniformément croissante, et le seul accident que présente son spectre est un point d'inflexion au voisinage de 2610 U. A° (**) (courbe III).

Ainsi les combinaisons que l'acide cyanhydrique forme avec l'argent et le cuivre-I sont bien des complexes internes, un argentocyanure d'argent et un cuprocyanure cuivreux. C'est d'ailleurs sans doute ce qui explique leur relative inertie chimique.

A l'inverse, les cyanures alcalins sont, sans équivoque, des sels simples; quant au cyanure de mercure dont la constitution est moins évidente on doit pouvoir le distinguer des cyanures complexes que forme le mercure. C'est ce que j'ai vérifié pour le mercuritétracyanure de potassium dontle spectre (courbe IV, fig. 4) présente une bande d'absorption un peu aplatie mais assez nette pour le rapprocher des spectres des complexes analogues du cuivre et de l'argent et pour le différencier de celui du cyanure de mercure.

Analyse :
$(HgCy_4)K_2$: Hg Calculé 52,40 Trouvé 52,15

C'est donc finalement en tant que complexes que les cyanures de cuivre et d'argent se distinguent des sels simples (hétéropolaires ou homopolaires) que l'acide cyanhydrique forme avec les métaux alcalins et avec le mercure.

Il faut remarquer d'ailleurs que l'existence d'un argentocyanure d'argent avant de s'être imposée théoriquement pour interpréter la formation d'un ester selon la réaction (11) avait déjà paru nécessaire à Berthelot (12) pour interpréter la réaction de l'argentocyanure de potassium avec le nitrate d'argent :

$$(AgCy_2)K + Ag^+ = (AgCy_2)Ag + K^+ \qquad III$$

Allant plus loin, Berthelot qui avait reconnu que d'après ses mesures thermochimiques il n'existait qu'un seul composé d'argent et de cyanogène, supposait que la formule moléculaire de ce sel devrait être doublée. Plusieurs auteurs ont cependant étudié la « polymérie » du cyanure d'argent et décrit un monomère et un dimère de ce sel (11) (13) affectés de constantes physiques différentes. Mais les expériences de Bodlander (14) relatives à la constante de dissociation de l'anion $(AgCy_2)^-$ et à la solubilité des cyanures d'argent et celles très récentes de Schmitz-Dumont (15) relatives au poids moléculaire de ces sels dissous dans la pyridine ont confirmé les vues de Berthelot. Les spectres de rayons X enfin, mettraient, s'il en était besoin, le point final à cette discussion en démontrant qu'il n'existe qu'un seul réseau cristallin pour la combinaison de l'argent avec le cyanogène (16).

L'existence du cuprocyanure de cuivre par contre ne paraît pas avoir été soupçonnée. Toutefois, Werner avait déjà trouvé que la molécule du cyanure cuivreux est dimère.

Notons en terminant que les propriétés de ces autocomplexes conduisent à croire que ce sont des métaux isocyanures.

La réaction par laquelle les esters se forment à froid ou se dissocient sous l'action de la chaleur sèche, telle :

$$(AgCy_4)Ag + 2\ R{-}N = C \rightleftharpoons 2\ (AgCy_4)R \qquad IV$$

semble bien indiquer en effet que le radical isocyanogène préexiste dans l'anion complexe (11) en sorte que l'hypothèse d'une isomérie entre les cyanures métalliques, si elle ne peut être acceptée sous sa forme simple renferme tout de même une part de vérité.

Par contre, cette constitution n'explique en rien comment lorsqu'on traite les esters par le cyanure de potassium :

$$AgCy_2R + CyK = (AgCy_4)K + R{-}N = C \qquad V$$

on obtient deux substances, argentocyanure de K et carbylamine dans lesquelles le groupement CN soit sous la forme isocyanogène.

(*) En solution aqueuse, les 2 bandes du cuprocyanure de K se retrouvent à 2840 et 2380.

(**) Ces résultats sont d'autant plus remarquables que les argentocyanures et cuprocyanures que nous avons étudiés ne sont pas les seuls qui puissent exister à l'état solide, ni même en solution; si l'existence de l'ion $(AgCy_4)^{3-}$ est douteuse, il semble qu'à côté de l'ion $(CuCy_4)^{3-}$ existe tout au moins l'ion $(CuCy_3)^{2-}$ (8) (9), en sorte que le cuprocyanure de cuivre en particulier pourrait avoir une constitution différente de $(CuCy_2)Cu_2$. Celle-ci reste cependant la plus probable car le spectre du cyanure cuivreux diffère notablement de celui du cuprodicyanure de potassium. Le spectre de $(CuCy_2)K$ dissous n'offre, en effet, qu'un palier avec point d'inflexion autour de 2925 U. A° (10).

(1) A. Gautier, *C. R. Acad. Sc.*, 1866, **63**, 92. — (2) H. Guillemard, *Ann. Chim. Phys.* (8), 1908, **14**, 311. — (3) F. Gallais, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **214**, 552. — (4) Mme T. Guilmart et R. Freymann, *Rev. Opt. Theor. et Instr.*, 1938, **17**, 199. — (5) A. Berton, *C. R. Acad. Sci.*, 1941, **213**, 653. — (6) J. Bielecki et V. Henri, *C. R. Acad. Sci.*, 1913, **156**, 1861. — (7) K. L. Wolf et O. Strasser, *Z. Physik. Chem.*, 1933 (B), **21**, 389. — (8) S. Glasstone *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 702. — (9) Mlle J. Brigando, *C. R. Acad. Sc.*, 1942, **214**, 908. — (10) R. Samuel, M. Zaman et A. W. Zubairy, *Ind. J. of Phys.*, 1935, **9**, 491. — (11) J. Wagner, *Vehr. d. Vers. Deutsch. Nif. u. Artze*, 1902, **11**, 69. — (12) M. Berthelot, *C. R. Acad. Sc.*, 1899, **128**, 630. — (13) W. Bottger, *Z. Physik. Chem.*, 1903, **46**, 558. — (14) G. Bodlander et W. Eberlein, *Z. anorg. Chem.*, 1904, **39**, 226. — (15) O. Schmitz-Dumont, *Ber. d. D. Chem. Ges.*, 1939, **72** B, 298. — (16) H. Braekken, *Kong. Norske. Vid. Sels. Forh.*, 1929, **11**, 123. — G. Natta et O. Vecchia, *Gazz. Chim. Ital.*, 1933, **63**, 439. — C. D. West, *Z. Krist.*, 1934, **88**, 173.

N° 89. — Action des électrolytes sur la tension superficielle des solutions de lécithine ;

par M. Augustin BOUTARIC et Mlle Paulette BERTHIER (10.1.45).

1° *Objet des recherches.* — Neuschloss (1) a signalé que l'addition des électrolytes les plus divers a pour effet d'élever la tension superficielle des solutions de lécithine, la tension passant par un maximum pour une concentration de l'électrolyte d'autant plus faible que la valence du cathion est plus grande. Ces résultats, qui se dégagent de mesures dynamiques de la tension superficielle au moyen du stalagmomètre de Traube, sont en désaccord avec la théorie développée par R. Dubrisay (2), d'après laquelle les électrolytes, ayant pour effet de diminuer la solubilité de nombreuses substances organiques de masse moléculaire élevée, doivent augmenter l'adsorption de ces substances et par suite diminuer la tension superficielle de leurs solutions.

Les résultats de nos recherches sur la tension superficielle des solutions de saponine (3) et de bile (4), ainsi que ceux de J. Powney (5) et de Long, Natting et Harkins (6) sur la tension superficielle des solutions de savons, étant en accord avec les prévisions que l'on peut tirer de la théorie de R. Dubrisay, il nous a paru intéressant de reprendre les expériences de Neuschloss afin de rechercher les raisons pour lesquelles les solutions de lécithine se comporteraient d'une manière différente à l'égard des électrolytes.

Nous avons mesuré les tensions superficielles par la méthode d'arrachement au moyen du tensiomètre de Lecomte du Noüy qui permet de suivre la variation de la tension superficielle en fonction du temps, mais nous avons exécuté également quelques mesures par la méthode stalagmométrique.

2° *Solutions aqueuses de lécithine obtenues à partir d'une solution éthérée.* — Nos recherches ont porté tout d'abord sur des solutions de lécithine obtenues au moyen du mode de préparation décrit par Neuschloss : après avoir dissout 2 g de lécithine Meck (desséchée dans le vide sec jusqu'à poids constant) dans environ 10 cm³ d'éther, et laissé évaporer la plus grande partie de cet éther, on diluait la solution à l'eau froide de manière à obtenir une suspension à travers laquelle on faisait passer un courant d'air débarrassé de CO_2 de façon à chasser la totalité de l'éther; on complétait ensuite le volume de la solution à 100 cm³; toutes les opérations étaient faites à 0° afin d'éviter l'altération de la lécithine et la solution était conservée à la même température.

Le tableau I donne les valeurs de γ mesurées sur des solutions de diverses concentrations c (en g par litre) à des instants t :

Tableau I.

c	γ au bout de : 2 minutes	5 minutes	10 minutes	15 minutes	30 minutes	1 heure
10	42,2	41,4	39,7	39,1	36,8	36,6
5	46,0	44,3	43,5	42,5	40,6	37,2
3,75	48,6	48,1	47,4	46,8	46,5	45,2
2,50	50,8	50,2	49,5	48,5	47,6	45,7
0,62	55,0	54,2	52,6	51,6	50,4	50,3

Comme nous l'avions constaté pour les solutions de saponine, les écarts $\gamma_0 - \gamma$ entre la tension superficielle de l'eau et celle des solutions de lécithine sont bien représentés par une relation de la forme :

$$\gamma_0 - \gamma = A\,c^p$$

Les valeurs de A et de p relatives aux mesures de γ effectuées aux divers instants t après la formation de la couche superficielle ayant les valeurs suivantes :

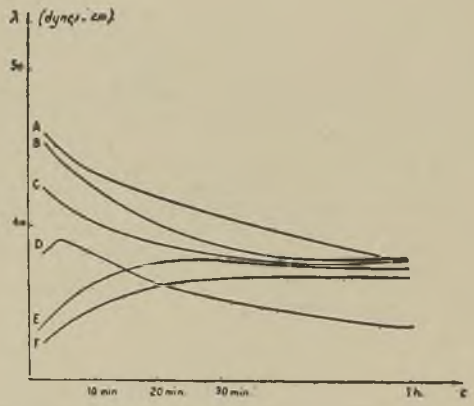
	t	A	p
	2 minutes	19,3	0,205
	15 minutes	22,1	0,188
	30 minutes	23,4	0,180
	1 heure	24,8	0,173

La présence des électrolytes se traduit par deux effets principaux : d'une part, elle modifie la loi de variation de la tension superficielle en fonction du temps; d'autre part elle entraîne une augmentation de l'écart γ_0-γ entre la tension superficielle du milieu solvant et celle de la solution :

a) Alors qu'en l'absence d'électrolyte la tension superficielle diminue régulièrement en fonction du temps, la présence d'électrolyte se traduit par une atténuation de plus en plus nette de cet affaiblissement de la tension superficielle en fonction du temps. Pour tous les électrolytes on constate qu'à partir d'une certaine concentration la tension superficielle, au lieu de diminuer en fonction du temps, va tout au contraire, en augmentant. A titre d'exemple nous donnons dans le tableau II les variations de tension superficielle en fonction du temps pour une solution de lécithine additionnée de Cl_2Ba sous des concentrations s croissantes; les courbes de la figure représentent ces variations.

TABLEAU II.

		γ au bout de :					
	γ	3 min.	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	1 heure
A	0.....	46,0	44,3	43,5	42,5	40,6	37,2
B	2.10^{-3}N	46,0	44,2	42,8	41,6	38,7	37,6
C	4.10^{-3}N	42,4	41,6	40,1	40,0	38,3	38,3
D	10.10^{-3}N	38,2	39,3	38,1	37,1	35,4	33,4
E	20.10^{-3}N	32,4	34,0	34,5	34,8	36,5	36,5
F	40.10^{-3}N	33,7	35,0	36,1	37,3	37,3	37,3



L'accroissement en fonction du temps de la tension superficielle qu'on observe pour les concentrations en électrolyte supérieures à une certaine limite semble pouvoir être rattaché à une sorte de floculation de la solution étudiée, les particules floculées se rassemblant à la surface pour y former une membrane qui entraîne un accroissement de la tension superficielle.

b) Pour élucider l'influence des cathions sur le phénomène, nous avons étudié des électrolytes ayant même anion (Cl^-) et des cathions de valences différentes. Le tableau III donne, pour des milieux solvants constitués par des solutions en électrolyte de diverses concentrations : 1° La tension superficielle γ_0 de ces milieux; 2° les abaissements γ_0-γ de la tension superficielle relevés à 2 min, 15 min, 30 min, 1 h pour une concentration en lécithine de 5 g par litre. La ligne témoin donne les valeurs de γ_0-γ pour la solution aqueuse de lécithine de même concentration, en l'absence de tout électrolyte (la tension superficielle de l'eau à la température de l'expérience étant 73,4 dynes : cm.

TABLEAU III.

Milieu solvant		γ_0	$\gamma_0-\gamma$ au bout de : 2 min.	15 min.	30 min.	1 heure
Eau		73,4	27,4	30,9	32,8	36,2
ClNa	1.10^{-3}N	73,4	26,6	29,5	30,8	35,5
	2.10^{-3}N	73,4	28,2	32,0	33,5	34,5
	5.10^{-3}N	73,4	29,2	31,9	34,7	35,7
	10.10^{-3}N	73,5	33,7	34,5	36,5	36,2
	20.10^{-3}N	73,6	36,6	37,7	37,9	38,5
	100.10^{-3}N	74,2	39,0	37,9	36,3	36,3
Cl_2Ba	2.10^{-3}N	73,4	27,4	31,8	34,7	35,8
	4.10^{-3}N	73,4	31,0	33,4	36,1	36,1
	20.10^{-3}N	73,6	41,2	38,8	37,1	37,1
	40.10^{-3}N	73,8	40,1	36,5	36,5	36,5
Cl_3Al	1.10^{-4}N	73,4	30,8	31,7	34,0	35,6
	$2.5.10^{-4}$N		32,4	34,5	35,2	35,2
	5.10^{-4}N		39,8	33,7	33,7	33,7
	10.10^{-4}N		42,4	36,5	38,7	38,7
Cl_4Th	1.10^{-4}N	73,4	28,0	28,6	28,8	30,8
	$2,5.10^{-4}$N		29,0	29,5	32,2	32,3
	4.10^{-4}N		37,0	37,4	37,0	37,0
	5.10^{-4}N		39,3	34,7	34,4	34,3

Les résultats contenus dans le tableau III montrent que dans presque tous les cas la présence de sel a pour effet d'augmenter l'écart $\gamma_0-\gamma$ entre la tension superficielle du milieu solvant et celle du même milieu additionné de lécithine, l'accroissement, variable avec la teneur et la nature du sel, étant le plus fort pour les mesures faites peu après la formation de la couche superficielle et allant en s'atténuant pour les mesures faites au bout de temps croissants; les valeurs de $\gamma_0-\gamma$ au bout d'une heure sont à peu près indépendantes de la présence de sels, sauf pour Cl_4Th où les faibles teneurs de ce sel déterminent une diminution de $\gamma_0-\gamma$. Ainsi, sauf dans ce dernier cas, les mesures faites indiquent que l'addition d'électrolyte entraîne, non une augmentation de tension superficielle comme le signalait Neuschloss, mais au contraire une diminution.

3° *Solutions aqueuses de lécithine préparées directement.* — Les solutions de lécithine sur lesquelles ont porté les expériences précédentes ayant été obtenues par dilution d'une solution éthérée, on pouvait se demander si l'éther n'était pas susceptible d'entraîner une modification des propriétés de la solution; aussi avons-nous repris l'étude du phénomène en opérant sur des solutions préparées par simple contact de la lécithine avec l'eau à 0° pendant un temps suffisant (21 h); une partie notable de la lécithine se disperse dans l'eau en fournissant une solution légèrement opalescente. En faisant passer la solution à travers un papier à filtrer, on pouvait déterminer la masse de lécithine non dissoute et en déduire la concentration du filtrat.

Nous avons repris, sur les solutions préparées ainsi directement des mesures analogues à celles rapportées plus haut. Le tableau IV donne, pour diverses valeurs de la concentration c en lécithine, les valeurs de γ aux divers instants t.

TABLEAU IV.

c	γ au bout de : 2 min.	5 min.	10 min.	15 min.	30 min.	1 heure
8,87	38,9	38,1	37,5	36,7	35,1	34,8
4,43	41,8	40,8	40,6	39,8	38,5	38,1
3,32	46,8	45,9	43,2	42,3	41,5	40,8
2,22	50,6	49,5	49,1	48,5	47,6	46,9
0,55	55,4	54,2	53,2	52,7	52,2	51,2

Les valeurs de γ relatives aux solutions préparées par contact direct de la lécithine et de l'eau diffèrent peu de celles que fournissent les solutions obtenues à partir des solutions éthérées, mais sont cependant légèrement plus faibles à égalité de concentration. Les écarts $\gamma_0-\gamma$ entre la tension superficielle de l'eau et celle des solutions de lécithine sont toujours représentés par une relation de la forme :

$$\gamma_0 - \gamma = A\,c^p$$

les valeurs de A et p relatives aux mesures de la tension superficielle effectuées aux divers instant t ayant les valeurs suivantes :

t	A	p
2 minutes ..	20,6	0,282
15 minutes ..	23,2	0,238
30 minutes ..	24,3	0,215
1 heure	25,1	0,207

De même, l'étude de l'action des sels sur les solutions de lécithine obtenues directement conduit à des résultats comparables à ceux que nous avait fournis l'étude des solutions préparées par l'intermédiaire de l'éther : 1° en présence d'électrolyte la tension superficielle, au lieu de diminuer en fonction du temps, comme l'indiquait Neuschloss, augmente d'abord, passe par un maximum et décroît ensuite; 2° la présence du sel augmente l'écart γ_0-γ entre la tension superficielle du milieu solvant et celle du même milieu additionné de lécithine, l'écart étant le plus considérable pour les valeurs de γ mesurées peu de temps après l'établissement de la surface libre. Il semble donc bien qu'on ait à faire à des milieux de constitutions voisines, se comportant dans tous les cas de manière très analogue.

