

DIGITHÈQUE

Université libre de Bruxelles

Citation APA :

Institut international de chimie Solvay (1931). *Rapports et discussions relatifs à la constitution et à la configuration des molécules organiques: quatrième Conseil de chimie tenu à Bruxelles du 9 au 14 avril 1931*. Paris: Gauthier-Villars.

Disponible à / Available at permalink :

https://dipot.ulb.ac.be/dspace/bitstream/2013/234844/3/DL2622422_000_f.pdf

(English version below)

Cette œuvre littéraire est soumise à la législation belge en matière de droit d'auteur.

Elle a été éditée par l'Université libre de Bruxelles et les Instituts Internationaux de Physique et de Chimie Solvay, et numérisée par les Bibliothèques de l'ULB.

Malgré tous leurs efforts, les Bibliothèques de l'ULB n'ont pu identifier le titulaire des droits sur l'œuvre ici reproduite. Dans l'hypothèse où le titulaire de droits sur celle-ci s'opposerait à sa mise en ligne, il est invité à prendre immédiatement contact avec la Direction des bibliothèques, à l'adresse bibdir@ulb.ac.be, de façon à régulariser la situation.

Les règles d'utilisation des copies numériques des œuvres sont visibles sur le site de DI-fusion <http://difusion.ulb.ac.be>

L'ensemble des documents numérisés par les Bibliothèques de l'ULB sont accessibles à partir du site de la Digithèque <http://digitheque.ulb.ac.be>

This work is protected by the Belgian legislation relating to authors' rights.

It has been edited by the Université libre de Bruxelles and the Solvay International Institutes of Physics and Chemistry, and has been digitized by the Libraries of ULB.

Despite all their efforts, the ULB Libraries have not been able to identify the owner of the rights in the work reproduced herein. In the event that the rights holder over this work objects to its posting online, he/she is invited to immediately contact the Director of the Libraries at bibdir@ulb.ac.be, in order to settle the situation.

The general terms of use of the present digital copies are visible on DI-fusion website: <http://difusion.ulb.ac.be>

All the documents digitized by the ULB Libraries are accessible from the website of the Digithèque <http://digitheque.ulb.ac.be>

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

QUATRIÈME CONSEIL DE CHIMIE
TENU A BRUXELLES DU 9 AU 14 AVRIL 1931

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

RELATIFS A LA

CONSTITUTION ET A LA CONFIGURATION
DES MOLÉCULES ORGANIQUES

Publiés par MM. les Secrétaires du Conseil
sous les auspices de la Commission scientifique de l'Institut.



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Quai des Grands-Augustins, 55

—
1931

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

QUATRIÈME CONSEIL DE CHIMIE
TENU A BRUXELLES DU 9 AU 14 AVRIL 1931

RAPPORTS ET DISCUSSIONS

RELATIFS A LA

CONSTITUTION ET A LA CONFIGURATION
DES MOLÉCULES ORGANIQUES

Publiés par MM. les Secrétaires du Conseil
sous les auspices de la Commission scientifique de l'Institut.



PARIS

GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Quai des Grands-Augustins, 55

—
1931

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.

QUATRIÈME CONSEIL DE CHIMIE SOLVAY

9-14 AVRIL 1931.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET C^{ie},
90955 Quai des Grands-Augustins, 55.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY

STATUTS

ARTICLE PREMIER. — Il a été fondé, à Bruxelles, à l'initiative de M. Ernest SOLVAY et pour une période de trente années, à partir du 1^{er} mai 1912, un *Institut international de Chimie*.

La durée en avait été prorogée jusqu'en 1949. Après le décès de M. Ernest Solvay, survenu le 26 mai 1922, M^{me} Ernest Solvay et ses Enfants ont désiré assurer l'avenir de l'Institut pour un temps plus long que celui qui avait été prévu. Dans ce but, une convention a été conclue entre les prénommés et l'Université de Bruxelles; en vertu de cette convention l'avoir actuel de l'Institut est remis à l'Université en même temps que la somme nécessaire pour qu'à l'échéance prévue de 1949 le capital d'un million primitivement consacré par M. Ernest Solvay à l'Institut international de Chimie se trouve reconstitué.

L'Université assumera la gestion de cette somme en se conformant à toutes les dispositions des présents Statuts.

ART. 2. — Le but de l'Institut est d'encourager des recherches qui soient de nature à étendre et surtout à approfondir la connaissance des phénomènes naturels à laquelle M. Solvay n'a cessé de s'intéresser.