4° *Mesures effectuées au stalagmomètre.* — Les mesures effectuées au compte-gouttes de Duclaux fournissent des résultats très différents de ceux que l'on obtient par la méthode d'arrachement, l'écart allant en s'atténuant lorsqu'on ralentit la vitesse d'écoulement. Cependant les mesures faites au moyen d'un compte-gouttes de Duclaux sur les deux types de solutions que nous avons préparées indiquent dans tous les cas que la présence d'électrolyte entraîne une légère diminution de la tension superficielle tout au moins jusqu'aux concentrations inférieures à celles qui sont susceptibles de provoquer la floculation des solutions de lécithine;

5° *Conclusions.* — Neuschloss résumait l'ensemble de ses résultats par les lignes suivantes reproduites dans beaucoup de traités relatifs aux colloïdes : « Tous les sels, écrit-il, élèvent la tension superficielle de façon déjà sensible pour de petites concentrations. Par une élévation continuelle de la concentration en sel, la tension superficielle atteint un maximum qui, suivant la valence du cathion employé, s'obtient pour des concentrations d'électrolyte renfermant 1/8, 1/16, 1/32 de mol/g par litre; nous retrouvons donc ici une règle analogue à celle de Schulze, les quantités de sel nécessaires à l'élévation maximum de la tension superficielle du sol de lécithine étant plus grandes pour des cathions monovalents que pour des cathions divalents et plus grandes pour ceux-ci que pour des trivalents. »

Les résultats que nous avons obtenus soit sur les solutions préparées par l'intermédiaire de l'éther, soit sur les solutions préparées directement par contact de la lécithine avec l'eau, en utilisant aussi bien la méthode stalagmométrique que la méthode d'arrachement, sur des lécithines de provenances diverses (Établissements Rhône-Poulenc, Établissements Merck), sont en opposition complète avec ceux de Neuchloss; par contre, ils s'accordent avec les résultats déjà obtenus par divers auteurs et par nous-mêmes relativement à l'action des électrolytes sur la tension superficielle des solutions colloïdales, ainsi qu'avec la règle indiquée par R. Dubrisay, d'après laquelle la présence d'électrolyte entraîne à la fois une diminution de la solubilité des colloïdes et un abaissement de leur tension superficielle.

(1) Neuschloss, *Pfluger's Arch.*, 1920, **187**, 17; 1921, **187**, 136; *Koll. Zeit.*, 1920, **27**, 292. — (2) R. Dubrisay, Applications de la mesure des tensions superficielles à l'analyse chimique (Mémorial des Sciences physiques), p. 22. — (3) A. Boutaric et P. Berthier, *Bull. de la Soc. Chim. de France*, 5e série, 1939, **6**, 804. — (4) A. Boutaric, P. Berthier et M. Roy, *Bull. de la Soc. Chim. biolog.*, 1940, **22**, 170. — (5) J. Powney, *Trans. Farad. Soc.* 1935, **31**, 1510. — (6) Long, Natting et Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 2197.

(Faculté des sciences de Dijon.
Laboratoire de Chimie physique.)

N° 90. — Le complexe iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine (premier mémoire); par M. JEAN (18.1.45).

Étude la précipitation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine et de la composition des complexes obtenus.

Dans leurs mémoires portant sur les sels hétérogènes complexes, G. Spacu, S. Suciu et P. Spacu (1) (2) ont réalisé la synthèse de diverses ammines dérivées de l'éthylènediamine; à ce groupe de complexes appartient l'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre de formule $Hg\,I_4\,Cu\,en_2$. Sur le principe de la précipitation de ce composé, G. Spacu et G. Suciu ont décrit des méthodes gravimétriques de dosage du mercure et du cuivre (3) (4) (5).

Ces procédés de dosage du cuivre et du mercure relèvent de l'analyse gravimétrique avec la seule sensibilité de la méthode pondérale. Je me suis proposé d'appliquer le principe de la précipitation de ces métaux, à l'état d'iodomercurate d'éthy-

lènediamine et de cuivre, à leur micro-dosage volumétrique, au moyen du dosage de l'iode combiné dans le complexe; un tel procédé doit bénéficier en effet des qualités de sensibilité et de précision que permettent les méthodes de dosage des iodures.

La solution du sel de mercure est additionnée d'un excès d'iodure alcalin, qui l'amène sous forme d'iodomercurate. On porte à l'ébullition et on ajoute une solution de nitrate ou de sulfate de cuivre et d'éthylènediamine. Par refroidissement, le complexe iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine précipite sous forme de gros cristaux d'un violet foncé que l'on filtre sur creuset.

Ce procédé est applicable à des doses de mercure atteignant la limite inférieure de 1,5 à 2 mg. D'après ses auteurs, afin que le précipité ait la composition théorique $HgI_4\ Cu\ en_2$, la quantité d'iodure alcalin mise en œuvre doit être suffisante pour éviter la formation d'autres ammines telles que $(HgCl_4)\ (Cu\ en_2)$, $(HgCl_3)_2\ (Cu\ en_2)$.

La séparation du cuivre sous forme de $HgI_4\ Cu\ en_2$, en vue du dosage gravimétrique, se fait en précipitant la solution cuivrique par l'éthylènediamine et une solution d'iodomercurate. Toutefois, l'excès d'éthylènediamine utilisé pour former l'ion complexe $(Cu\ en_2)^{++}$ réagit avec l'excès d'iodomercurate de potassium ajouté ultérieurement et forme un *précipité blanc* qui, s'il n'était pas éliminé, surchargerait le précipité de $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$. Cette substance blanche est soluble dans les sels d'ammonium et particulièrement dans le thiocyanate d'ammonium; ce dernier adjuvant rend donc possible la précipitation élective de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine.

L'excès notable de thiocyanate d'ammonium à mettre en œuvre impose une augmentation de la dose d'iodure de potassium; il importe en effet que le groupement thiocyanique ne se substitue pas à l'iode dans le groupe $(Hg\ I_4)^{--}$, par formation des groupements électronégatifs $[Hg\ I_2\ (SCN)_2]^{--}$ ou $[Hg\ (SCN)_2]^{--}{}_4$, lesquels donnent aussi avec radical $(Cu\ en_2)^{++}$ des précipités difficilement solubles. L'addition d'un excès d'iodure de potassium a pour effet de faire rétrograder la dissociation de l'anion iodomercurique en iodure mercurique et iodure alcalin.

En vue du dosage volumétrique de petites quantités de cuivre, ou de mercure, je me suis proposé d'étudier le mode opératoire suivant.

L'ion métallique est précipité, en présence d'une quantité connue d'iodure, sous la forme $Hg\ I_4\ Cu\ en_4$; on détermine l'iode combiné dans le précipité par dosage de l'iodure resté libre en solution. A cet effet, cet iodure est oxydé en iodate; ce dernier est réduit en milieu acide par un iodure et l'iode libéré déterminé par iodométrie. Le dosage de l'ion métallique est ainsi ramené à un titrage iodométrique, dont la sensibilité résulte du rapport élevé qui existe entre le poids de métal mis en expérience et la quantité d'iode qui lui correspond. En effet, la réduction de l'iodate, provenant de l'iode initialement à doser, par l'iodure, conduit à mesurer l'atome d'iode initial par 6 atomes d'iode:

$$IO_3H + 5\ IH = 6\ I + 3\ H_2O$$

La formation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine nécessitant 4 atomes d'iode par atome de mercure, il s'ensuit que chaque atome de mercure est finalement mesuré par 24 atomes d'iode; et de même pour le cuivre.

Les conditions dans lesquelles va être opérée la précipitation de l'iodomercurate en vue du dosage volumétrique de petites quantités de cuivre ou de mercure diffèrent de celles qui sont applicables pour la détermination pondérale. Dans cette dernière, en effet, un fort excès d'iodure peut être employé, le rapport de la quantité l'iodure ajouté à la quantité du métal pouvant être grand. Au contraire, dans le procédé volumétrique, la quantité d'iodure à mettre en œuvre, par rapport à la quantité du métal à doser, doit être plus petite, afin qu'il soit possible de doser l'iodure restant en solution, après précipitation de l'iodomercurate.

Étudier la précipitation du cuivre ou du mercure, sous la forme de l'iodomercurate $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$ revient à rechercher dans quelles conditions la formation du complexe $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$ est stoechiométrique et quantitative.

C'est à l'étude de la précipitation du mercure que je me suis tout d'abord adressé, la précipitation du cuivre comportant en effet la nécessité de l'introduction d'un thiocyanate alcalin.

Teneur en iode.

Précipitation du mercure. — Les essais ont porté sur la précipitation de doses variables de sel mercurique au moyen de quantités variables et connues d'iodure alcalin, d'éthylènediamine et de sel cuivrique. Dans le milieu résultant de la séparation du complexe, l'iodure en excès est oxydé à l'état d'iodate par la méthode d'oxydation permanganique de Bernier et Perron (6) et dosé sous cette forme après réduction par un iodure alcalin en milieu acétique. La précipitation du complexe iodomercurique a tout d'abord été faite à l'ébullition, selon les indications des auteurs (1) (2). Dans des essais successifs, les doses d'iodure, d'éthylènediamine t de cuivre étant maintenues constantes, à mesure qu'est augmentée, au delà

d'une certaine limite, la quantité de mercure introduite, les *quantités d'iode combiné* dans le complexe présentent *un déficit* croissant par rapport à la formule théorique $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$.

Si au contraire la quantité d'iodure varie d'un essai à l'autre, les doses des autres constituants restant constantes, la teneur en iode du précipité augmente à mesure que croît la dose d'iodure mise en œuvre, et arrive très vite à se confondre avec la teneur théorique. De même, lorsque les quantités de cuivre et d'éthylènediamine, mises en œuvre en présence de quantités constantes d'iodure et de sel mercurique, viennent à augmenter, les précipités du complexe renferment une quantité croissante d'iode, qui atteint très rapidement le chiffre théorique. En fait, la dose de cuivre mise en œuvre, pourvu qu'elle soit théoriquement suffisante, n'influe pas sur la composition du précipité. Lorsque la précipitation est faite à l'ébullition, un excès d'éthylènediamine est au contraire nécessaire pour que la formation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine soit quantitative. Si l'iodure, ou le réactif éthylènediamine-cuivre, ou les deux à la fois, sont en trop faible excès vis-à-vis des doses qui peuvent théoriquement se combiner à la quantité donnée de mercure, le précipité contient *moins d'iode* que ne l'indique la formule théorique $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$.

Si la précipitation du complexe est faite, non à l'ébullition, mais à la température ordinaire, les résultats se confondent avec la formule théorique. Une des causes du déficit en iode combiné paraît donc devoir être rapportée à ce que, lorsque l'on opère à l'ébullition, une perte d'éthylènediamine se produit par volatilisation.

Précipitation du cuivre. — Le mode opératoire de dosage du cuivre sous forme d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, fixé par G. Spacu et G. Suciu comporte l'introduction du thiocyanate d'ammonium parmi les réactifs mis en œuvre; on a vu qu'il s'agit de dissoudre le précipité blanc aberrant dont ces auteurs ont observé la formation. Toutefois, il convient que la dose d'iodure alcalin introduite soit prépondérante par rapport à celle du thiocyanate, afin d'éviter la formation d'ions complexes renfermant à la fois de l'iode et du thiocyanogène.

Les essais ont comporté l'introduction de quantités de sel cuivrique variables d'un essai à l'autre, que l'on précipite au moyen de l'éthylènediamine et de l'iodomercurate de potassium, en présence de thiocyanate d'ammonium. Dans la liqueur mère, est dosé l'iodure en excès.

On constate que les précipités obtenus renferment toujours *plus d'iode* que ne le comporterait la formule théorique; la proportion d'iode combiné en excédent est proportionnellement d'autant plus forte que la dose du cuivre mis en œuvre est *plus faible*. Ces résultats sont entièrement opposés à ceux que l'on a trouvés dans la précipitation du mercure.

En outre, et principalement dans les essais où la dose de cuivre introduite est la plus faible, il se produit une précipitation d'un mélange d'oxyde mercurique et de thiocyanates mercuriques basiques ammoniés de couleur jaune foncé, restant en partie en suspension dans le liquide surnageant le précipité et formés par action du thiocyanate d'ammonium sur le sel mercurique en milieu alcalin.

La quantité d'iode combiné arrive à se confondre avec le chiffre théorique correspondant à la constitution $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$, lorsque la quantité d'iodure mise en œuvre est en *excédent net* par rapport à celle de thiocyanate d'ammonium. Ainsi qu'il a été constaté dans l'étude de la précipitation du mercure, celle du cuivre doit être faite à froid, et non à l'ébullition; les teneurs en iode du complexe ainsi obtenu se confondent alors avec les chiffres théoriques, lorsque les doses de réactifs mis en œuvre sont en excès suffisant par rapport à la dose de cuivre introduite.

L'addition du thiocyanate d'ammonium, dans la précipitation du cuivre, a pour but de maintenir en solution la « substance blanche » de Spacu et Suciu (5).

L'introduction du thiocyanate d'ammonium conduit, par ailleurs, à augmenter la concentration en iodure, afin d'empêcher la formation de précipités renfermant des radicaux $(SCN)^-$, remplaçant des atomes d'iode dans la molécule du complexe. Or, si des composés renfermant de tels groupements prenaient naissance, il en résulterait un déficit en iode combiné dans le précipité; c'est cependant tout le contraire que l'on constate. Le thiocyanate d'ammonium employé par les auteurs agit donc par ses ions $(S\ C\ N)^-$, qui inhibent la formation des composés thiocyanoïodés.

Les expériences précédentes ont donc été reprises, en utilisant non plus le thiocyanate d'ammonium, mais le sel de potassium en quantité moléculairement égale. Dans ces conditions la substance jaune brunâtre, qui impurifie les précipités obtenus en présence du sel d'ammonium, n'apparaît plus, et cela quelle que soit la dose de cuivre mise en œuvre.

Les conditions opératoires, qui résultent des faits présentés ci-dessus, et qui sont convenables à la précipitation quantitative des sels de mercure ou de cuivre à l'état de l'iodomercurate $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$, sont les suivantes.

Mercure. — Le sel mercurique ($Hg < 110$ mg) est précipité à froid au moyen

de 25 cm³ de liqueur décinormale d'iodure de potassium (16,6 g-l) (*) et de 25 cm³ de liqueur décinormale de Cu en$_2$ (**).

Cuivre. — A la solution cuivrique (Cu < 40 mg), ajouter 25 cm³ de liqueur N/5 d'éthylènediamine, 25 (ou 50) cm³ de liqueur décinormale de thiocyanate de potassium, 50 (ou 75) cm³ de liqueur décinormale d'iodure de potassium, enfin 25 cm³ de liqueur décinormale d'iodomercurate de potassium (***). La précipitation est faite à froid.

En résumé, suivant les modes opératoires décrits, en vue de la précipitation tant du mercure que du cuivre, sous forme d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, les doses d'iode combiné sont conformes aux chiffres qu'indique la composition théorique du précipité.

Des divergences qui s'accusent quand les précipitations sont faites à la température de l'ébullition, sont telles que :

— Dans le cas de la précipitation du *mercure*, pour des doses élevées de ce métal, le précipité d'iodomercurate renferme *trop peu* d'iode combiné.

— Au contraire, dans le cas de la précipitation *du cuivre*, pour des doses faibles de ce métal, le précipité d'iodomercurate présente *une surcharge* en iode combiné observable, bien que parfois discrètement, même lorsque la précipitation est faite à froid.

En vue de préciser la nature de ces phénomènes, il convient d'étudier les variations de composition du précipité, en fonction des proportions des différents constituants du complexe iodomercurique.

Teneurs en mercure, cuivre et éthylènediamine.

Les essais ont comporté la précipitation de doses connues et variables de mercure, d'une part, de cuivre, d'autre part, sous forme de complexe.

Les précipités obtenus sont analysés en vue de la détermination des éléments constitutifs (le mercure est dosé selon Mahr (8), le cuivre à l'aide de la méthode pondérale à la salicylaldoxime et l'éthylènediamine par kjeldahlisation).

Composition du précipité obtenu dans le cas de la précipitation du mercure. — Si l'on opère, à la température ambiante, la précipitation du sel mercurique, au moyen de l'iodure de potassium et du complexe Cu en$_2$, le précipité obtenu a toujours la composition indiquée par la formule théorique Hg I$_4$ Cu en$_2$, pourvu évidemment que les quantités de réactifs introduites soient suffisantes.

Les doses d'*iode* combiné correspondent au rapport Hg/I$_4$, conformément à la formule théorique, pour autant que l'on ne s'approche pas trop près de la limite de précipitation du mercure indiquée par la concentration des réactifs.

D'autre part, les teneurs en *mercure* du précipité correspondent à la composition théorique; il en est de même des teneurs en *éthylènediamine.* Il n'y a divergence que lorsqu'on approche de la limite supérieure correspondant aux quantités de réactifs mises en œuvre.

Enfin, les teneurs en *cuivre* trouvées se confondent également avec les chiffres théoriques lorsque la précipitation a été faite à froid.

Lorsque, au contraire, la précipitation a eu lieu à l'ébullition, on constate des *déficits notables des teneurs en cuivre* des précipités, à partir d'une certaine quantité de mercure mise en œuvre; cet écart augmente lorsque la dose de mercure en essai augmente elle-même. Cette anomalie est à rapprocher des résultats déjà acquis relativement au dosage de l'iode, quand la précipitation du complexe est faite à la température de l'ébullition.

Composition du précipité obtenu dans le cas de la précipitation du cuivre. — Il a été établi plus haut que, pour que le précipité renferme une proportion d'iode se rapprochant du rapport théorique Hg/I$_4$, la quantité d'iodure mise en œuvre doit être prépondérante par rapport à la dose de thiocyanate introduite. On peut s'attendre à ce que, dans les cas où le précipité obtenu contient trop d'iode combiné les teneurs en mercure soient également différentes des chiffres qu'indique la composition théorique.

(*) Cf. (6) et (7).

(**) Préparer une liqueur N/5 d'éthylènediamine en diluant dans de l'eau une dose suffisante de cette base; pour l'amener à son titre exact, le titrer en présence de rouge de méthyle comme indicateur, au moyen d'une liqueur décinormale d'acide sulfurique (verser la solution d'éthylènediamine dans la liqueur acide); la solution est amenée par cette méthode à être exactement N/5. Dans un ballon jaugé de un litre, dissoudre 6,24 g de sulfate de cuivre SO_4Cu, 5 H_2O, exactement pesés, dans 100 cm³ environ d'eau, puis ajouter 500 cm³ exactement mesurés de la solution d'éthylènediamine N/5, en joignant les eaux de lavage du ballon de 500 cm³. Compléter le ballon de 1 litre.