L'Institut a principalement en vue le progrès de la Chimie, sans exclure cependant les problèmes appartenant à d'autres branches des sciences naturelles, pour autant, bien entendu, que ces problèmes se rattachent à la Chimie.

ART. 3. — L'Institut international de Chimie a son siège à

Bruxelles, au Parc Léopold, où une portion des bâtiments de l'Institut Solvay (Physiologie) lui est réservée.

Si ces bâtiments venaient à être désaffectés, l'Université aurait à mettre à la disposition de l'Institut, notamment pour la tenue des *Conseils de Chimie*, des locaux équivalents.

ART. 4. — L'Institut est régi par une *Commission administrative* comprenant cinq membres, belges de préférence, et par un *Comité scientifique* international comprenant neuf membres ordinaires auxquels peut être ajouté un membre extraordinaire ayant les mêmes droits qu'un membre ordinaire.

ART. 5. — Les cinq membres de la Commission administrative sont :

1^o Deux membres appartenant à la famille de M. Ernest Solvay ou désignés par elle;

2^o Un membre désigné par S. M. le Roi des Belges;

3^o Deux membres désignés par le Conseil d'administration de l'Université libre de Bruxelles.

ART. 6. — Le *Comité scientifique* élit son président. Le renouvellement du Comité se fera par le remplacement de deux membres tous les trois ans; les deux membres seront désignés par le sort.

Toutefois, le mandat de président de Sir William J. Pope n'expirera que le 30 juin 1930, mais à partir du 30 juin 1925 jusqu'au jour où Sir William Pope quittera la présidence, il sera membre extraordinaire du Comité. Quatre membres, à désigner par le sort, sortiront du Comité le 30 juin 1925 et les autres membres le 30 juin 1930.

ART. 7. — Le mandat d'un membre ordinaire qui entrerait dans le Comité à une époque intermédiaire entre celles indiquées à l'article précédent expire le jour où son prédécesseur aurait cessé d'être membre ordinaire.

Cependant si, en vertu de cette disposition, la durée d'un mandat était de moins de deux ans, ce mandat sera prolongé pour dix ans.

ART. 8. — Le mandat du président se continue pendant cinq ans après le jour où il cesse d'être membre ordinaire. A partir de ce

jour jusqu'au moment où il quitte la présidence, il devient membre extraordinaire du Comité.

ART. 9. — Chaque fois que des vacances se produiront dans le Comité, soit par expiration de mandat, soit pour toute autre cause, le Comité désignera deux candidats pour chaque place vacante.

La nomination des nouveaux membres du Comité est faite ensuite par la Commission administrative, qui est tenue de limiter son choix aux candidats désignés par le Comité scientifique.

Un membre sortant du Comité ne peut être réélu immédiatement.

ART. 10. — Le Fondateur a manifesté le désir qu'avant tout l'Institut fasse preuve dans tous ses actes d'une parfaite impartialité; qu'il encourage les recherches entreprises dans un véritable esprit scientifique, et d'autant plus que, à valeur égale, ces recherches auront un caractère plus objectif. Il lui a semblé désirable que cette tendance se reflétât dans la composition du *Comité scientifique*. Par conséquent, s'il y avait des savants qui, sans occuper une haute position officielle, pourraient être considérés en raison de leur talent comme de dignes représentants de la Science, ils ne devront pas être oubliés par ceux qui désigneront les candidats aux places vacantes.

ART. 11. — Le *Comité scientifique* se réunit sur convocation du président, de préférence, de manière que les réunions se rattachent à celles des *Conseils de Chimie* dont il est question à l'article 13.

Le Comité devra être convoqué lorsque trois membres en feront la demande.

Les réunions se tiennent à Bruxelles.

ART. 12. — A des époques déterminées par le Comité scientifique, de concert avec la Commission administrative, se réunira à Bruxelles un *Conseil de Chimie* analogue à celui qui a été convoqué par M. Ernest Solvay en avril 1922, dans le but d'examiner d'importants problèmes de Chimie.

Le nombre total de participants aux *Conseils de Chimie* ne pourra dépasser vingt-cinq.

Le texte des Comptes rendus des travaux des Conseils de Chimie, arrêté par le Président et les Secrétaires du Conseil, sera publié en langue française par les soins de la Commission administrative.

ART. 13. — Le Comité scientifique choisit les sujets dont le *Conseil de Chimie* devra s'occuper; il propose à la Commission administrative les noms des personnalités qui le composeront. Ces savants sont invités par la Commission administrative qui organisera la partie matérielle de la réunion.

Le Président et les Secrétaires du *Conseil de Chimie* sont désignés par le Comité scientifique.

Le Président du *Conseil de Chimie* adresse à quelques-uns de ses membres la demande de préparer les rapports qui serviront de base aux discussions.

ART. 14. — Le revenu annuel de l'Institut sera affecté par les soins de la Commission administrative :

1^o En ordre principal à l'organisation des *Conseils de Chimie* mentionnés à l'article 13;

2^o A des *Subsides* attribués à des savants belges en vue d'encourager les recherches de Chimie pure et appliquée et la production de travaux originaux;

3^o A des *Bourses d'études* à conférer à des jeunes gens belges ayant donné la preuve de leurs aptitudes et de leur désir de se vouer à l'étude de la Chimie;

4^o A des *Subsides extraordinaires*, dont le montant et la destination seront fixés par le Comité scientifique et qui seront attribués à des savants belges ou étrangers pour des travaux présentant une importance et un intérêt exceptionnels;

5^o Aux frais généraux de l'Institut.

ART. 15. — Les *Subsides* et *Bourses d'études* prévus aux paragraphes 2^o et 3^o de l'article précédent sont accordés par la Commission administrative qui pourra faire appel, pour se guider dans le choix qu'elle devra faire des titulaires, soit à l'opinion de savants belges, soit à l'avis de ceux des membres du Comité scientifique qu'elle jugera le mieux à même de la renseigner sur le mérite des candidats.

Les *Subsides extraordinaires* prévus par le paragraphe 4^o seront accordés par la Commission administrative sur la proposition du Comité scientifique, aux indications duquel elle sera tenue de se conformer pour autant que l'état des finances le permette. Une réserve spéciale sera créée à cet effet.

ART. 16. — Les savants auxquels un subside aura été accordé seront tenus d'en faire mention dans la publication des résultats de leurs recherches.

Le titulaire d'une bourse sera tenu de remettre à la Commission administrative un rapport annuel sur ses travaux.

ART. 17. — Les frais généraux comprennent entre autres : les menues dépenses de chauffage, d'entretien des locaux et de garde des objets appartenant à l'Institut; les frais du secrétariat administratif et les frais de bureau du secrétaire du Comité scientifique; les frais d'impression, pour la publication des Comptes rendus et éventuellement pour la publication de recherches qui auraient été favorisées par l'Institut. Ils comprennent encore les dépenses, notamment les frais de voyage et de séjour, occasionnées par les réunions à Bruxelles du Comité scientifique, par celles des Conseils de Chimie et par les conférences que des savants pourront éventuellement être priés de venir faire à Bruxelles.

ART. 18. — La Commission administrative prendra les mesures nécessaires pour assurer le fonctionnement de l'Institut au delà de la date précédemment prévue de 1949.

En cas de liquidation, celle-ci devra se terminer dans un délai de trois années au plus par le transfert à l'Université de Bruxelles de tout ce qui se trouverait encore dans la possession de l'Institut, et par la dissolution du Comité scientifique et de la Commission administrative.

Si pendant la période de liquidation il venait à se produire des vacances dans le Comité scientifique ou dans la Commission administrative, il ne serait pas pourvu au remplacement des membres démissionnaires ou décédés.

ART. 19. — Toute modification aux présents Statuts fera l'objet d'une délibération en commun du Comité scientifique et de la Commission administrative.

ART. 20. — Dans le cas où les dispositions de ces Statuts donneraient lieu à des difficultés d'interprétation qu'on ne pourrait résoudre d'une autre manière, la Commission administrative priera S. M. le Roi des Belges d'indiquer la décision à prendre.

Ainsi arrêté le 4 juin 1923 par les Comités ci-dessous.

Le Comité scientifique :

Sir WILLIAM POPE, professeur à l'Université de Cambridge,
Président;

M. O. DONY-HÉNAULT, professeur à l'Université de Bruxelles,
Secrétaire;

M. A. JOB, professeur au Conservatoire des Arts et Métiers
à Paris;

M. JEAN PERRIN, membre de l'Institut, professeur à la Faculté
des sciences à Paris;

M. E. BRINER, professeur à la Faculté des sciences à Genève;

M. F. SWARTS, professeur à l'Université de Gand;

M. F. M. JAEGER, professeur à l'Université de Groningue;

M. JACQUES DUCLAUX, chef de laboratoire à l'Institut Pasteur
à Paris.

La Commission administrative :

M. PAUL HÉGER, professeur honoraire à l'Université de
Bruxelles;

M. ARMAND SOLVAY;

M. GEORGE CHAVANNE, professeur à l'Université de Bruxelles;

M. CHARLES LEFÉBURE, ingénieur, Secrétaire.

INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY.