(***) On prépare une solution 2 N/5 d'iodure de potassium (66,4 g IK 0/00 titrée comme la solution N/10; dissoudre ensuite 6,775 de chlorure mercurique dans 400 cm] d'eau environ; dans un ballon jaugé de 1 litre, verser 250 cm³ de solution 2 N/5 d'iodure de potassium, puis la solution de 6,775 g de Cl_2Hg; ajouter dans le ballon les eaux de lavage, compléter à 1 litre. Cette liqueur est décinormale en Hg I_4K_2.

Le précipité du complexe se montre surchargé d'un excédent de *mercure* (par rapport à la quantité théorique Hg/I_4) lorsque la précipitation est faite en présence de quantités moléculairement insuffisantes du thiocyanate alcalin, par rapport aux quantités d'iodure introduites.

Les divergences par excès sont plus accusées pour les plus petites doses de cuivre mises en expérience, et c'est lorsque les concentrations en thiocyanate et en iodure sont les plus fortes que les résultats sont les plus proches de la théorie.

Dans le cas où il est fait usage de thiocyanate d'ammonium, le précipité violet est surchargé du précipité colloïdal jaune.

Les quantités de thiocyanate nécessaires pour diminuer l'excès de mercure doivent être relativement élevées. Pour des doses de cuivre inférieures à 40 mg, la quantité de mercure précipité sous forme d'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre correspond au rapport théorique Hg/I_4, lorsque l'on emploie 50 cm³ de liqueur décinormale de thiocyanate de potassium pour 75 cm³ de liqueur décinormale d'iodure de potassium. (Les autres réactifs introduits étant : 25 cm³ de liqueur d'éthylènediamine N/5 et 25 cm³ de liqueur décinormale d'iodomercurate de potassium.) Ce résultat concorde avec ceux qu'ont donné les dosages de l'iode combiné.

L'emploi de thiocyanate d'ammonium conduit d'autre part, à des précipités notablement surchargés en mercure, par suite de la précipitation des composés mercuri-ammoniés.

Les teneurs des précipités en éthylènediamine se confondent avec les chiffres théoriques lorsque les conditions opératoires indiquées ci-dessus sont respectées.

En résumé, lorsque les conditions opératoires sont défavorables, il y a un parallélisme entre les teneurs en iode et en mercure du précipité; les excédents en iode précipité et en mercure précipité vont de pair et sont proportionnellement plus grands lorsque les quantités de cuivre mises en œuvre sont plus petites Le phénomène est plus net avec le thiocyanate d'ammonium qu'avec le sel de potassium. Quand le thiocyanate est introduit en quantité suffisante, mais moléculairement inférieure à celle de l'iodure mis en œuvre, la composition des précipités rejoint la formule théorique.

Discussion des résultats.

Les variations de composition des précipités que l'on obtient dans la précipitation du mercure d'une part, du cuivre d'autre part, sous forme d'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre, conduisent à rapprocher les phénomènes observés dans l'un et l'autre cas.

Dans la précipitation du mercure, les précipités dont la composition diffère de celle de la constitution théorique $Hg/I_4\,Cu\,en_2$, sont obtenus lorsque la réaction a lieu à chaud en présence d'une quantité d'éthylènediamine insuffisante. Dans ce cas le précipité renferme, par rapport à la composition $Hg\,I_4\,Cu\,en_2$, une quantité d'iode trop faible, ainsi qu'une quantité de cuivre trop faible. La totalité du mercure étant dans le précipité, celui-ci contient évidemment tout le mercure mis en œuvre, de sorte que la proportion de mercure, dans ce précipité, est trop grande.

Si l'on augmente les doses de Cu en_2 mises en œuvre, la quantité d'iode précipité augmente, mais il en est de même si la quantité d'éthylènediamine est augmentée, sans que la quantité de cuivre le soit. Donc, dans l'un et l'autre cas, c'est l'augmentation de la concentration en éthylènediamine qui provoque l'augmentation de la quantité d'iode précipité.

En résumé, d'une part, les précipités dans lesquels la quantité d'iode combiné est trop faible se produisent lorsqu'il y a déficit en éthylènediamine, d'autre part, ces précipités présentent un déficit en cuivre, mais comportent une quantité de mercure théorique.

Augmenter la quantité d'éthylènediamine mise en œuvre, ou opérer à froid, revient à augmenter la concentration en cations $Cu\,en_2^{++}$.

La diminution de la concentration du milieu en $(Cu\,en_2)^{++}$ entraîne une diminution du cuivre actif, donc une augmentation de la concentration relative en Hg^{++}. Tout se passe comme si le mercure prenait alors dans le précipité la place du cuivre, et comme si, par voie de conséquence, le composé formé renfermait moins d'iode : il se forme une certaine proportion d'un corps remplaçant $Hg\,I_4\,Cu\,en_2$ et dans lequel il existe moins de cuivre et d'iode.

On constate effectivement que les précipités sont alors de couleur moins accusée pour les fortes doses de mercure, pour lesquelles les essais indiquent un déficit en iode précipité.

C'est apparemment le complexe blanc $(Hg\,I_2)_2\,(Hg\,en_2)$ décrit par G. Spacu et P. Spacu (2), qui est en cause. Cette substance ne demande en effet, pour sa formation, que 2 atomes d'iode pour un de mercure, au lieu des 4 atomes d'iode que réclame la précipitation de $HgI_4\,Cu\,en_2$.

L'équilibre s'écrit alors sous la forme :

$$(HgI_3)_2(Hg\,en_2) + 2\,Cu^{++} + 2\,I^- + en_2 \rightleftarrows 2HgI_4Cu\,en_2 + Hg^{++}$$

qui rend compte à la fois de l'influence de l'augmentation de la concentration en iode, ou en cuivre, tendant à déplacer l'équilibre de la gauche vers la droite et de l'influence de la concentration en mercure, qui tend à déplacer l'équilibre en sens inverse.

Ainsi, lorsqu'il y a déficit en $(Cu\,en_2)^{++}$, $(Hg\,I_3)_2$ $(Hg\,en_2)$ se forme au lieu de $Hg\,I_4\,Cu\,en_2$, combinant une partie du mercure présent en un précipité qui ne contient pas la dose d'iode, ni celle de cuivre, que comporterait $Hg\,I_4\,Cu\,en_2$.

En opérant à l'ébullition, on a d'ailleurs pu pousser les doses de mercure introduit au delà de leur limite théorique, sans que l'iodure rouge $I_2\,Hg$ reste à l'état de précipité; pour ces doses de mercure, cependant supérieures à la quantité maximum que peut combiner le volume introduit de solution décinormale d'iodure à l'état d'ions $(Hg\,I_4)^{--}$, on a encore trouvé, dans le milieu résultant de la séparation du complexe d'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, de l'iode libre, dont la quantité semble tendre vers une limite non nulle, à mesure que croissent les doses de mercure mises en œuvre.

La solubilité de $Hg\,I_4\,Cu\,en_2$ ne saurait suffire à expliquer la présence en solution de telles quantités d'iodure en excès; le produit de solubilité de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamène est en effet de $1.7.10^{-4}$ selon Spacu et Margulescu (9). En outre, on ne constate pas la présence de mercure dans le filtrat.

La formation de $(Hg\,I_3)_2Hg\,en_2$ en revanche rend également compte de cette anomalie apparente. Lorsque les doses de mercure sont en excédent, où tendent à l'être, vis-à-vis de la quantité d'iodure mise en œuvre, l'ion HgI_4^{--} n'existe plus seul en solution : puisque l'iodure rouge formé dans ces conditions se dissout à la température de l'ébullition, l'hypothèse peut être faite qu'à côté l'ion $(HgI_4)^{--}$ prédominant, apparaît l'anion $(HgI_3)^-$, déjà signalé par Maricq (10), et mis en évidence par Spacu et Voicu (11) dans les ammines $(Hg\,I_3)Cu\,Py_4$ et $(Hg\,I_3)\,Cu\,Py_3$ dérivant du radical $(Hg\,I_3)Cu$ (*).

Dans la précipitation du cuivre, c'est lorsque les quantités de cuivre mises en œuvre sont les plus faibles que les anomalies de composition du précipité sont le plus accusées. Le cuivre est précipité en totalité, mais les quantités d'iode et de mercure trouvées, de même que celles d'éthylènediamine, sont en excédent, par rapport à la quantité de cuivre existant dans le précipité, eu égard à la composition théorique $Hg\,I_4\,Cu\,en_2$.

L'hypothèse de la formation de composés renfermant dans leur molécule des radicaux $S\,C\,N^-$ est à rejeter. De tels corps :

$$[HgCl_2(SCN)_2](Cu\,en_2)\ (1)\ \text{et}\ [HgI_3(SCN)](Cu\,en_2)$$

ont bien été isolés par G. Spacu et P. Suciu (2); mais si de tels composés se formaient, l'ion $S\,C\,N$ prenant dans leur molécule la place d'un ou deux atomes d'iode, on y trouverait moins d'iode combiné que pour $Hg\,I_4\,Cu\,en_2$, ce qui n'est pas le cas. En outre, les précipités renfermeraient l'ion thiocyanique; or, la recherche de cet ion dans les précipités, a toujours conduit à des résultats négatifs.

L'explication du phénomène par l'hypothèse de la formation du composé $(Hg\,I_3)_2Hg\,en_2$ rend compte au contraire des faits observés.

Dans les essais contenant de faibles doses de sel cuivrique, la concentration en ions Cu^{++} étant limitée, et la concentration en ions Hg^{++} prépondérante, il se forme, en plus de $Hg\,I_4\,Cu\,en_2$ qui s'empare du cuivre, de petites quantités de $(Hg\,I_3)_2Hg\,en_2$, lesquelles entraînent une précipitation supplémentaire de mercure, d'iode et d'éthylènediamine. Lorsque la concentration en cuivre vient à augmenter, l'équilibre :

$$(HgI_3)_2Hg\,en_2 + 2\,Cu^{++} + 2\,I^- + en \rightleftarrows 2HgI_4Cu\,en_2 + Hg^{++}$$

tend au contraire à se déplacer dans le sens de la formation de $Hg\,I_4\,Cu\,en_2$; de même lorsque la concentration en iode vient à augmenter.

L'hypothèse de la précipitation surajoutée de $(Hg\,I_3)_2Hg\,en_2$ cadre également bien avec le fait que l'augmentation de la concentration en thiocyanate fait rétrograder la formation de ce composé.

La nature de la substance blanche observée par G. Spacu et G. Suciu dans le dosage gravimétrique du cuivre (5) se trouve ainsi confirmée.

Le corps jaune-brun se forme surtout dans les essais ou la dose de cuivre est la

(*) Divers auteurs ont en outre indiqué un autre complexe du type $2\,HgI_2, 3\,IK$ ou $1,Hg_2K_3$ dont l'existence pourrait être mise en cause, l'ion complexe correspondant présentant également un rapport Hg/I plus grand que celui des iodomercurates normaux $(HgI_4)^{--}$ (12).

plus faible, et uniquement si l'on a employé le thiocyanate d'ammonium. Il ne se forme jamais en présence du thiocyanate de potassium. Il s'agit d'un mélange d'oxyde mercurique et de thiocyanates mercuriques basiques tels que :

$$2(SCN)_2Hg,\ 3\ NH_3,\ H_2O \text{ ou } NH_2Hg,\ SCN,\ 2\ H_2O,$$

qui à l'ébullition donnent : $(SCN)_2Hg_2$, HgO (12).

Conclusions. — Pour pouvoir être prise comme base de procédés de microdosage du cuivre ou du mercure, la formation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine doit se faire dans des conditions de technique rigoureuses.

D'une manière générale, elle doit avoir lieu à froid et non à l'ébullition.

La précipitation du mercure est quantitative et stoechiométrique, le précipité répondant à la formule théorique $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$ à la seule condition que les quantités de réactifs introduites soient en faible excès par rapport à la quantité de mercure à doser.

La précipitation du cuivre exige l'introduction, en plus des éléments constitutifs du composé $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$, à savoir l'éthylènediamine, l'iodure et l'iodomercurate de potassium, d'un thiocyanate qui inhibe la formation du composé $(Hg\ I_3)_2Hg\ en_2$, lequel augmenterait la teneur en iode du précipité.

Le thiocyanate employé doit être le sel de potassium, de préférence au sel d'ammonium, utilisé par les auteurs. Le sel d'ammonium provoque en effet la formation de précipités mercuri-ammoniés, inconvénient que ne présente pas le thiocyanate de potassium.

En l'occurence d'un déficit en ions $Cu\ en_2^{++}$, le précipité obtenu dans la précipitation du mercure présente des teneurs en iode et en mercure inférieures aux quantités que laisse prévoir la formule théorique $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$; cette anomalie, qui apparaît pour de fortes doses de mercure, s'observe en particulier lorsque la réaction de formation du complexe a lieu à la température de l'ébullition.

Dans la précipitation du cuivre, inversement, se manifestent, par rapport à la formule théorique $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$, des excédents en iode et en mercure précipités, lorsque la dose de cuivre en essai est faible.

La formation du composé $(HgI_3)_2Hg\ en_2$ rend compte de ces anomalies dans l'un et l'autre cas.

Pour l'empêcher, dans la précipitation du cuivre, il suffit de mettre en œuvre des quantités de réactifs définies et respectant un rapport de :

$$\frac{(SCN^-)}{(I^-)} = \frac{1}{3} \text{ à } \frac{(SCN^-)}{(I^-)} \frac{1}{2}$$

(1) G. Spacu et G. Suciu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1930, **5**, 1re partie, 191. — (2) G. Spacu et P. Spacu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1930, **5**, 1re partie, 387; 1931, p. 473. — (3) G. Spacu et G. Suciu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1929, **4**, 1re partie, 403; *ibid.*, 1929, p. 512; *Zeit. anal. Chem.*, 1929, **77**, 334; *ibid.*, 1929, **78**, 244. — (4) G. Spacu et G. Suciu, *Zeit. anal. Chem.*, 1933, **92**, 247. — (5) G. Spacu et G. Suciu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1929, **4**, 1re partie, 515; *Zeit. anal. Chem.*, 1929, **78**, 329. — (6) Bernier et Perron, *Journ. Pharm. Chim.*, 1911, **3**, (7), 242; 1911, **4**, (7), 151. — (7) M. Jean, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, **50**, 1861; *Bull. Soc. Ph.*, Bordeaux, 1931, 41. — (8) C. Mahr, *Zeit. anal. Chem.*, 1936, **108**, 241. — (9) G. Spacu et I. G. Margulescu, *Zeit. anal. Chem.*, 1934, **96**, 109. — (10) Maricq, *Ann. Soc. Roy. Sc. Méd. Nat.*, Bruxelles, 1931, t. **19**. — (11) Spacu et Voicu, *Bull. Soc. Sc. Cluj.*, 1928, **4**, 1re partie, 42. — (12) *Traité Chimie minérale Pascal*, t. **8**, p. 1036, 1038, 1068.

N° 91. — Méthode de dosage volumétrique de petites quantités de cuivre (2e mémoire) ; par M. JEAN (18.1.45).

On décrit une méthode de dosage volumétrique de petites quantités de cuivre, fondée sur la précipitation de l'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre et comportant le titrage iodométrique de l'iodure à l'état d'iodate.

L'ion cuivrique est précipité sous la forme du complexe $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$, en présence d'un excès d'iodure, par l'éthylènediamine et d'iodomercurate de potassium. Dans la liqueur mère, on dose l'ion I en excès : après son oxydation à l'état d'iodate, celui-ci libère, en milieu acide et en présence d'iodure, six atomes d'iode par molécule d'iodure mis initialement en œuvre.

Un atome de cuivre qui dissimule quatre atomes d'iode dans le complexe est donc mesuré par 24 atomes d'iode dans le dosage iodométrique final.

J'ai montré (1) que les conditions de la précipitation quantitative de l'ion cuivrique à l'état du complexe, en présence d'un faible excès d'iodure compatible avec la méthode de dosage des iodures, sont les suivantes :

L'ion cuivrique étant précipité au moyen de l'éthylènediamine et de l'iodomercurate de potassium en présence de thiocyanate de potassium, le rapport des concentrations en ions thiocyanique et iode doit être :

$$\frac{(SCN^-)}{(I^-)} \frac{1}{3} \text{ à } \frac{1}{2}$$

I. — Partie expérimentale.

Dosage des iodures. — Dans le liquide séparé du précipité du complexe se trouvent, avec l'iodure à doser, les ions *thiocyanique, mercurique et de l'éthylènediamine.* Le principe de la méthode de dosage des iodures qui doit être adaptée à ce milieu est le suivant (2) :

L'iodure est oxydé à l'état d'iodate au moyen d'*eau bromée;* l'excès de brome est réduit au stade du bromure par addition d'*aldéhyde formique* et de lessive d'*hydroxyde de sodium.* Le milieu alcalin résultant est acidifié par l'*acide acétique,* puis l'on ajoute un excès d'*iodure de potassium* qui libère l'iode. Celui-ci est dosé au moyen de la liqueur titrée de thiosulfate de sodium.

J'ai montré que diverses substances, parmi lesquelles les dérivés ammoniacaux, s'opposent à l'exactitude du procédé.

L'*ion thiocyanique* exerce une influence perturbatrice dans la méthode de dosage des iodures telle qu'elle est indiquée ci-dessus.

L'iodate est en effet réduit par le thiocyanate; en milieu acide faible (acide acétique), la réaction s'arrête à la libération de l'iode, alors qu'en milieu chlorhydrique, la réaction va jusqu'au stade du chlorure d'iode (3) :

$$4\ SCNK + 6\ IO_3K + 6\ ClK + 8\ ClH = 4\ SO_4K_2 + 6\ ICl + 4\ CNH + 2\ H_2O + 8\ ClK$$

De plus, l'iode libéré dans la phase finale du titrage, par réduction de l'iodate par l'iodure en milieu acide, oxyde le thiocyanate en sulfate et cyanure d'iode.

Pour ces raisons l'élimination de l'ion thiocyanique est nécessaire. Celle-ci est aisément obtenue par l'oxydation au moyen de l'hypobromite; les thiocyanates, en effet, sont oxydés par l'hypobromite en milieu alcalin :

$$SCNK + 4\ BrONa + 2\ NaOH = SO_4Na_2 + CNOK + 4\ BrNa + H_2O$$

Le dosage de l'iodure en présence de thiocyanate devient le suivant :

A la solution à doser (contenant l'iodure et le thiocyanate) est ajoutée l'eau bromée, puis l'on alcalinise par la soude : le thiocyanate est oxydé par l'hypobromite ainsi formé. L'hypobromite est réduit par le formol, puis l'on acidifie par l'acide acétique (*). Verser enfin la solution d'iodure qui libère l'iode et titrer celui-ci au moyen de liqueur titrée de thiosulfate.

Exemples. — 1° Diluer 25 cm³ de IK N/10 à 200 cm³. Prise d'essai : 50 cm³. Verser successivement : 35 cm³ d'eau bromée, 5 cm³ de formol (40 0/0); 5 cm³ de lessive de soude. Laisser réagir. Ajouter 10 cm³ d'acide acétique, puis 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au cinquième. Titrer au moyen de la liqueur décinormale de thiosulfate de sodium.

2° 25 cm³ de IK N/10 ont additionnées de 10 cm³ de SCNK N/10 et diluées à 200 cm³. Prise d'essai de 50 cm³. Ajouter 35 cm³ d'eau bromée, puis 5 cm³ de lessive d'hydroxyde de sodium. Laisser reposer un quart d'heure environ (**). Ajouter 5 cm³ de formol (40 0/0), laisser réagir. Verser 10 cm³ d'acide acétique, abandonner 5 minutes environ. Ajouter 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au 1/5 et titrer à l'aide de la liqueur titrée de thiosulfate de sodium.

Les résultats de l'un et l'autre titrage sont identiques.

L'*ion mercurique* en présence d'iodure, perturbe le dosage de ce dernier. En effet, lorsque l'excès de brome est réduit par le formol en milieu alcalin, le mercure est réduit à l'état métallique. Celui-ci absorbe de l'iode lors du dosage final, en se dissolvant à l'état d'iodomercurate. La quantité d'iode réduite est d'ailleurs proportionnelle à la quantité de mercure libéré et celle-ci est, elle-même, proportionnelle à la quantité de cuivre à doser.

Il est aisé d'éviter la réduction du mercure; j'ai, en effet, montré qu'elle ne se fait bien que si l'alcalinité du milieu est au *minimum normale* (5); en outre, elle se fait lentement à froid et en milieu peu alcalin; on l'empêche donc en acidifiant le milieu par l'acide acétique dès que le brome a été réduit par le formol.

Exemples. — 1° 25 cm³ IK N/10 sont additionnées de 25 cm³ de HgI_4K_2 N/10; on dilue à 200 cm³. Prise d'essai 25 cm³.

Ajouter : 35 cm³ d'eau bromée, puis 5 cm³ de formol. Diluer le milieu à 200 cm³ environ; verser goutte à goutte de la lessive de soude jusqu'à disparition de la coloration jaune du brome. Dans le milieu incolore, verser sans tarder 10 cm³ d'acide acétique. Après quelques minutes, ajouter 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au 1/5. Titrer au moyen de la liqueur décinormale de thiosulfate de sodium.

2° 25 cm³ IK N/10 sont additionnées de 25 cm³ HgI_4K_2 N/10 et de 25 cm³ SCNK N/10, puis on dilue à 200 cm³. Prise d'essai : 25 cm³.

(*) Le bromate éventuellement formé dans la réaction du brome sur la soude n'est pas réduit par l'iodure avec libération d'iode, en milieu peu ionisé (acidité acétique diluée).

(**) Temps nécessaire pour l'oxydation du thiocyanate par l'hypobromite (4).

Ajouter 35 cm³ d'eau bromée, puis 5 cm³ de lessive d'hydroxyde de sodium. Laisser réagir 15 minutes. Diluer à 200 cm³ environ. Verser 5 cm³ de formol, agiter et, le liquide étant incolore, ajouter *sans tarder* 10 cm³ d'acide acétique. Laisser reposer 5 minutes environ; verser 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au 1/5. Titrer à l'aide de la liqueur de thiosulfate de sodium.

Les résultats de ces titrages sont identiques et se confondent avec les chiffres théoriques.

Influence de l'éthylènediamine. — La présence d'éthylènediamine, dans le milieu où l'iodure doit être dosé, entraîne des anomalies et des erreurs dans le titrage.

L'éthylènediamine donne, en effet, un dérivé de substitution bromé; dans le dosage de l'iodure en présence du chlorhydrate de la base, selon la méthode utilisable dans le cas de la présence de thiocyanate, il se forme, lors de l'alcalinisation sodique, en présence du brome, un précipité jaune du dérivé bromé de l'éthylènediamine; celui-ci est soluble dans un excès de soude, et il est d'ailleurs redissous par l'addition ultérieure de la formaldéhyde qui décolore le milieu; lors de l'acidification acétique, une petite quantité de brome est libérée (vraisemblablement par action des dérivés bromés de l'amine sur le bromure, l'iodate ni l'iodure n'intervenant dans cette réaction); ce brome disparaît ensuite du milieu qui se décolore et ce phénomène est donc sans importance sur le dosage de l'iodure.

Les dérivés bromés de l'éthylènediamine seule, traitée par la méthode de dosage de l'iodure, sont capables de libérer de petites quantités d'iode des iodures en milieu acétique. Par suite, la présence de cette base provoquerait, dans le dosage des iodures, des résultats légèrement erronés par excès si, en outre, la libération de l'iode dans la phase finale du dosage n'était rendue plus lente. Si, en effet, les affusions de la liqueur titrée de thiosulfate sont faites rapidement, il apparaît à nouveau de l'iode après le virage à l'incolore. Ce phénomène se manifeste jusqu'à ce que le volume versé de liqueur titrée de thiosulfate soit égal, ou légèrement supérieur, au chiffre théorique (indiqué par un titrage témoin exempt d'éthylènediamine); il est à rattacher à la formation de dérivés iodés, à partir des produits de bromuration de l'éthylènediamine. Si l'on ajoute en effet à un volume donné d'une solution d'iodate, additionnée d'éthylènediamine, de l'acide acétique, puis de l'iodure de potassium, et que l'on titre l'iode libéré, les chiffres trouvés sont identiques à ceux obtenus dans l'essai témoin exempt d'éthylènediamine. Il en est de même si l'on ajoute de l'éthylènediamine à de la liqueur d'iode, en milieu acétique. Inversement, on applique la méthode oxydimétrique à une solution d'éthylènediamine : 10 cm³ de liqueur décinormale de cette base, préalablement neutralisés par l'acide chlorhydrique, sont successivement additionnés d'eau bromée, de formol et de soude; on acidifie par l'acide acétique; on verse alors un volume connu de la solution d'iodate et on libère l'iode par l'iodure de potassium. Le titrage par la liqueur titrée de thiosulfate présente les phénomènes de réoxydation par nouvelle apparition d'iode, et le volume de liqueur titrée versé est égal au volume théorique (donné par le titre de la solution d'iodate). Si l'on ajoute, en milieu acétique, non le mélange iodate-iodure, mais un volume connu de liqueur d'iode, les résultats trouvés sont erronés par défaut (par rapport au témoin du dosage de l'iode seule). Il apparaît donc que les dérivés bromés de l'éthylènediamine, et non la base elle-même, ont formé les dérivés iodés peu dissociés, ne réagissant avec l'iodate que lentement.

Tous ces phénomènes sont d'autant plus nets que la quantité d'éthylènediamine mise en œuvre est plus élevée.

L'élimination de l'éthylènediamine du milieu où sera dosé l'iodure est donc nécessaire.

Les acides silico-tungstique et phosphotungstique donnent avec l'éthylènediamine des complexes peu solubles (Bolland) (6). L'acide silicotungstique donne les précipitations de l'éthylènediamine les plus complètes dans les conditions suivantes :

Le milieu doit présenter une légère acidité (*p*H 6,5 à 5,5); afin de rendre la précipitation plus complète, un excès de réactif précipitant est ajouté sous la forme de silico-tungstate de sodium. L'acide silico-tungstique introduit ne gêne en rien le titrage ultérieur de l'iodure par la méthode oxydimétrique (*).

Résultats analytiques. — Les essais portent sur des milieux contenant de l'iodure de potassium, ou de l'iodomercurate avec un excès d'iodure.

1° 25 cm³ IK N/10 dilués à 200 cm³. Prise d'essai 50 cm³; dosage de l'iodure. Versé : 35 cm³ $S_2O_3Na_2$ N/10.

2° 25 cm³ IK N/10 + 25 cm³ de solution d'acide silico-tungstique à 50 g-l, dilués à 200 cm³. Prise d'essai 50 cm³; dosage de l'iodure (méthode 1°). Même volume de liqueur $S_2O_3Na_2$ N/10.

3° 25 cm³ IK N/10 + 25 cm³ en N/10 + 25 cm³ HONa N/10 + solution d'acide

(*) L'étude de la précipitation de l'éthylènediamine par les hétéropolyacides tungstiques fera l'objet d'une publication ultérieure.

silico tungstique à 50 g-l en quantité suffisante pour virage du bleu de bromothymol (*p*H 6 environ). Complété à 200 cm³. Prise d'essai : 50 cm³ de filtrat. Dosage de l'iodure (méthode 1). Même volume de liqueur $S_2O_3Na_2$ N/10.

4° 75 cm³ IK N/10 + 50 cm³ SCNK N/10 + 25 cm³ HgI_4K_2 N/10. Complété à 300 cm³. Prise d'essai 20 cm³. Titrage de l'iodure. Versé 40 cm³ $S_2O_3Na_2$ N/10.

5° 75 cm³ IK N/10 + 50 cm³ SCNK N/10 + 25 cm³ HgI_4K_2 N/10 + 50 cm³ en N/10. Complété à 300 cm³. Prise d'essai 20 cm³. Ajouté 10 cm³ de solution décinormale de soude, puis de la solution d'acide silico-tungstique à 50 g-l en quantité suffisante pour obtenir une acidité de *p*H 5 à 6,5 (indicateur bleu de bromothymol). Filtrer, laver avec une solution diluée et neutre de silico-tungstate de sodium. Dosage de l'iodure, dans le liquide filtré et acidifié par l'acide chlorhydrique. Mêmes volumes versés de liqueur $S_2O_3Na_2$ N/10 en 4° et 5°.

II. — Microdosage du cuivre.

Remarques préliminaires. — Les titrages sont faits au moyen de la liqueur de thiosulfate de sodium N/20 (dont 1 cm³ mesure 0,1325 mg de cuivre); selon les résultats des précédents essais (1), il ne devra pas en être employé plus de 13 cm³ pour le dosage du cuivre.

L'éthylènediamine est éliminée comme suit.

On détermine d'abord le volume de solution d'acide silicotungstique à 50 g-l nécessaire pour saturer 10 cm³ de liqueur décinormale de soude et obtenir une acidité de *p*H 5,5 à 5 (titrage fait en présence de pourpre de bromocrésol, ou mieux, au potentiomètre); ce volume est pratiquement de 15 cm³.

Le liquide filtré du complexe iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre est additionné de 10 cm³ de solution décinormale de soude et du volume précédemment déterminé de solution d'acide silico-tungstique; la précipitation de l'éthylènediamine est ainsi réalisée grâce à l'excès de silico-tungstate de sodium et à l'acidité convenable (*p*H 5,5 à 6 environ).

Le précipité de silico-tungstate de l'amine peut être filtré et lavé au moyen d'une liqueur de lavage diluée de silico-tungstate de sodium (*p*H 5,5 à 6). Il est préférable de compléter le milieu de la précipitation à un volume donné, et de prélever une partie aliquote du filtrat; ainsi sont évitées les erreurs dues aux lavages et à l'éventuelle redissolution de petites quantités d'éthylènediamine par solubilisation ou par hydrolyse du complexe silico-tungstique. L'on peut encore évaporer à sec, en présence de 5 cm³ de solution au dixième de soude, le liquide de filtration du complexe $Hg\ I_4\ Cu\ en_2$, et porter à l'étuve, afin de volatiliser l'éthylènediamine; ce procédé est long et expose à des erreurs.

Réactifs particuliers. — 1° Liqueur d'éthylènediamine environ N/20 (étalonnée par rapport à l'acide sulfurique N/10 en présence du rouge de méthyle).

2° La liqueur iodomercurique : 1 g de chlorure mercurique et 10 g d'iodure de potassium par litre.

3° Solution d'acide silico-tungstique à 50 g par litre, titrée par rapport à 10 cm³ de liqueur décinormale de soude en présence de pourpre de bromocrésol, ou mieux, au potentiomètre. Noter le volume nécessaire à l'obtention d'une solution de silico-tungstate de sodium de *p*H 5 environ (15 cm³ environ).

4° Eau bromée : 10 cm³ de brome et 20 g de bromure de potassium par litre.

5° Solution de formaldéhyde à 400 g par litre.

Mode opératoire. — La solution de cuivre à doser (Cu < 2,5 mg) à l'état de sulfate ou de chlorure (non de nitrate) est évaporée au bain-marie (bécher 50 ou 100 cm³).

Précipitation du cuivre. — Dissoudre par 5 cm³ d'eau. Ajoutez 5 cm³ de liqueur d'éthylènediamine N/20 (1), 5 cm³ de liqueur de thiocyanate de potassium N/20 enfin 10 cm³ du réactif iodomercurique (2). Le volume total du liquide est ainsi amené à 25 cm³ exactement. Après précipitation, laisser reposer deux heures au moins (le bécher étant couvert). Filtrer (*).

Elimination de l'éthylènediamine. — Du filtrat, prélever 20 cm³ (que l'on reçoit dans un ballon jaugé de 50-55). Ajouter 10 cm³ de solution décinormale de soude, puis le volume précédemment déterminé de solution d'acide silico-tungstique à 50 g-l (3) (soit 15 cm³). Compléter à 55 cm³, laisser déposer (au moins deux heures).

Titrage. — Prélever 50 cm³ du filtrat (que l'on reçoit dans un Erlenmeyer de 250). Ajouter : 25 cm³ d'eau bromée (4), agiter; 2,5 cm³ de lessive de soude (1,33); agiter, laisser reposer 15 minutes environ, ajouter 50 cm³ d'eau environ, puis 5 cm³ de formol (5). Agiter. Après décoloration totale, ajouter *sans tarder* 10 cm³ d'acide acétique crist. Laisser reposer 5 à 10 minutes. Verser 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au 1/10.

(*) L'on peut également compléter le volume des liquides à 55 cm³ et prélever 50 cm³ du liquide filtré.

Titrer au moyen de la liqueur N/20 de thiosulfate de sodium) en présence d'empois d'amidon). Soit n cm³ versés.

Titrage de la liqueur iodomercurique. — On détermine d'autre part, le titre de la liqueur iodomercurique (2) à l'aide d'une prise d'essai de 10 cm³ que l'on traite comme indiqué ci-dessus (titrage). Soit N' cm³ versés de liqueur de thiosulfate de sodium N/20; ce volume corrigé pour tenir compte des dilutions devient :

$$N = \frac{N' \times 20 \times 50}{25 \times 55}$$

Calcul. — Cuivre mesuré :

$$\frac{N-n \times 0{,}1325 \times 25 \times 55}{20 \times 50} = 0{,}1822\ (N-n)\ mg$$

Remarque. — Si l'on a lavé le précipité du silico-tungstate de l'amine (sans faire la dilution à 55-60 cm³) ou si l'on a chassé l'éthylènediamine par évaporation, le titrage gagne légèrement en sensibilité, le coefficient devenant 0,1656.

Le tableau suivant indique quelques exemples de dosage.

Cu mis en œuvre mg	Volume de $S_2O_3Na_2N/20$ versé cm³	N–n trouvé cm³	N–n théorique cm³	Cu trouvé mg
0	N = 44,8			
0,0795	n = 44,4	0,4	0,44	0,0729
0,149	44	0,8	0,87	0,1458
0,318	43,1	1,7	1,75	0,3097
0,3975	42,6	2,2	2,18	0,4008
0,477	42,2	2,6	2,62	0,4737
0,636	41,3	3,5	3,49	0,6377
0,954	38,8	6	5,94	1,0932
1,113	38,6	6,2	6,11	1,1296
1,1925	38,2	6,6	6,55	1,1202
1,272	37,8	7	6,97	1,275
1,431	36,9	7,9	7,85	1,439
1,51	36,4	8,4	8,23	1,530
1,59	35,9	8,75	8,73	1,594

(1) JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1945, **12**, 000. — (2) JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931, **50**, 1861 *Bull. Soc. Ph., Bordeaux*, 1931, 41. — (3) JAMIESON, LEVY et WILLS, *Jour. Am. Chem.*; *Soc.*, 1908, **30**, 760; H. HOPE et M. ROSS, *Ind. Eng.Chem.* (*Anal. Ed.*), 1934, **6**, 317. — (4) J. GOLSE, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, **47**, 655. — (5) JEAN, *Bull. Soc. Chim. France*, 1930, **48**, 1016; *Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1929, p. 233. — (6) BOLLAND, *Monatsch*, 1908, **29**, 965.

N° 92. — Méthode de dosage volumétrique de petites quantités de mercure; par M. JEAN (18.1.45).

On décrit une méthode de dosage volumétrique de petites quantités de mercure, fondée sur la précipitation de l'iodomercurate de cuivre et d'éthylènediamine, et comportant le titrage iodométrique de l'iodure de l'état d'iodate.

Principe de la méthode. — L'ion mercurique, amené à l'état d'iodomercurate, est précipité sous la forme du complexe HgI_4Cu en, au moyen de l'éthylènediamine et des ions cuivriques. Dans la liqueur mère, est déterminé l'iode I^- en excès : celui-ci, étant oxydé à l'état d'iodate libère en milieu acide et en présence d'iodure six atomes d'iode par molécule d'iodure initiale.

Un atome de mercure, se combinant à 4 atomes d'iode, est donc mesuré par 24 atomes d'iode dans le dosage final.

Il a été établi (1) que la précipitation du mercure, à l'état d'iodomercurate d'éthylènediamine et de cuivre, est régulière et quantitative, si les quantités de réactifs introduites sont en faible excès par rapport à la quantité de mercure à doser. En particulier, la concentration en éthylènediamine doit dépasser la limite théorique minimum et la précipitation se faire de préférence à froid

Dosage des iodures. — Dans le liquide séparé du précipité de l'iodomercurate complexe se trouvent, avec l'iodure à doser, les ions cuivriques et l'éthylènediamine introduits en excès. La méthode de dosage des iodures que j'ai indiquée précédemment doit être appliquée à ce milieu (2).

L'influence de l'éthylènediamine sur le dosage des iodures a déjà été étudiée d'autre part (3).