Comité scientifique international :

SIR WILLIAM J. POPE, Président;

MM. M. BODENSTEIN, E. BRINER, M. DELÉPINE, J. DUCLAUX,
F.-M. JAEGER, J. PERRIN, F. SWARTS, H. WUYTS, Secrétaire.

Commission administrative :

MM. J. BORDET, Ernest-J. SOLVAY, F. HÉGER, G. CHAVANNE,
Charles LEFÉBURE, Secrétaire.

QUATRIÈME CONSEIL DE CHIMIE

BRUXELLES, 9-14 AVRIL 1931.

Participants.

Les Membres du Comité scientifique;

Les Membres invités :

M. le professeur H. E. ARMSTRONG, de Londres;

M. H. F. BACKER, professeur à l'Université de Groningue;

M. J. BÆSEKEN, professeur à la Technische Hoogeschool,
Delft;

M. G. BRUNI, professeur au Reale Politecnico, Milan;

M. Br. HOLMBERG, professeur à la Kungl. Tekniska Hogskolan,
Stockholm;

M. C. K. INGOLD, professeur à University College, Université de Londres;

M. R. KUHN, professeur au Kaiser Wilhelm Institut, Heidelberg;

M. T. M. LOWRY, professeur à l'Université de Cambridge;

M. W. H. MILLS, de l'Université de Cambridge;

M^{me} P. RAMART, professeur à la Faculté des sciences de Paris;

M. R. ROBINSON, professeur à l'Université d'Oxford;

M. L. RUZICKA, professeur à l'Eidgen Technische Hochschule, Zurich;

M. H. STAUDINGER, professeur à l'Université de Fribourg (Bade);

M. W. SCHLENK, professeur à l'Université de Berlin;

M. Alf. STOCK, professeur à la Technische Hochschule à Karlsruhe;

M. Sam. SUGDEN, professeur à Birkbeck College, Université de Londres;

M. J. TIMMERMANS, professeur à l'Université de Bruxelles, Secrétaire adjoint;

M. G. VAVON, professeur à la Faculté des sciences de Nancy;

M. G. CHAVANNE, professeur à l'Université de Bruxelles, membre de la Commission administrative;

M. O. DONY-HÉNAULT, professeur à l'Université de Bruxelles, ancien Secrétaire du Comité scientifique;

M. A. PINKUS, professeur à l'Université de Bruxelles, Secrétaire adjoint.

Membres auditeurs :

M. Ed. HERZEN, ancien collaborateur de M. Ernest SOLVAY;

M. FLAMACHE, directeur des Laboratoires SOLVAY et C^{ie}, à Bruxelles;

M. J. BIGWOOD, professeur à l'Université (Laboratoire de Biochimie de l'Institut Solvay).

Comité de Rédaction :

MM. H. WUYTS, J. TIMMERMANS, A. PINKUS, M^{lle} L. DE BROUCKÈRE, MM. R. DESCAMPS, A. JULIARD, M^{lle} A. LACOURT.

ALLOCUTION DE SIR WILLIAM POPE, *Président*.

MADAME, MESSIEURS, MES CHERS COLLÈGUES,

A l'occasion de l'ouverture du quatrième Conseil de Chimie Solvay, j'ai le devoir de vous signaler plusieurs changements survenus dans la composition de nos Comités permanents. C'est, malheureusement, un devoir attristant, parce qu'en plusieurs cas ces changements ont été provoqués par la disparition de personnalités qui avaient bien mérité notre estime et notre affection.

Tous ceux qui ont eu l'honneur d'assister au premier de ces Conseils, il y a dix ans à présent, gardent un souvenir inoubliable de M. Ernest Solvay, le Nestor de la Chimie industrielle et le créateur de cet Institut de Chimie, lequel a bien voulu assister à notre première réunion. Après la mort de son père, M. Armand Solvay a pris sa place comme membre de la Commission administrative de l'Institut; M. Armand Solvay a toujours fait preuve du plus grand intérêt pour cette œuvre créée par son père. Nous déplorons aujourd'hui la perte de ce fils, digne émule de son père; le souvenir de ces deux hommes qui ont si bien honoré la science restera vivace au cœur de tous ceux qui les ont connus. Grâce aux dispositions prises par la famille Solvay, cet Institut de Chimie sera perpétué comme un monument permanent consacré à la mémoire de son fondateur. C'est M. Ernest-J. Solvay qui représente aujourd'hui la famille Solvay au sein de la Commission administrative et nous sommes convaincus qu'il portera toujours autant d'intérêt que ses ascendants au développement de l'Institut. J'ai encore le plaisir de constater qu'une autre personnalité portant un nom très honoré figure dans la Commission administrative; M. le Dr Fernand Heger a accepté d'y prendre la place occupée autrefois par son père, feu M. le Dr Paul Heger, cette personnalité distinguée, cet homme de bien, dont les anciens membres du Conseil conservent toujours un souvenir vivant et précieux.

Notre Comité scientifique a subi quelques changements. M. Marcel Delépine a bien voulu y entrer en remplacement de

M. Job, dont la mort prématurée a si cruellement frappé ses amis — il s'était fait des amis de tous ceux qui le connaissaient — et dont la disparition a laissé un vide dans la science chimique. Le Comité scientifique a été complété en invitant M. Max Bodenstein à y siéger et comme c'est la première fois que nous avons l'honneur de saluer des collègues allemands à notre Conseil, je vous prie de me permettre de leur adresser quelques paroles en particulier. Je voudrais leur exprimer la satisfaction que nous cause l'élargissement de notre groupe par la présence de collègues des plus distingués et la conviction qu'ils prendront une part importante à nos discussions et aideront au succès de ce Conseil. Je suis convaincu, d'autre part, qu'ils conserveront un souvenir agréable de cette réunion.

Je propose de discuter les rapports dans l'ordre suivant :

- 1^o Stéréochimie des composés cycliques (M. Mills);
- 2^o Les spiranes (M. Bøeseken);
- 3^o La structure des composés à poids moléculaire élevé (M. Staudinger);
- 4^o Quelques propriétés physiques des molécules organiques en relation avec leur constitution et leur configuration (M. Timmermans);
- 5^o Relations entre le spectre d'absorption et la structure des molécules organiques (M^{me} Ramart-Lucas);
- 6^o Les parachors (M. Sugden);
- 7^o La stabilité des configurations spatiales et l'inversion de Walden (M. R. Kuhn);
- 8^o Les distances de réaction et l'inversion de Walden (M. Holmberg);
- 9^o Quelques aspects d'une théorie électrochimique des réactions organiques (M. Robinson);
- 10^o Les radicaux libres (M. Schlenk).

Comme il a été fait dans les précédents Conseils, MM. les Rapporteurs voudront bien nous exposer les points essentiels de leur Rapport, avant que la discussion sur chacun d'eux ne soit ouverte.

QUATRIÈME CONSEIL DE CHIMIE

CONFIGURATION DES MOLÉCULES ORGANIQUES

STÉRÉOCHIMIE DES COMPOSÉS CYCLIQUES

PAR M. W. H. MILLS

HYDROCARBURES ALICYCLIQUES.

Pour traiter de la stéréochimie des systèmes cycliques, il est naturel de considérer d'abord les hydrocarbures alicycliques simples. Chez eux, aucun facteur de complication; les effets de la structure cyclique y sont les plus apparents, et l'on peut admettre que pour chaque membre de la série des polyméthylènes, l'angle des valences du groupement méthylène a une valeur définie : 60° chez le *cyclopropane*, 90° chez le *cyclobutane*, 108° chez le *cyclopentane*.

Angle des valences du méthylène. — Pour l'étude des hydrocarbures alicycliques, il faut obligatoirement connaître la valeur normale de cet angle, c'est-à-dire la valeur de l'angle formé par les droites joignant le noyau de l'atome de carbone d'un groupe méthylène à ceux des atomes de carbone des groupes méthylène adjacents quand il n'y a pas de tension intraannulaire.

Dans la forme simple sous laquelle Baeyer (*Ber.*, 18, 1885, p. 2278) a présenté la théorie des tensions, cet angle a été pris égal à celui des axes du tétraèdre régulier, $109^{\circ}28'$.