Influence du cuivre. — Appliquée en présence de sels cuivriques, la méthode d'oxydation au moyen du brome conduit à un titrage impraticable; lorsque l'iodate

formé est réduit par l'iodure de potassium en milieu acétique, la réaction de l'iodure sur le sel cuivrique : $3\ I^- + Cu^{++} \rightarrow I\ Cu + I_2$ est inhibée et il n'apparaît pas, ou il n'apparaît que très peu d'iodure cuivreux.

Lors du dosage par la liqueur de thiosulfate, après décoloration du bleu de l'amidon, le milieu ne tarde pas à bleuir à nouveau, en même temp qu'apparaît de l'iodure cuivreux, et ces phénomènes successifs se poursuivent lentement jusqu'à ce que la totalité du cuivre soit précipitée sous forme d'iodure cuivreux.

Si à une solution cuivrique sont ajoutés le formol et la soude, puis l'acide acétique et l'iodure alcalin, il apparaît de l'iode libre, mais pas ou peu de précipité d'iodure cuivreux. Cet iode étant saturé par le thiosulfate, il se libère à nouveau de l'iode en même temps que se développe la précipitation de l'iodure cuivreux. L'aldéhyde formique seul, dans le milieu cuivrique, traité par l'iodure alcalin en milieu acétique, ne gêne d'ailleurs aucunement le dosage. B. Park (4) a observé ces phénomènes d'inhibition de la réaction des iodures et des sels cuivriques en milieu acétique; il les attribue à une diminution de vitesse de cette réaction, liée à une diminution de la concentration en ions-hydrogène et de l'activité ou de l'ionisation des ions cuivriques, en rapport avec la présence de sels nuisibles. L'on sait également (Traube, Walker et Dover) (5) que la réduction des sels cuivriques par l'iodure se fait mal en milieu dilué et que la précipitation de l'iodure est lente; la réaction est une réaction d'équilibre, l'iode libéré s'opposant à la dissociation de l'iodure cuivrique.

En résumé dans le titrage de l'iodate en présence du sel cuivrique, celui-ci libère lentement de l'iode, faussant ainsi le dosage de l'iodate par excès et le rendant impraticable.

Lorsque l'on élimine l'éthylènediamine par les acides silico- ou phospho-tungstiques, le cuivre est, en majeure partie, précipité en même temps que la base, sous forme de silico ou phospho-tungstate complexe d'éthylènediamine et de cuivre.

La précipitation a lieu en milieu légèrement acide (*p*H 5,5 à 6) et un excès de réactif précipitant est ajouté sous forme de sel de sodium de l'hétéropolyacide, tout comme pour la précipitation de l'éthylènediamine seule (*) (3).

L'effet nuisible des petites quantités de sel cuivrique, qui peuvent avoir échappé à la précipitation avec l'éthylènediamine, est annihilé en introduisant, dans le milieu où sera titré l'iode, du pyrophosphate de sodium. Kolthoff et Cremer (6), Kapur et Verna (7) ont en effet montré que ce sel empêche la réaction de l'iodure sur le sel cuivrique, en complexant ce dernier; et qu'alors les iodates peuvent être titrés en présence de l'ion cuivrique sans que celui-ci réagisse avec l'iodure.

Microdosage du mercure. — Les titrages sont faits au moyen de la liqueur de thiosulfate de sodium N/20; 1 cm³ de cette liqueur mesure 1/2.400 = 0,4166 mg de mercure. Les quantités d'iodure, d'éthylènediamine et de cuivre à mettre en œuvre doivent être telles que chacun de ces réactifs soit en léger excès théorique; les doses de cuivre et d'éthylènediamine peuvent et doivent être en assez large excès (1).

On détermine tout d'abord le volume de solution d'acide silicotungstique à 50 g/l nécessaire pour saturer 10 cm³ de liqueur décinormal de soude; ce volume est pratiquement de 15 cm³.

Réactifs particuliers. — Liqueur d'iodure de potassium N/20, étalonnée par la méthode d'oxydation au brome (2).

Solution décinormale d'éthylènediamine et de cuivre (1).

Solution d'acide silico-tungstène 50 g/l (3).

Eau bromée et solute de formol à 400 g/l (3).

Mode opératoire. — La solution de mercure à doser ($Hg < 20$ mg) à l'état de sulfate ou de chlorure (non de nitrate) est évaporée à douce température (sur le bain-marie).

Précipitation de mercure. — Dissoudre par 5 cm³ d'eau. Ajouter 10 cm³ de liqueur N/20 d'iodure de potassium et 10 cm³ du réactif décinormal Cu en,. Le volume total du liquide est ainsi amené à 25 cm³ exactement. Laisser reposer deux heures au moins (le bêcher étant couvert). Filtrer (**).

Élimination de l'éthylènediamine et du cuivre. — Du filtrat, prélever 20 cm³ (que l'on reçoit dans un ballon jaugé de 50-55 cm³). Ajouter 10 cm³ de solution décinormale de soude, puis le volume précédemment déterminé de la solution d'acide silico-tungstique à 50 g/l (soit 15 cm³). Compléter à 55 cm³, laisser déposer (au moins deux heures).

Titrage. — Prélever 50 cm³ du filtrat (que l'on reçoit dans un Erlenmeyer de 250). Ajouter 25 cm³ d'eau bromée; agiter; ajouter 5 cm³ de formol, puis 2,5 cm³ de lessive de soude. Agiter.

Après décoloration totale, ajouter 10 cm³ d'acide acétique, 10 cm³ de solution

(*) L'étude des complexes des hétéropolyacides avec les bases organiques et divers ions métalliques sera publiée ultérieurement.

(**) L'on peut également compléter le volume des liquides à 55 cm³ et prélever 50 cm³ du filtrat.

de pyrophosphate de sodium à 100 g/l et 10 cm³ de solution d'iodure de potassium au dixième.

Titrer au moyen de la liqueur N/20 de thiosulfate de sodium (en présence d'empois d'amidon). Soit n cm³ versés.

Titrage de la liqueur N/20 d'iodure de potassium. — On détermine d'autre part le titre exact de la liqueur d'iodure alcalin à l'aide d'une prise d'essai de 10 cm³. Soit N′ cm³ versés de liqueur de thiosulfate de sodium N/20; ce volume corrigé pour tenir compte des dilutions devient $N = N' \frac{\times 20 \times 50}{25 \times 55}$.

Calcul. — Mercure mesuré :

$$\frac{(N-n) \times 0{,}4166 \times 25 \times 55}{20 \times 50} = 0{,}5728\ (N-n) \text{mg}$$

Le tableau suivant indique quelques exemples de dosages (dans lesquels les volumes de la liqueur de précipitation de HgI_4Cu en cm³ sont complétés à 55 cm³, dont on a prélevé 50 cm³ pour le dosage Hg = 0,5041 (N-n) mg).

Hg mis en œuvre cm³	Volume de S_2Na_2 N/20 versé cm]	N–n trouvé cm]	N–n théorique cm]	Hy trouvé mg
0	N = 45,55			
2,952	n = 39,55	6	5,85	3,024
5,904	33,55	12	11,9	6,049
8,856	28	17,55	17,55	8,856
11,808	22	23,55	23,4	11,87
14,760	16	29,55	29,3	14,9
17,712	10,2	35,35	35,15	17,8

(1) M. Jean, *Bull. Soc. Chim. France* 1945, **12**. 000. — (2) M. Jean, *Bull. Soc. Chim. France*, 1931. **50**, 1861; *Bull. Soc. Ph., Bordeaux*, 1931, p. 41. — (3) M. Jean, *Bull. Soc. Chim. France*, 1945. **12**, 000. — (4) B. Park, *Ind. Eng. Chem.* (*An. Ed.*), 1931, **3**, 77. — (5) P. Pascal, *Traité de chimie minérale*, Masson, Ed., Paris, t. **8**, p. 406. — (6) S. H. Kolthoff et C. J. Cremer, *Pharm. Weekblad*, 1921, **58**, 1620-1624. — (7) P. L. Kapur et M. R. Verna, *Ind. Eng. Chem.* (*An. Ed.*), 1941, **13**, 338.

N° 93. — Sur l'isomérie de sels; par MM. Jean LECOMTE et Clément DUVAL (9.2.45).

Les sels de cobaltipentamines du type $X_2[CoY(NH_3)_5]$ doivent, d'après la théorie de Werner, se présenter sous une forme plane ou spatiale unique. Cependant, on sait, depuis Jörgensen (1) que dans le cas où Y est égal à NO_2, on peut préparer à côté du chlorure xanthocobaltique jaune :

$$Cl_2[CoNO_2(NH_3)_5]$$

un autre chlorure de teinte rouge, appelé chlorure isoxanthocobaltique ou nitrito cobaltique.

Ce chlorure constitue l'unique représentant de sa série; quand on essaie de préparer ses dérivés par les doubles décompositions classiques, on aboutit constamment aux sels xanthocobaltiques.

Précisons encore, pour comprendre la suite de cet exposé, que le chlorure isoxantho est moins soluble dans l'eau que son isomère, qu'il réagit aisément sous l'action de l'acide chlorhydrique pour dégager des vapeurs rutilantes, à froid, alors que le chlorure xantho reste inaltéré dans les mêmes conditions. Avec l'ion Tl^-, il apparaît une coloration rouge dans le cas du chlorure isoxantho seulement. Les spectres d'absorption des deux sels dans l'eau, sont identiques dans le visible et l'ultraviolet, d'après Piutti (2), ce qui s'explique ordinairement par une facile hydrolyse du chlorure isoxantho avec isomérisation rapide, cependant, suivant d'autres auteurs (9), il existe, dans les mêmes conditions, une différence notable entre les spectres ultraviolets de ces deux sels.

Il n'est pas rare de rencontrer, en chimie organique, des dérivés isomères renfermant le groupement NO_2. Le cas le plus simple se présente avec le nitroéthane et le nitrite d'éthyle. C'est pourquoi Jörgensen (1) avait émis l'idée que les sels xantho renferment le groupement NO_2 vrai et s'écrivent $X_2[CoNO_2(NH_3)_5]$ tandis que les sels isoxantho (ou plus exactement *le sel* isoxantho) se traduisent par $X_2[CoONO(NH_3)_5]$.

Partageant cette manière de voir, Werner (3) désigna sous le nom de *Salzisomerie*

(isomérie de sels) ce cas spécial de structure qui constitue cependant, à notre avis, une entorse à la théorie de ce savant.

Comme nous connaissons maintenant les fréquences des maxima d'absorption infrarouge des deux groupements NO_2 et ONO, nous nous sommes proposés de vérifier l'exactitude des attributions faites par Jörgensen.

Pour le groupement nitro, il existe deux bandes entre 6,5 et 7,5 μ environ (vibrations de valence symétrique et antisymétrique) et une seule pour le groupement isonitro vers 6 μ (vibration de valence N = O). Le premier, considéré comme un modèle moléculaire angulaire à 3 masses vibrantes, possède une vibration de déformation entre 1 et 2 μ, alors que le deuxième ne donne lieu à rien d'analogue (8).

Partie expérimentale.

Nous avons préparé les deux chlorures « isomères » par les procédés classiques de Jörgensen (1 et 4). Remarquons que les deux méthodes de préparation utilisent du chlorure purpuréocobaltique, du nitrite de sodium et un grand excès d'acide chlorhydrique. Nous avons eu aussi en mains des échantillons de chlorure xanthocobaltique dont la teinte était brun-jaune ou jaune-chamois.

Les spectres de Debye et Scherrer des deux « isomères », réalisés dans les mêmes conditions avec la raie Kα du cuivre sont rigoureusement identiques. Ils montrent quatre anneaux respectivement de même diamètre. Les spectres d'absorption infrarouges ont été obtenus par la méthode habituelle des poudres à l'aide de 2 spectromètres, l'un à 2 prismes de sel gemme de 30° fonctionnant entre 7 et 15 μ et maintes fois décrit (5), l'autre avec prisme de fluorine de 60° explorant la zone de 3 à 8 μ, qui sera étudié dans une publication ultérieure.

Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous, où nous avons mentionné simultanément les fréquences des maxima d'absorption du chlorure purpuréocobaltique, d'un chlorure xanthocobaltique impur, chamois et du nitrite xanthocobaltique $(ONO)_2[CoNO_2(NH_3)_4]$, ce dernier, préparé par la méthode de l'un de nous (6).

Tableau des fréquences

Chlorure xanthocobaltique (jaune clair) ..	1538 (F) 6,50	1465 (F) 6,82					842 (F) 11,87	818 (aF) cm⁻¹ 12,22 μ
Chlorure xanthocobaltique (chamois)	1545 (F) 6,47	1431 (m) 6,99	1309 (F) 7,63	1042 (m) 9,59			841 (F) 11,87	825 (F) cm⁻¹ 12,12 μ
Chlorure isoxanthocobaltique (rouge)	1567 (F) 6,46	1426 (m) 7,01	1308 (aF) 7,64	1052 (F) 9,50			846 (F) 11,82	cm⁻¹ μ
Chlorure purpuréocobaltique	1562 (F) 6,40		1305 (F) 7,66		1094 (f) 9 13		839 (F) 11,91	cm⁻¹ μ
Nitrite xanthocobaltique	1528 6,54	1426 (m) 7,01	1314 (F) 7,61	1076 (F) 9,29			843 (f) 11,86	811 (F) cm⁻¹ 12,32 μ
Attribution	NO_2 et NH_3	NO_2	NH_3	O–NO	?		NO_2 et complexe (ou NO_2 et NH_3 ?)	

L'examen de ce tableau montre :

1° Que les maxima d'absorption des chlorures xantho et isoxantho se trouvent sensiblement aux mêmes positions;

2° Que les spectres accusent tous deux la présence du groupement NO_2 et non celle du groupement ONO;

3° Que le chlorure isoxanthocobaltique présente à 7,65 μ une bande forte apparaissant aussi chez les variétés impures de chlorure xanthocobaltique mais absente chez la variété jaune claire. Cette bande est attribuée au chlorure purpuréocobaltique;

4° Qu'il apparaît à 9,59 μ pour le chlorure xantho. et d'une façon plus intense à 9,50 μ pour le chlorure isoxanthocobaltique une bande probablement due au nitrite xanthocobaltique (9,29 μ);

5° Que tous les spectres possèdent des maxima dans la région de 6,5, 7,65 et vers 12 μ; nous verrons, dans un travail ultérieur, qu'ils se retrouvent avec toutes les cobaltipentamines.

(*) Grâce à l'obligeance de M. Jean Wyart, professeur à la Sorbonne, et de son assistant M. Salagnac, que nous sommes heureux de remercier.

Autant que l'on peut penser avoir opéré sur des produits bien définis, ces résultats expérimentaux nous conduisent aux conclusions suivantes :

Le chlorure isoxanthocobaltique n'existe pas comme corps défini et, par suite, l'isomérie de sels n'a pas droit de mention. Le chlorure xanthocobaltique (et le nitrite) possèdent la forme nitro vraie. Le chlorure isoxantho est un mélange de chlorure xantho, de chlorure purpuréo et de nitrite xanthocobaltique. Ces deux derniers sels sont en trop faible proportion pour changer les résultats d'analyse chimique et pour modifier les interstices de la maille cristalline et les diagrammes de poudre apparaissent identiques. Comme le chlorure purpuréocobaltique donne aussi une coloration rouge avec le nitrate de thallium monovalent, il est facile d'imaginer que cette coloration est produite, non pas par le chlorure isoxantho mais par son impureté. On comprend pourquoi, par doubles décompositions, on aboutit toujours aux sels xantho puisqu'on part du chlorure xantho lui-même. Les nitrites dégagent, on le sait, des vapeurs rutilantes à froid avec l'acide chlorhydrique; or, l'une des impuretés du chlorure isoxantho est un nitrite qui subit, en réalité, la décomposition. Ainsi s'explique la différence de stabilité.

Comme le chlorure purpuréocobaltique est peu soluble dans l'eau, sa présence diminue la solubilité du chlorure xantho dans le chlorure isoxantho; on peut se demander ce que valent les mesures de conductibilité effectuées par Werner et Miolati (7) sur la solution d'un mélange de trois corps.

On comprend aussi pourquoi les spectres d'absorption ultraviolette des solutions aqueuses des deux chlorures coïncident. Les impuretés, qui ont d'ailleurs des bandes dans la même région, ne troubleraient pas les spectres, même si elles étaient en plus grande quantité. Lorsque les spectres ultraviolets en solution aqueuse se montrent différents, on peut toujours se demander si, à l'insu de l'expérimentateur, une proportion très faible d'un produit étranger n'a pas conduit à modifier les resultats. (On rappelle la sensibilité extraordinaire de a méthode ultraviolette pour déceler certains corps.) La même difficulté n'est pas à exclure avec les spectres infrarouges, mais ceux-ci présentent, dans le cas actuel, l'avantage sur l'ultraviolet d'inscrire automatiquement sur l'enregistrement des bandes attribuables à des groupements déterminés.

Le chlorure isoxantho ne se laisse pas recristalliser. Il donne, dans l'eau, du chlorure xantho, ce qui le débarrasse de ses impuretés. Il est difficile de savoir si le chlorure purpuréocobaltique, entraîné au cours de la préparation par suite de l'action de l'acide chlorhydrique, est en cristaux mixtes avec le chlorure xanthocobaltique. Le premier est orthorhombique-bipyramidal et le second monoclinique. La proportion de chlorure purpuréocobaltique doit atteindre 1 à 5 0/0 d'après l'examen de nos spectres et l'on peut se demander pourquoi sa présence a échappé à des chimistes aussi avertis que Jörgensen et Werner. Nous sommes convaincus, une fois de plus, de l'utilité, de la simplicité et de la sensibilité de la méthode infrarouge pour tenter d'expliquer les anomalies de structure rencontrées en chimie minérale et en chimie organique.

Nous prions M. J. Cabannes, directeur du Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, d'accepter nos remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

(1) S. M. Jorgensen, *Zeitsch. anorg. Chem.*, 1894, **5**, 169-172; 1899, **19**, 149. — (2) A. Piutti, *Ber.*, 1912, **45**, 1832. — (3) A. Werner, *Ber.*, 1907, **40**, 765, et *Neuere Anschaungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, 3e édition, p. 338. — (4) S. M. Jorgensen, *Zeitsch. anorg. Chem.*, 1898, **17**, 463. — (5) J. Lecomte, *Comptes rendus*, 1933, **196**, 1001; J. Lecomte et P. Lambert, *Comptes rendus*, 1929, **189**, 155; *Ann. Phys.*, 1932, **18**, 331 et 1938, **10**, 503; *Public. sci. et tec. Ministère de l'air*, n° 34 (1933) et n° 142 (1939). — (6) Cl. Duval, *Thèse*, Paris, 1927, p. 30. — (7) A. Werner et A. Miolati, *Zeitsch. phys. Chem.*, 1894, **14**, 512. — (8) D. Massignon, Diplôme d'études supérieures, n° 766, Paris, 1940; J. P. Mathieu et D. Massignon, *Ann. Phys.*, 1941, **16**, 5; Cl. Duval et J. Lecomte et Mme F. Douvillé, *Ann. Phys.*, 1942, **17**, 5; J. Lecomte (mesures inédites). — (9) Mme Chatelet et Chatelet, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 13.

(Sorbonne, Laboratoire des Recherches physiques.)

N° 94. — La polymérisation thermique des huiles siccatives. Étude des produits de saponification et d'éthanolyse des standolies d'huile de lin; par G. CHAMPETIER et J. PETIT (28.5.45).

Le traitement thermique des huiles siccatives provoque la polymérisation des triglycérides mixtes contenus dans ces huiles par union des radicaux polyéniques appartenant à des molécules différentes. Cette polymérisation s'effectue conformément à la théorie de Kappelmeier par le mécanisme de synthèse de Diels-Alder à la suite d'une isomérisation amenant les doubles liaisons en positions conjuguées. Ce point de vue se trouve confirmé par l'étude des produits de saponification et d'éthanolyse des huiles traitées thermiquement et en particulier par la mise en évidence de cycles aromatiques assurant la liaison des chaînes latérales des glycérides. L'huile polymérisée renferme, suivant les conditions du traitement thermique, une proportion plus ou moins importante de macromolécules à réseau tridimensionnel.

Il est bien connu que le traitement thermique des huiles siccatives en général et de l'huile de lin en particulier, effectué en atmosphère inerte ou sous vide, s'accompagne de modifications importantes des propriétés chimiques et physiques de ces huiles. On observe un accroissement de la viscosité, de la densité, de l'indice de réfraction, en même temps qu'une diminution de l'indice d'iode; par contre, l'indice de saponification demeure pratiquement inchangé. Les qualités techniques de l'huile subissent une amélioration importante et l'industrie des peintures et vernis utilise les huiles siccatives cuites dans les conditions précédentes sous le nom de « *standolies* ».

De nombreuses théories (1) ont été proposées pour rendre compte des phénomènes de cuisson des huiles siccatives, sans que la plupart d'entre elles aient reçu l'appui de l'expérience. L'hypothèse la plus probable, à laquelle se rallient presque tous les auteurs, consiste à admettre une polymérisation des triglycérides mixtes formant l'huile, sous l'action de la chaleur. Cette polymérisation résulterait de l'union des radicaux acides polyéniques des divers glycérides (2).

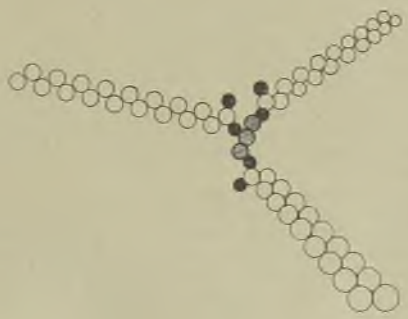
Constitution des huiles siccatives.

Nous rappellerons sommairement que les huiles siccatives, c'est-à-dire les huiles qui jouissent de la propriété caractéristique de former, lorsqu'elles sont exposées à l'air et en couche mince, une pellicule solide et dure, bien adhérente au support sur lequel elles sont déposées, se divisent en deux grands groupes principaux :

a) Les huiles du *groupe de l'huile de lin* constituées de triglycérides mixtes formés essentiellement à partir des *acides stéarique* (saturé), *oléique* (monoéthylénique) *linoléique* (diéthylénique) et *linolénique* (triéthylénique). Dans les acides linoléique, et linolénique les doubles liaisons éthyléniques sont séparées par un groupement CH_2;

b) Les huiles du *groupe des huiles de bois de Chine* renferment principalement, parmi les acides combinés dans les triglycérides, de l'acide *éléostéarique* dont les trois doubles liaisons sont en position conjuguée.

La structure d'une molécule de triglycéride est représentée par la figure 1. Il paraît vraisemblable que les trois chaînes d'acides gras prennent une disposition d'équilibre symétrique et forment entre elles, en projection, un angle de 120°, en s'étageant dans l'espace dans trois plans correspondant aux trois atomes de carbone du reste glycéryl. Chaque substituant est environ sept fois plus long que le noyau glycérique, et de ce fait, la molécule d'un triglycéride peut être comparée, en première approximation, à une étoile à trois branches allongées. Ce modèle est indispensable pour comprendre le mécanisme de la polymérisation thermique des huiles siccatives.

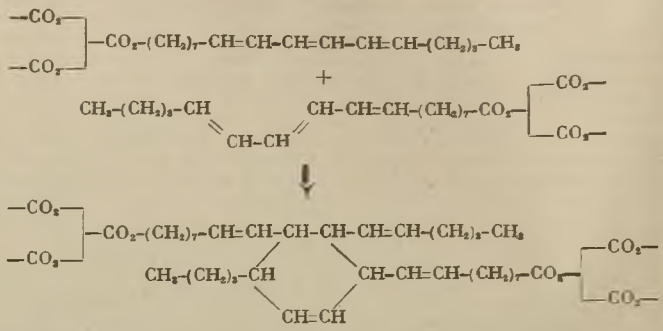


Théorie de Kappelmeier (2).

La théorie de la polymérisation thermique des huiles siccatives qui paraît la plus probable a été exposée, en 1933, par Kappelmeier, envisageant plus spécialement le cas de l'huile de bois de Chine. Elle présente le mérite de rapprocher ce phénomène de nombreux cas de condensation particuliers aux corps à doubles liaisons conjuguées mettant en œuvre la synthèse diénique de Diels et Alder.

Dans le cas de la polymérisation de l'huile de bois de Chine, chaque radical éléostéarique d'une molécule de glycéride renferme deux systèmes de doubles liaisons conjuguées et serait capable de réagir sur un radical éléostéarique d'une autre molécule de glycéride, dont une double liaison se trouverait activée.

Il n'est d'ailleurs pas possible de prévoir si la liaison médiane est la plus active ou si cette propriété appartient à l'une des deux autres liaisons qui l'encadrent.



Cette hypothèse, très séduisante, convient parfaitement au cas des huiles de bois de Chine, par suite de la présence des glycérides éléostéariques, mais elle se heurte à des difficultés d'application pour les huiles de lin et analogues dont les glycérides ne renferment pas de systèmes de doubles liaisons conjuguées. Il faut alors admettre nécessairement une isomérisation préalable des chaînes polyéniques des glycérides linoléiques et linoléniques amenant leurs systèmes de doubles liaisons en positions conjuguées. Néanmoins, Jordan, ainsi que Bradley ont adopté ce point de vue, et la théorie de Kappelmeier paraît actuellement la plus satisfaisante pour expliquer la polymérisation thermique de toutes les huiles siccatives.

Toutefois, ainsi que le fait remarquer Hilditch (3), aucune preuve expérimentale n'a été apportée à cette théorie. Il était donc intéressant de reprendre la question et d'étudier la constitution des produits de saponification et d'éthanolyse des standolies afin de justifier expérimentalement, d'une part l'union des molécules de triglycérides par l'intermédiaire de leurs radicaux polyéniques et, d'autre part, si possible, la formation de cycles hexacarbonés résultant d'un processus de synthèse diénique (4).

Traitement thermique de l'huile de lin (4).

L'huile de lin utilisée (*) pour tous les essais répondait aux caractéristiques suivantes : D_{20}^{20} : 0,9282; $n_D^{20,5}$: 1,4808; viscosité : η_{20} = 0,457 poises.

Indice d'iode (Wijs modifié par Hoffmann et Green) (5) : I_i = 185; indice d'acide (**) : I_a = 4,5; indice de saponification : I_s = 189.

L'huile était chauffée au moyen d'un four électrique réglable dans un récipient cylindrique en verre, muni à sa partie supérieure de deux ajutages latéraux à robinets permettant de faire le vide ou d'assurer la circulation d'un gaz inerte (gaz carbonique ou azote) et d'une tubulure centrale portant un thermomètre dont le réservoir était immergé dans l'huile. Chaque traitement a porté sur une quantité d'huile de 200 cm³.

Dans les expériences effectuées sous courant de gaz inerte, à la pression atmosphérique, la température était stabilisée à 295° pendant une durée de 4 à 7 heures et le refroidissement de l'huile était effectué sous atmosphère inerte. Pendant toute la durée du traitement thermique, on observe un entraînement par le courant gazeux de produits volatils acides ainsi que la formation de gaz carbonique et une odeur d'acroléine indiquant une décomposition partielle de l'huile de lin. Les standolies obtenues par ce procédé ont une acidité libre supérieure à celle de l'huile initiale (I_a = 11,3; durée de chauffage : 7 h.). L'huile standolisée présente une couleur plus foncée que l'huile crue.

Par contre, dans les expériences effectuées également à 295°, mais sous vide partiel (4 mm de mercure), on élimine presque complètement les produits acides de décomposition et l'on n'observe plus qu'un accroissement très faible de l'acidité libre de la standolie (I_a = 5; durée de chauffage : 4 h.). Il est même possible en opérant sous le même vide partiel, mais avec une rentrée d'azote, d'obtenir finalement un indice d'acide bien inférieur à celui de l'huile de départ (I_a = 2,2; durée de chauffage : 4 h.). La teinte de la standolie est beaucoup plus pâle que celle de l'huile crue et l'on évite même la floculation des mucilages.

(*) Par suite des circonstances dues à l'état de guerre, il n'a pas été possible d'opérer sur une huile d'origine connue.

(**) Nombre de mg de HOK nécessaires pour neutraliser 1 g d'huile.

Les huiles de lin traitées thermiquement sous vide présentent, par rapport aux huiles traitées dans les mêmes conditions mais sous la pression ordinaire, une viscosité bien supérieure. En prolongeant le chauffage à 295° au delà de 4 heuress on observe un commencement de gélification.

Sous vide, la gélification complète se produit en 4 h. 30 m. à la température de 310°, en 1 heure à 340° et en une demi-heure à 360°. Parallèlement, la proportion d'huile décomposée augmente considérablement et atteint 8,4 0/0 à 340° et 20,8 0/0 à 360°.

Les essais ultérieurs de saponification et d'éthanolyse ont porté sur des huiles standolisées de diverses viscosités, obtenues sous la pression atmosphérique ou sous vide. Les conclusions que l'on peut en tirer sont identiques, même s'il s'agit d'huiles complètement gélifiées. Seule, diffère donc la proportion de glycérides polymérisés.

Saponification des huiles de lin standolisées (6).

La saponification des huiles de lin standolisées a été réalisée par ébullition avec un excès de potasse alcoolique N/2 en agitant mécaniquement. Les sels formés dans ces conditions sont solubles et la réaction est complète en peu de temps. Après refroidissement, la masse acidifiée par un excès d'acide sulfurique environ N/2 est diluée par une grande quantité d'eau qui provoque la précipitation des acides des standolies et la dissolution du sulfate de potassium.

Les acides sont décantés et lavés plusieurs fois par agitation avec de l'eau bouillante (*). Ils sont ensuite séchés sur sulfate de sodium calciné ou mieux, en solution éthérée, sur chlorure de calcium. Les acides des standolies se présentent sous forme d'un liquide brun, plus ou moins visqueux suivant le degré de cuisson de l'huile et laissent déposer avec le temps une certaine quantité d'acide stéarique cristallisé.

L'ensemble des acides provenant de la saponification des huiles standolisées a été fractionné par distillation sous pression réduite (2 mm de mercure) avec rentrée d'azote pour empêcher tout phénomène d'oxydation et en chauffant au bain d'huile à 240° pour éviter toute surchauffe qui provoquerait leur décomposition partielle. On sépare ainsi une fraction distillable et il reste un résidu visqueux représentant de 15 0/0 (huile standolisée, 3 h. 1/2 à 295°) à 65 0/0 (huile gélifiée à 360°) de la masse mise en œuvre (**). Des résultats identiques sont obtenus par entraînement à la vapeur d'eau surchauffée.

a) *Fraction distillable.* — Elle est constituée principalement par les monoacides normaux de l'huile de lin provenant de la saponification des radicaux acides des glycérides ayant échappé à la polymérisation thermique. Elle contient également une faible quantité d'acides inférieurs résultant de la décomposition thermique de l'huile. Cette fraction (Eb_5 : 212°-214°) se prend en masse par refroidissement; par essorage, on peut séparer de l'acide stéarique (F. 69°). La partie liquide est formée d'acides gras éthyléniques, d'indice d'iode supérieur à 100, d'autant plus élevé que la standolisation a été moins poussée. Il s'agit donc d'un mélange d'acides présentant un degré d'insaturation moyen supérieur à celui de l'acide oléique et formé vraisemblablement de cet acide et des acides linoléique et linolénique.

Une étude plus poussée de cette fraction distillable n'a pas été effectuée, car elle présente tous les caractères des acides gras non polymérisés extraits par saponification de l'huile de lin crue;

b) *Fraction indistillable.* — Elle est constituée par un mélange de diacides provenant de la saponification de la partie polymérisée de l'huile de lin et résultant de la soudure des radicaux linoléiques et linoléniques des glycérides.

Il s'agit bien, en effet, d'acides, solubles avec effervescence dans une solution de carbonate de sodium et reprécipitables par acidification. Toutefois, la mesure de leur indice d'acide soulève quelques difficultés d'interprétation. Mesuré par le

(*) Les eaux de précipitation et de lavages des acides des standolies doivent contenir en dissolution le glycérol provenant de la saponification des triglycérides. Dans quelques essais nous avons recherché et dosé ce glycérol. A cet effet, après saponification de l'huile standolisée et acidification par SO_4H_2, le sulfate de potassium précipité a été séparé de la solution alcoolique des acides sur filtre en verre fritté et soigneusement lavé à l'alcool. La solution alcoolique a été diluée par une forte quantité d'eau et les acides lavés plusieurs fois. La solution hydro-alcoolique après évaporation de l'eau et de l'alcool donne un résidu liquide entièrement distillable sous vide (Eb_{15} : 169°) et présentant tous les caractères du glycérol (n_D^{20} = 1,4732). La quantité de glycérol recueillie correspond à la totalité de celle qui était présente à l'état combiné dans l'huile initiale (trouvé : 9,3; 9,5; 9,4; théorie : 10,2 0/0). La polymérisation thermique de l'huile de lin ne s'effectue donc certainement pas par l'intermédiaire du radical glycéryle des triglycérides.

(**) L'huile non traitée thermiquement donne dans les mêmes conditions un résidu indistillable inférieur à 2 0/0).

procédé habituel, il varie de $I_a = 195$ pour les produits les moins visqueux à $I_a = 137$ pour ceux presque solides, isolés à température plus élevée ou par chauffage plus prolongé. Mais si l'on effectue la détermination de l'indice d'acide par une technique analogue à celle d'un indice de saponification, on trouve une valeur constante $I'_a = 195$ pour tous les produits d'indice d'acide $I_a > 170$. Pour les produits d'indice d'acide compris entre 137 et 170, l'indice I'_a est toujours supérieur à I_a, quoique inférieur à 195. Ces variations s'expliquent par une anhydrisation partielle des diacides au cours de la distillation permettant leur isolement, et, même, par une certaine décarboxylation, d'autant plus marquée que la température est plus élevée.

Indiquons immédiatement, par anticipation, que l'on fait disparaître ces anomalies, en substituant à la saponification de l'huile de lin, une éthanolyse. Les acides préparés à partir des esters indistillables ainsi obtenus ont un indice d'acide normal I_a, voisin de 195, quelles que soient les conditions opératoires. Inversement, en estérifiant les acides indistillables de la saponification par de l'alcool éthylique renfermant 3 0/0 de ClH, on retrouve des esters analogues aux esters de l'éthanolyse. Leur masse moléculaire déterminée par cryoscopie dans le benzène est égale, en moyenne, à 600; ce qui correspond, pour les acides, à 544. La comparaison de cette valeur de la masse moléculaire des acides indistillables avec la valeur de leur indice d'acide conduit à leur attribuer deux fonctions acide.

Ces diacides renferment, en outre, des fonctions éthyléniques; ils fixent le brome et décolorent le permanganate dilué. Leur indice d'iode varie suivant les échantillons entre 98 et 105, ce qui correspond à 2,3 à 2,4 doubles liaisons par molécule.

L'ensemble de ces résultats conduit à envisager la fraction acide indistillable comme formée d'un mélange de dimères simples ou mixtes des acides linolénique et linoléique.

Ethanolyse des huiles de lin standolisées (7).

Pour compléter et confirmer les résultats précédents nous avons effectué l'éthanolyse d'huiles de lin standolisées dans des conditions variées. Les résultats sont qualitativement les mêmes que précédemment, quel que soit le degré de standolisation.

L'éthanolyse a été effectuée en traitant l'huile standolisée, à l'ébullition durant 24 à 40 h., par cinq fois son poids d'alcool absolu renfermant 3 0/0 d'acide chlorhydrique gazeux, en présence d'un demi-volume d'éther anhydre pour favoriser la dissolution. Dans ces conditions, l'alcoolyse est totale, même pour des huiles complètement gélifiées. Après réaction, le solvant est chassé en majeure partie, les esters sont lavés plusieurs fois à l'eau bouillante jusqu'à disparition de l'acidité, puis séchés et soumis à la distillation sous vide avec rentrée d'azote, en opérant au bain d'huile à 240° pour éviter toute décomposition.

On sépare ainsi une fraction distillable et un résidu indistillable. Des résultats comparables sont obtenus en opérant le fractionnement par entraînement à la vapeur d'eau.

a) *Fraction distillable.* — Elle est constituée par les esters éthyliques des acides gras normaux de l'huile de lin, provenant des radicaux acides des glycérides ayant échappé à la polymérisation thermique.

Cette fraction (Eb_4: 185°-187°) a un indice d'iode variable, d'autant plus élevé que la fraction est plus importante, c'est-à-dire-l'huile initiale moins standolisée. L'indice de saponification est à peu près constant et voisin de 180. Par saponification, on sépare de l'acide stéarique (F. 69°) et un mélange d'acides oléique, linoléique et linolénique d'autant moins riche en acides polyéniques que le degré de standolisation est plus élevé. Ces résultats confirment ceux de la saponification directe de l'huile de lin standolisée;

b) *Fraction indistillable.* — Elle est formée d'un mélange de diesters éthyliques des dimères simples ou mixtes des acides linoléique et linolénique provenant des glycérides polymérisés de l'huile de lin standolisée.

Il s'agit bien, en effet, d'esters éthyliques car il est facile de caractériser l'alcool éthylique résultant de leur saponification aqueuse. Leur indice de saponification est en moyenne de 181. Leur masse moléculaire, déterminée par cryoscopie dans le benzène, donne des valeurs comprises entre 587 et 612, c'est-à-dire sensiblement double des masses moléculaires des esters éthyliques des monoacides normaux de l'huile de lin crue. Ce sont donc bien des diesters. Leur nature éthylénique est montrée par la fixation du brome et la décoloration d'une solution diluée de permanganate de potassium. Leur indice d'iode est compris entre 96 et 100, ce qui correspond à un nombre moyen de doubles liaisons compris entre 2,2 et 2,4.

Ces résultats confirment également ceux de la saponification directe des huiles standolisées. D'ailleurs, la saponification des diesters indistillables donne les mêmes diacides indistillables que précédemment.

Constitution des diacides et des diesters indistillables.

a) *Transformation des diesters indistillables en hydrocarbures éthyléniques distillables* (8). — 75 g de diesters ont été traités pendant 24 h. par une molécule de C_6H_5MgBr. La masse pâteuse obtenue est décomposée par l'eau glacée chlorhydrique à 10 0/0. La solution des carbinols est lavée à l'eau, séchée sur SO_4Na_2, puis l'éther est chassé au bain-marie. On obtient ainsi un liquide brun visqueux qui est ensuite soumis à la distillation sous pression réduite (3 mm de mercure) en atmosphère d'azote. Il se produit au cours de la distillation un départ d'eau et l'on obtient un mélange de carbures entièrement distillables qui, rectifié, peut être séparé en deux fractions : 15 0/0 passent sous 3 mm entre 60° et 275°; 85 0/0 distillent entre 275° et 305°, avec maximum à 300°.

La fraction lourde (n_D^{20} : 1,4990) a une masse moléculaire moyenne de 607, déterminée par cryoscopie dans le benzène. (On remarquera que la masse moléculaire du carbure dérivant de la soudure de deux radicaux linoléiques est 604.) Leur indice d'iode est 133.

Ces carbures se différencient nettement de ceux obtenus par le même procédé à partir des monoesters éthyliques préparés par éthanolyse de l'huile de lin crue et qui distillent entièrement entre 183°-185° sous 4 mm (n^D : 1,4702);

b) *Ozonisation des diesters et des diacides.* — Les résultats sont comparables dans les deux cas. L'ozonisation est effectuée en solution dans le chloroforme pour les diesters, en solution dans l'acide acétique cristallisable pour les diacides. Le solvant est ensuite chassé sous vide à 25° et les ozonides sont décomposés, par un gros excès d'eau à l'ébullition, dans un appareil distillatoire dont le ballon récepteur est plongé dans la glace et réuni à un laveur à eau de baryte. On n'observe qu'un très léger dégagement de gaz carbonique, donnant un précipité ténu de CO_3Ba, au début de l'opération de décomposition. Il ne se dégage plus ensuite de CO_2. On ne recueille qu'une quantité négligeable de distillat aldéhydique ne renfermant ni propanal, ni hexanal. Il est donc probable que les diesters et les diacides ne contiennent ni groupement $= CH–CH_2–CH =$ (qui donne généralement CO_2 à l'ozonolyse), ni groupement $CH_3–CH_2–CH =$ générateur de propanal. Le résidu non entraînable à la vapeur représente la quasi-totalité des produits obtenus par ozonolyse. C'est un mélange d'aldéhydes lourds et d'aldéhydo-acides, ou d'aldéhydo-esters, non séparables. Il a été oxydé par l'oxyde d'argent ou par le permanganate de potassium en milieu alcalin. Les acides formés ont été estérifiés par l'alcool éthylique contenant 3 0/0 de ClH et les esters rectifiés sous pression réduite. Le distillat obtenu est formé d'azélate de diéthyle ($Eb_{7,6}$: 148°,7; Eb_{16} : 175°) qui saponifié, donne de l'acide azélaïque, F. 104° (indiqué 106°). Équivalent de neutralisation observé : 587 (calculé pour l'acide azélaïque : 595).

Certains des diacides contiennent donc certainement le groupement :

$$= CH–(CH_2)_7–CO_2H$$

et les diesters correspondants, le même groupement estérifié par l'alcool éthylique.

En résumé, certains des diacides résultant de la saponification des glycérides polymérisés de l'huile de lin standolisée sont de la forme :

$$HO_2C — (CH_2)_7 — CH = CH — R — CH = CH — (CH_2)_7 — CO_2H$$

c) *Oxydation des diacides. Recherche du noyau aromatique.* — Les meilleurs résultats ont été obtenus en effectuant l'oxydation des diacides indistillables par le permanganate de potassium en milieu acétonique.

100 g de diacides sont mis en solution dans 500 cm³ d'acétone; le permanganate est ajouté par fractions de 20 g en agitant fortement, d'abord à froid, ensuite à la température du bain-marie, et en attendant pour effectuer chaque nouvelle addition que la fraction précédente soit complètement décolorée. L'oxydation complète nécessite 120 g de permanganate de potassium. L'acétone est alors séparée par filtration et le résidu solide est lavé à l'acétone jusqu'à ce que l'acétone de lavage passe incolore.

La solution acétonique est décolorée par l'anhydride sulfureux et distillée; elle ne contient aucun autre corps organique que l'acétone.

La masse solide, issue de l'oxydation et séparée par la filtration précédente, est traitée par l'eau bouillante en agitant; les oxydes de manganèse sont séparés par filtration et lavés. La solution aqueuse obtenue, acidifiée par SO_4H_2, libère les acides organiques formés au cours de l'oxydation permanganique; ils forment une masse brune qui est épuisée à l'éther. L'éther est ensuite chassé au bain-marie.

Les acides ainsi récupérés, estérifiés par l'alcool éthylique et distillés donnent, à côté d'un résidu indistillable, de l'azélate d'éthyle qui, saponifié, fournit de l'acide azélaïque (F. 105°) en confirmant le résultat de l'ozonolyse.

Le résidu indistillable a été saponifié, puis réoxydé par le permanganate de potassium en solution alcaline aqueuse; les acides formés ont été à nouveau séparés, comme il a été indiqué ci-dessus :

1° Une partie de ces acides (10 g) a été décarboxylée par la chaux sodée. On obtient 4,2 cm³ d'un liquide qui a été fractionné par entraînement à la vapeur. On sépare ainsi 0,5 cm³ d'un liquide mobile, légèrement jaune qui a été nitré à basse température. Le dérivé nitré obtenu a une odeur qui rappelle le nitrotoluène. Il a été réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique et l'amine formée a été diazotée, puis copulée avec le β-naphtol. Il précipite un colorant rouge sang, soluble dans l'alcool butylique. Il paraît donc certain qu'une partie des carbures issus de la décarboxylation des acides renferme un noyau aromatique;

2° Une deuxième partie des acides issus de l'oxydation permanganique a été estérifiée par l'alcool éthylique. et les esters distillés. On sépare trois fractions et un résidu important : la première fraction, peu importante, est surtout formée de butyrate d'éthyle; la seconde, la plus importante, contient principalement du caproate d'éthyle; la troisième, faible, renferme du caprylate d'éthyle.

Les produits de polymérisation de l'huile de lin renferment donc les groupements saturés CH_3–$(CH_2)_3$–, CH_3–$(CH_2)_5$– et CH_3–$(CH_2)_7$–, les deux premiers pouvant dériver du troisième.

Le résidu (42 g) a été soumis à une nouvelle oxydation à 80° par le permanganate de potassium en milieu alcalin. Après séparation et lavage des oxydes de manganèse, on obtient une solution aqueuse incolore qui, acidifiée par SO_4H_2, donne un abondant dégagement de gaz carbonique. La solution est alors épuisée à l'éther. La solution éthérée est évaporée et on obtient une faible cristallisation, dans la masse, d'un acide présentant les caractères de l'acide phtalique. Ces aiguilles, chauffées avec du résorcinol et du chlorure de zinc, donnent la coloration verte intense et caractéristique de la fluorescéine. Ainsi se trouve à nouveau justifiée la présence d'un cycle aromatique.

D'ailleurs, la formation de la fluorescéine peut être directement observée sur les acides issus de la saponification des standolies. Il suffit de chauffer une petite quantité de ces acides avec de l'acide sulfurique concentré. Il se produit ainsi une oxydation partielle avec dégagement d'anhydride sulfureux. La masse obtenue, chauffée avec le résorcinol, diluée avec de l'eau et alcalinisée par la soude, donne une solution de couleur rouge foncé qui, diluée fortement par l'eau, fournit immédiatement la fluorescence verte intense, caractéristique de la fluorescéine (*).

Comme conclusion, on peut déduire de cet ensemble de résultats que la saponification des huiles de lin standolisées donne, à côté d'une certaine quantité de monoacides normaux de l'huile de lin, des diacides, dont certains comportent un cycle aromatique.

Mécanisme de la polymérisation thermique de l'huile de lin.

Bien que, dans les diacides issus de la saponification des huiles de lin standolisées, la présence d'un cycle aromatique n'ait été mise en évidence que qualitativement, son identification justifie la théorie de Kappelmeier et de Bradley : la polymérisation des triglycérides mixtes de l'huile de lin s'effectue par le mécanisme d'une synthèse diénique permettant l'union des radicaux polyéniques des glycérides par un cycle hexacarboné (**).

Toutefois, comme les radicaux linoléique et linolénique ne possèdent pas de systèmes de doubles liaisons conjuguées, une isomérisation préalable, consistant en un déplacement des doubles liaisons, est nécessaire et doit se produire sous l'action de la chaleur. Mais les possibilités structurales sont nombreuses. On peut aisément remarquer que le radical linoléique CH_3–$(CH_2)_4$–CH = CH–CH_2–CH = CH–$(CH_2)_7$–CO_2– peut donner deux isomères à doubles liaisons conjuguées, et le radical linolénique :

$$CH_3 — CH_2 — CH = CH — CH_2 — CH = CH — CH_2 — CH = CH — (CH_2)_7 — CO_2—$$

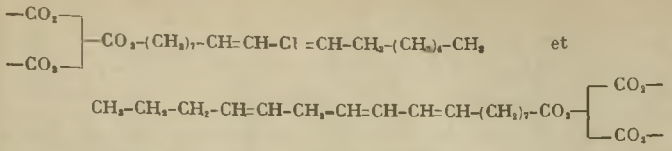
en peut former 9, dont 3 contiennent deux systèmes conjugués. Il est malheureusement impossible de prévoir quels sont les isomères qui prennent naissance, ni quels sont les plus actifs dans la polymérisation.

A titre d'exemple, et *arbitrairement*, nous pouvons imaginer de la manière suivante la combinaison d'une chaîne linoléique et d'une chaîne linolénique.

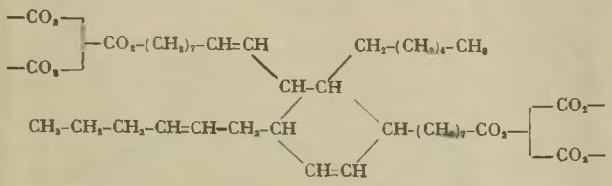
a) Isomérisation préalable des chaînes linoléique et linolénique donnant des systèmes de doubles liaisons conjuguées tels que :

(*) La même réaction effectuée à blanc avec le résorcinol ne donne qu'une très faible fluorescence.

(**) L'isomérisation de l'acide linolénique en une variété d'acide éléostéarique a été réalisée par Moore (11) en utilisant l'action de la potasse alcoolique.

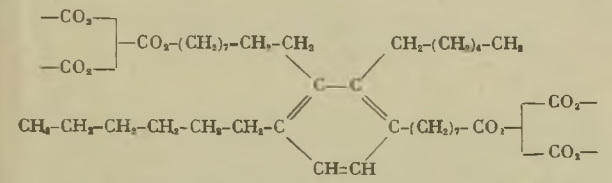


b) Union de ces deux chaînes par la réaction de Diels-Alder.



La saponification fournira un diacide qui, par ozonolyse, donnera en particulier de l'acide azélaïque $CO_2H-(CH_2)_7-CO_2H$;

c) *Dans certains cas*, déshydrogénation du cycle hexénique au profit des chaînes latérales, comme Kuhn et Deutsch (9) en ont montré la possibilité, ce qui donnerait, dans le cas précédent, en admettant que cette nouvelle isomérisation soit réalisable :



dont l'oxydation totale donnera, en particulier, de l'acide caproïque $CH_3-(CH_2)_4-CO_2H$

Cette dernière réaction d'isomérisation ne doit d'ailleurs pas être générale et le cycle hexénique doit subsister dans le plan grand nombre de produits dimérisés, ce qui explique le faible rendement observé en produits benzéniques, dans les réactions d'identification.

Quoi qu'il en soit, il paraît certain que l'union des chaînes linoléique et linolénique des triglycérides s'effectue suivant des possibilités structurales diverses, ce qui explique que les diacides obtenus par saponification, ou les diesters obtenus par éthanolyse, soient des mélanges très complexes.

Si l'on se reporte à la composition moyenne des acides estérifiant la glycérine dans l'huile de lin et qui varie dans les limites suivantes (10) :

Acide stéarique	9 à 12	0/0	
— oléique	8 à 17	—	
— linoléique	33 à 42	—	
— linolénique	36 à 42	—	environ

on remarquera que la probabilité de présence des triglycérides mixtes renfermant trois chaînes polyéniques (linoléique et linolénique) est très grande, tandis que celle des triglycérides ne renfermant que des chaînes saturées ou monoéthyléniques est très faible.

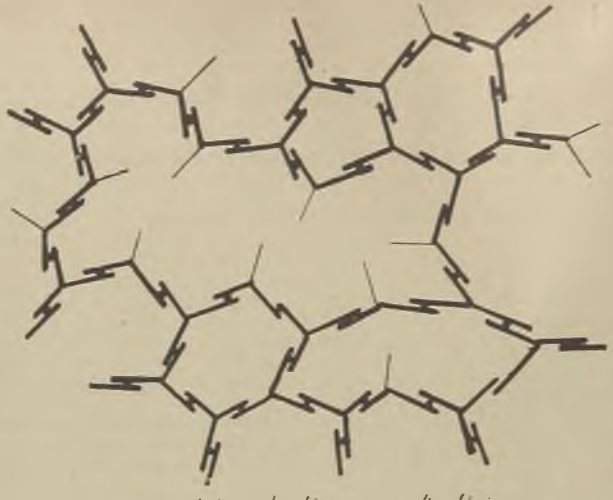
En admettant comme composition moyenne des acides de l'huile de lin :

Acide stéarique	9	0/0
— oléique	11	—
— linoléique	38	—
— linolénique	42	—

on peut calculer les proportions suivantes des principaux triglycérides :

Triglycéride à 3	chaînes polyéniques	51,2	0/0
— 2	—	38,4	0/0
— 1	—	9,6	—
— sans	—	0,8	—

Les glycérides ne renfermant que des chaînes stéariques et oléiques ne sont pas susceptibles de subir la polymérisation thermique.



Par contre, les glycérides dont les trois chaînes sont linoléiques ou linolénique pourront s'unir par le mécanisme indiqué précédemment. Chaque molécule de glycéride est capable de se lier à 3 autres molécules et la réaction se développant de proche en proche, le produit de la polymérisation thermique sera une macromolécule tridimensionnelle.

La présence des glycérides contenant seulement une ou deux chaînes linoléique ou linolénique apporte cependant une perturbation dans la formation du réseau macromoléculaire. Un glycéride ne renfermant que deux chaînes polyéniques ne peut s'unir qu'à deux molécules voisines. La formation du réseau macromoléculaire tridimensionnel ne se trouve cependant pas gênée, mais le chaînon correspondant présentera une chaîne oléique ou stéarique libre. Par contre, l'introduction dans le polymère d'un glycéride ne comportant qu'une chaîne polyénique arrêtera le développement du réseau macromoléculaire, les deux chaînes stéarique et oléique n'étant plus susceptible d'entrer en réaction.

Comme nous l'avons vu précédemment, le degré de standolisation d'une huile de lin est fonction de la température et de la durée de chauffage, ainsi qu'il ressort de la proportion de diacides ou de diesters obtenus lors de la saponification ou de l'éthanolyse. Il est toutefois difficile de préciser si, dans une huile partiellement polymérisée, on se trouve en présence de macromolécules ayant atteint une très grande dimension, mélangées à des glycérides non polymérisés, ou bien si la polymérisation a porté sur l'ensemble des glycérides polymérisables, sans que les polymères formés aient atteint un grand développement. Dans le premier cas, l'accroissement du degré de polymérisation résulterait de la création de nouvelles macromolécules; dans le second cas, il correspondrait à un accroissement du degré de polymérisation par union de molécules moins condensées. Cette question ne pourrait être résolue qu'en fractionnant les standolies et en déterminant les masses moléculaires moyennes des diverses fractions.

Il est enfin à noter que le mécanisme de la polymérisation thermique des huiles de lin est tout à fait comparable à celui qui a été envisagé pour expliquer la siccativité (12). Dans ce cas, le séchage de l'huile correspondrait également à la formation de macromolécules tridimensionnelles à la suite d'un phénomène d'autoxypolymérisation au cours duquel les chaînes linoléique et linolénique des glycerides s'uniraient par des cycles dioxaniques ou dioxiniques, après avoir fixé de l'oxygène.

Conclusion. — La polymérisation thermique de l'huile de lin et, d'une manière générale, la standolisation de toutes les huiles siccatives entre donc dans le cadre général de la formation des composés macromoléculaires. Elle donne naissance à des produits hautement polymérisés à réseau tridimensionnel dont le motif structural est la molécule de triglycéride mixte. Dans le cas des huiles du groupe de l'huile de lin, elle nécessite une isomérisation préalable des chaînes polyéniques

amenant leurs liaisons éthyléniques en positions conjuguées et permettant leur union par le processus de la synthèse diénique. Dans le cas des huiles de bois de Chine et analogues (huile de ricin déshydratée) les doubles liaisons se trouvant en position conjuguée, l'isomérisation préalable n'a pas à se produire, et l'on comprend que ces huiles se polymérisent thermiquement avec beaucoup plus de facilité et puissent, si l'on n'y prend garde, se gélifier complètement et brusquement par simple chauffage à partir de 280° à la pression ordinaire.

Ce travail a été effectué grâce aux subventions du Comité d'Organisation des Peintures et Vernis et du Centre national de la Recherche scientifique.

(1) J. Morrell, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1915, **34**, 140; Fahrion, *Chem. Umschau*, 1917, **24**, 144; Salway, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1920, **39**, 324 T; Wolff, *Angew. Chem.*, 1924, **37**, 729; Jordan, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1934, **53**, 1 T; Kurz, *Angew. Chem.*, 1935, **49**, 235; Paleni, *Chimica e Industria*, 1940, **22**, 5. — (2) Kappelmeier, *Farben Ztg*, 1933, **38**, 1018; Cutter et Jordan, *J. Oil Col. Chem. Ass.*, 1935, **18**, 5; Scheiber, *Farbe und Lack*, 1936, 315; Blom, *J. Oil Col. Chem. Ass.*, 1937, **20**, 193; Steger et Van Loon, *Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1935, **54**, 595; Waterman et Van der Hulst, Thèse Delft, 1934, p. 95. — Bradley, *Ind. Eng. Chem.*, 1938, **30**, 1087; Bradley et Johnston, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 802; Bradley et Pfann, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 694; Bradley et Richarson, *Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 963. — (3) Hilditch, *Oil and Col. Trades J.*, 1936, **89**, 714. — (4) On trouvera les développements expérimentaux et une bibliographie détaillée dans le travail de M. Jean Petit, *Recherches sur le traitement thermique de l'huile de lin et la standolisation*. Thèse d'ingénieur-docteur, Paris, 1945. — (5) Hofmann et Grlen, *Oil and Soap*, 1939, **16**, 236. — (6) G. Champetier et J. Petit, Compte rendu Ac. Sc. Séance du 23 mai 1945. — (7) J. Petit, Compte rendu Acad. Sciences, séance du 4 juin 1945. — (8) Barbot, Thèse, Paris, 1937. — (9) Kuhn et Deutsch, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.*, 1932, **65**, 43. — (10) Woodward, *Analyst*, 1939, **64**, 265. — (11) Moore, *Biochem. J.*, 1937, **31**, 138. — (12) Blom, *Peint. Pigm. Vern.*, 1936, **13**, 156. Voir Bradley (2).

(Laboratoire de Recherches sur les Peintures et Vernis.
Institut de Chimie de Paris.)

N° 95. — La polymérisation thermique des esters éthyliques des acides de l'huile de lin;
par G. CHAMPETIER et J. PETIT (1.6.45).

La polymérisation thermique des esters éthyliques obtenus par éthanolyse de l'huile de lin naturelle donne les mêmes produits que l'éthanolyse des huiles de lin ayant subi un traitement thermique préalable (standolies). En dehors d'un phénomène de décomposition accessoire, la polymérisation ne porte que sur les esters éthyliques des acides polyéniques. Elle consiste uniquement en une dimérisation des linoléates et linolénates d'éthyle à la suite d'une isomérisation amenant les liaisons éthyléniques en positions conjuguées et d'une réaction de synthèse diénique. L'obtention d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel ne peut être réalisée qu'avec les esters d'alcools polyvalents, en particulier avec les triglycérides, ce qui explique les qualités techniques remarquables des huiles de lin standolisées.

Dans un mémoire précédent (1) nous avons précisé le mécanisme de la polymérisation thermique de l'huile de lin en étudiant, en particulier, les esters résultant de l'éthanolyse de ces huiles polymérisées (standolies) (2).

Il était intéressant d'éthanolyser de l'huile de lin non traitée thermiquement, puis le polymériser par la chaleur les esters éthyliques des acides gras de l'huile de lin ainsi obtenus et de les comparer aux produits d'éthanolyse des standolies. Plusieurs auteurs (3) ont déjà constaté d'ailleurs que les esters monoalcooliques des acides gras polyéniques, comme l'acide linoléique et l'acide linolénique, subissent un phénomène de polymérisation thermique lorsqu'on les chauffe en atmosphère inerte.

Ethanolyse de l'huile de lin.

L'huile de lin utilisée était la même que celle qui avait servi aux expériences décrites précédemment (1) (D_{20}^{20}: 0,9282; viscosité $\eta_{25} = 0{,}457$ poises; indice d'iode $I_i = 185$; indice d'acide $I_a = 4{,}5$; indice de saponification $I_s = 189$).

L'éthanolyse a été effectuée en traitant l'huile de lin à l'ébullition durant 24 heures par cinq fois son poids d'une solution à 3 0/0 d'acide chlorhydrique gazeux dans l'alcool absolu, en présence d'un demi-volume d'éther anhydre pour favoriser la dissolution. Les solvants sont ensuite chassés en grande partie par distillation et les esters lavés plusieurs fois à l'eau bouillante, jusqu'à disparition de toute acidité. Les esters éthyliques sont ensuite séchés sur chlorure de calcium, puis rectifiés sous vide. Ils distillent en totalité entre 185° et 187° sous une pression de 4 mm de mercure.

Polymérisation des esters éthyliques.

La polymérisation des esters éthyliques précédents a été réalisée dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux et chauffé dans un four électrique réglable. L'appareil contenant les esters est purgé d'air par un courant d'azote avant de commencer le chauffage, puis il est relié à un gazomètre gradué. Aux températures inférieures à 290°, on n'observe aucun dégagement gazeux notable, mais, à partir de cette température, il se produit une décomposition des esters éthyliques donnant naissance à un important dégagement gazeux, constitué presque exclusivement d'éthylène et d'une petite quantité d'anhydride carbonique. L'éthylène provient de la décomposition partielle des groupements $-CO_2-C_2H_5$ des esters éthyliques suivant la réaction :

$$R - CO_2 - C_2H_5 \longrightarrow R - CO_2H + C_2H_4$$

Dans une expérience portant sur 160 g d'esters éthyliques chauffés à 310°, le dégagement gazeux a été de 2.800 cm³ en 3 heures, et de 3.000 cm³ en 6 heures, ce qui correspond à la décomposition de plus de 20 0/0 des esters éthyliques traités.

Les produits résultant du traitement thermique des esters éthyliques des acides de l'huile de lin présentent une viscosité nettement supérieure à celle des esters initiaux, variable suivant la température et la durée du chauffage. Ils possèdent une acidité élevée par suite de la présence des fonctions acides formées au cours de la décomposition thermique partielle des esters. Pour les comparer utilement aux produits d'éthanolyse des standolies, il est donc nécessaire de leur faire subir une réestérification, réalisable suivant la technique habituelle par ébullition avec une solution alcoolique à 3 0/0 de ClH.

Propriétés des esters éthyliques polymérisés thermiquement.

Les esters éthyliques ayant subi l'action de la chaleur, en atmosphère inerte, présentent les mêmes caractères que les produits de l'éthanolyse des huiles de lin standolisées en atmosphère inerte. Ils peuvent être, comme ces derniers, séparés par distillation fractionnée sous pression réduite en une fraction distillable passant entre 190° et 225° sous 15 mm de mercure et un résidu liquide visqueux, brun, fortement fluorescent, indistillable. Chacune de ces deux fractions est comparable en tous points à la fraction correspondante obtenue par distillation sous pression réduite des esters résultant de l'éthanolyse des standolies d'huile de lin et qui ont été étudiés dans le mémoire précédent (1).

En particulier, les esters indistillables sont en quantité d'autant plus importante que le traitement thermique a été plus prolongé ou effectué à une température plus élevée. Leur masse moléculaire moyenne, déterminée par cryoscopie dans le benzène, est de 610, alors que la masse moléculaire des esters non traités thermiquement est seulement, en moyenne, de 308. Par contre, leur indice de saponification ($I_s = 180$) est très sensiblement le même ($I_s = 181$). L'indice d'iode ($I_i = 98$) est notablement plus faible que celui des esters non polymérisés ($I_i = 185$ à 190).

Par action du bromure d'éthylmagnésium, ils donnent des carbinols qui, déshydratés par distillation, conduisent à la formation d'hydrocarbures semblables à ceux obtenus à partir des standolies éthanolysées.

En résumé, le traitement thermique des esters éthyliques des acides de l'huile de lin fournit des dimères simples ou mixtes résultant de l'union des molécules de linoléate et de linolénate d'éthyle et des monomères inchangés constitués principalement, lorsque le traitement thermique a été suffisamment poussé, de stéarate d'éthyle et d'oléate d'éthyle.

Mécanisme de la polymérisation des esters des acides gras de l'huile de lin.

La comparaison des produits de polymérisation thermique des esters éthyliques des acides de l'huile de lin et des produits d'éthanolyse des standolies conduit à envisager un mécanisme de polymérisation analogue pour les esters éthyliques et les esters glycériques des acides gras de l'huile de lin. Les réactions successives ont été exposées dans le précédent mémoire (1). Elles peuvent se résumer comme suit :

a) La dimérisation porte uniquement sur les esters éthyliques des acides polyéniques (linoléate d'éthyle et linolénate d'éthyle);

b) Elle nécessite préalablement une isomérisation des systèmes de doubles liaisons les amenant en positions conjuguées;

c) La dimérisation s'effectue alors par le processus de la synthèse diénique; l'union de deux molécules s'effectuant par l'intermédiaire d'un cycle hexénique;

d) Éventuellement, une nouvelle isomérisation peut amener la transformation du cycle hexénique en cycle benzénique à la faveur d'une saturation des doubles liaisons voisines du cycle hexacarboné;

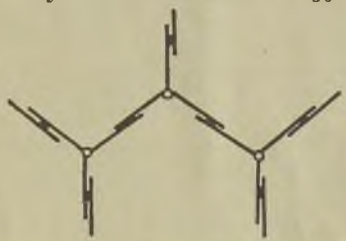
e) Le stéarate d'éthyle et l'oléate d'éthyle ne subissent aucune réaction de polymérisation sous l'influence du traitement thermique et subsistent dans le produit obtenu;

f) Le traitement thermique s'accompagne d'une décomposition des esters éthyliques avec formation d'éthylène et des acides correspondants.

Il est à remarquer que le traitement thermique des esters éthyliques et, d'une manière générale, de tous les esters des monoalcools ne peut conduire qu'à des molécules dimères. Avec les esters d'alcools bivalents, comme les esters du glycol, la polymérisation peut se poursuivre en donnant naissance à des macromoécules à structure linéaire.

Dimérisation des esters éthyliques

Polymérisation linéaire des esters du glycol



Polymérisation tridimensionnelle des triglycérides

Avec les esters d'alcools polyvalents, en particulier avec les esters du glycérol, la polymérisation conduit, comme nous l'avons indiqué précédemment (1), à des macromolécules à réseau tridimensionnel.

Des conclusions analogues ont été données d'ailleurs par Blom et par Bradley (4) en ce qui concerne l'autoxypolymérisation des esters des acides gras, c'est-à-dire le phénomène de séchage de ces esters. Les esters des acides polyéniques et des alcools polyvalents présentent seuls des qualités de siccativité convenables, alors que les esters des alcools monovalents, tout en absorbant de l'oxygène, ne donnent que des films de mauvaise qualité, demeurant poisseux (5). Seule, en effet, la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel, et par suite la mise en œuvre d'esters d'alcools polyvalents, en particulier de triglycérides, permet, d'une part, aux phénomènes de siccativité de se manifester et, d'autre part, d'obtenir des standolies de qualités convenables.

Il est vraisemblable que les propriétés remarquables des films obtenus par exposition à l'air des standolies en couches minces tiennent à ce que l'autoxypolymérisation porte, dans ce cas, sur un réseau macromoléculaire tridimensionnel en partie formé par la polymérisation thermique. Le produit d'oxydation final ne contient plus alors seulement des triglycérides dont les chaînes latérales sont unies par des hétérocycles dioxaniques ou dioxiniques, comme c'est le cas pour l'huile de lin crue oxydée, mais des triglycérides unis, à la fois, par des hétérocycles et des isocycles, plus résistants; ces derniers proviennent de la polymérisation thermique partielle réalisée préalablement au cours de la standolisation.

Ces recherches ont été effectuées grâce aux subventions du Comité d'Organisation des Peintures et Vernis et du Centre national de la Recherche scientifique.

(1) G. CHAMPETIER et J. PETIT, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **12**, 680; *C. R. Acad. Sc.*, séance du 23 mai 1945. — (2) J. PETIT, *C. R. Acad. Sc.*, séance du 4 juin 1945; voir pour plus de détails la thèse d'ingénieur-docteur de J. PETIT, *Recherches sur le traitement thermique de l'huile de lin et la standolisation*, Paris, 1945. — (3) TOYAMA et TSUCHYIA, *Bull. Inst. Ind. Research. Tokio*, 1928, **23**, 29.; MAZUME et NAGAO, *J. Soc. Chem. Ind., Japan*, 1928, **31**, 114 B; KINO, *J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1930, **33**, 153 B; *Scient. Papers Inst. Phys. Chem. Research Tokio*, 1933, **20**, 103; 1935, **26**, 91. — (4) A. V. BLOM, *Peint. Pigm. Vern.*, 1936, **13**, 156; BRADLEY, *Ind. Eng. Chem.*, 1937, **28**, 579; 1937, **29**, 440. — (5) W. TREIBS, *Ber. Chem. dtsch. Ges.*, 1942, **75**, 203, 331, 632, 925, 953, 1164, 1373; 1943, **76**, 670.

(Laboratoires de Recherches sur les Peintures et Vernis.
Institut de Chimie de Paris.)

N° 96. — L'or inhibiteur d'hydrogénation; par le Chanoine Léon PALFRAY (10.3.44).

Un fait curieux d'inhibition de l'hydrogénation catalytique sur nickel s'était présenté à nous que nous espérions étudier plus à fond. Les circonstances ne nous l'ayant pas permis, nous croyons utile de le faire connaître comme tel.

Ayant eu l'intention d'hydrogéner certains corps capables de perdre du chlore sous forme d'acide chlorhydrique et ne pouvant, à cause de cela même, les traiter ni dans un appareil en acier ordinaire, ni surtout dans un appareil en acier à base de chrome (aciers inoxydables) nous avions décidé de protéger la surface de l'autoclave en acier par un dépôt galvanique inattaquable. On commença par un dépôt préliminaire de cuivre, à propos duquel une première difficulté se présenta. Il fallut, en effet, enlever le fond du cylindre pour obtenir un dépôt régulier sur toute la surface interne et rapporter ensuite, au moyen d'un filetage, le fond, cuivré lui-même. Sur la couche de cuivre et avec les mêmes artifices, nous voulions faire déposer une couche de platine. La maison qui s'était chargée du travail nous objecta que le dépôt d'une couche d'or serait beaucoup plus réalisable à ses techniciens.

Ainsi fut fait. Mais les essais d'hydrogénation, dans les conditions ordinaires, avec le même nickel, et qui dans l'autoclave en acier s'étaient toujours poursuivis normalement, furent absolument négatifs.

Divers essais furent faits avec des corps dont le traitement nous était familier : cétones, coumarine, benzène, etc. Aucune trace d'hydrogénation ne se manifesta, même en élevant anormalement la température.

On pensa que peut-être le fer de la paroi pouvait jouer un rôle indispensable. On ajouta donc du fer sous diverses formes : fer en fils, en copeaux, en lamelle, fer réduit, etc. Rien n'y fit et malgré de multiples tentatives, le résultat fut constamment négatif.

En 1939 et 1940, il nous fut impossible de reprendre cette étude, et, depuis, nous avons dû nous résoudre à faire aléser l'autoclave pour enlever la couche d'or. Redevenu un autoclave à paroi d'acier ordinaire, l'appareil fonctionne maintenant, comme avant, d'une façon absolument normale.

Nous avons cru utile de signaler ce nouveau « méfait » de l'*or inhibiteur d'hydrogénation catalytique.*

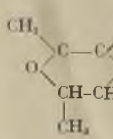
ERRATA

Mai-Juin 1943. Mémoire n° **38**, page 274. *Lire comme noms d'Auteurs :*

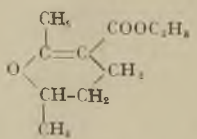
M. R. DOLIQUE, M. J. PERAHIA et Mlle Simone ROCA *au lieu :* **de M. R. DOLIQUE et Mlle Simone ROCA.**

Janvier, Février Mars 1945. P. V. de Lyon, page 22, ligne 3.

Au lieu de :



lire



Page 22, ligne 9, *Au lieu de :*

CH_3–$CH(OC_4H_3$–*n*$)$–$CH_2(OC_4H_9$–*n*$)$

Lire :

CH_3–$CH(OC_4H_9$–*n*$)$–CH_2–$CH_2(OC_4H_9$–*n*$)$

Page 115, ligne 28 (Mémoire Lichtenberger et Martin, n° **28**)

Au lieu de : Au (du chloro-aurate) : 0,22

lire : Au (du chloro-aurate) : 40,22.

SOMMAIRE DU N° 7-8-9 (suite)

... (Jean) et DUVAL (Clément). Sur l'isomérie de sels 678

NORMANT (M.). Recherches sur les coumaranes. I. Propriétés des dérivés α halogénométhylés 809

PAJEAU (Roger). L'effet Raman et l'influence de quelques catalyseurs dans la préparation du paratertiobutyltoluène et du tertiobutyroxylène symétrique. 627

PAUPRAY (Chanoine L.). L'or inhibiteur d'hydrogénation 692

PASCAL (Paul). Note sur la réductibilité de l'oxyde et de l'hydroxyde cuivriques 697

PETIT (G.). Relations entre l'oxydabilité et la structure en milieu acide 803

... (F.-J.) et BOURBEAU (L.). Sur la structure de l'antipyrine par ... spectre Raman pris sous différents états physiques 704

... (F.-J.) et BOURBEAU (L.). Contribution à l'étude de la liaison par pont d'hydrogène. Spectres Raman et structure des associations moléculaires de l'antipyrine 708

TIFFENEAU (M.). Action des dérivés organomagnésiens sur les α-chlorocyclanones. 715

TRICHÉ (Henri). Sur la constitution des liquides purs 610

VALENSI (Gabriel). Constitution et équilibre des bouillies sulfocalciques. I. Les conditions de formation en relation avec le système hyposulfite-sulfite 677

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

Administration et Fonctionnement.

Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (3 francs de timbres ou un coupon réponse international) et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société. s'adresser au SECRÉTAIRE GÉNÉRAL de la Société Chimique, M. R. DELABY, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (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). Série II. (1875-1888).	chaque série...	65 fr. 75 fr.
Série III. (1889-1898). Série IV. (1899-1906).	ensemble	200 240
Série IV. (1907-1916)		530 620
Série IV. (1917-1926)		470 550
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. RÉMOND Autorisation S 7-
Dépôt légal, 1944, 2e trimestre. N° d'ordre 94. MASSON et Cie, éditeurs, Paris