Cependant, dans son exposé original de la théorie du carbone tétraédrique, Van't Hoff laisse clairement paraître que pour lui les directions des valences de l'atome de carbone coïncident avec les axes d'un tétraèdre *régulier* dans les cas seulement où l'atome de carbone est uni à quatre atomes ou groupes identiques : cas du méthane, du tétrachlorure de carbone, du tétraméthylméthane. S'il est uni à des atomes ou groupes différents, cette disposition régulière des valences est altérée, et l'atome de carbone doit être représenté par un tétraèdre irrégulier défini par la nature de ces atomes ou groupes.

Il est probable que cette manière de voir a été très généralement acceptée par les chimistes, mais à ce jour, c'est encore un problème d'une difficulté presque insurmontable que de déterminer dans chaque cas le degré exact de déflexion des valences par rapport à leur arrangement tétraédrique régulier.

Preuve de la déflexion des valences fournie par la diffraction intramoléculaire des rayons X. — Cependant, les belles expériences de Debye sur la diffraction des rayons X à l'intérieur des molécules ont fourni une solution approchée de ce problème dans le cas des produits de substitution chlorés du méthane. Debye a montré que, des observations faites sur la diffraction des rayons X par la vapeur de ces composés, on peut déduire la distance qui sépare les atomes de chlore dans la molécule, encore que la mesure précise de la distance entre les centres de ces atomes soit difficile, la diffraction étant due aux électrons distribués dans le volume des atomes.

Les distances ainsi déterminées entre les atomes de chlore, dans les molécules des dérivés chlorés du méthane, sont en unités Angström :

Dans le tétrachlorure de carbone	2,99
Dans le chloroforme	3,11
Dans le chlorure de méthylène	3,23

En admettant que les distances des atomes de chlore à l'atome de carbone soient dans le chlorure de méthylène et le chloroforme ce qu'elles sont dans le tétrachlorure de carbone, on déduit de ces

mesures pour l'angle intervalentiel



la valeur 116° dans le chloroforme et 124° dans le chlorure de méthylène.

Ces résultats apportent donc une preuve expérimentale nette que les valences de l'atome de carbone sont susceptibles de déviations très considérables par rapport à leur arrangement tétraédrique régulier.

Les moments électriques dipolaires considérables de la molécule de ces composés (chloroforme $\mu = 1,0$, chlorure de méthylène $\mu = 1,6$ unités électrostatiques) indiquent que chez eux les atomes de chlore portent des charges électriques considérables et doivent exercer l'un sur l'autre une répulsion puissante. Des déplacements des valences de la grandeur de ceux observés chez les chlorométhanes doivent donc probablement être considérés comme assez exceptionnels et ceux que l'on peut concevoir chez les hydrocarbures saturés doivent être beaucoup plus faibles, le moment dipolaire associé à la liaison C — H étant beaucoup plus petit que celui associé à la liaison C — Cl (C — Cl $1,5 \times 10^{-18}$; C — H au plus $0,4 \times 10^{-18}$ u. e. s.).

Preuve apportée par la structure cristalline des hydrocarbures à longue chaîne. — On serait tenté de croire que l'étude aux rayons X



de composés cristallisés à longue chaîne appartenant à des séries aliphatiques, paraffines normales ou acides gras par exemple, peut permettre la détermination de l'angle intervalentiel du méthylène, ou tout au moins de la valeur qu'il a dans l'état cristallin.

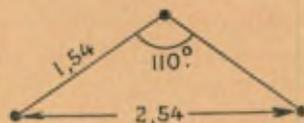
Le travail de Müller sur l'hydrocarbure paraffinique normal $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$

(*Proc. Roy. Soc.*, 120 A, 1928, p. 437) montre cependant que l'on rencontre de sérieuses difficultés dans de telles déterminations. Les observations de Müller indiquent que chaque molécule d'hydrocarbure est disposée dans le cristal de telle manière que les centres de diffraction successifs forment une ligne brisée régulière, et cet auteur déduit de ses mesures pour la distance s entre deux centres de diffraction successifs, placés du même côté de la ligne brisée, la valeur $2,54 \text{ \AA}$.

La largeur de la ligne brisée, w , fut difficile à mesurer d'une manière précise; sa valeur est comprise entre $1,62$ et $1,23 \text{ \AA}$. La limite inférieure donne déjà pour l'angle θ une valeur de 92° . Celle-ci, naturellement, est une valeur hautement improbable de l'angle intervalentiel du méthylène et la raison en est évidente, comme le souligne Müller : la diffraction par chacun des centres est due non seulement aux électrons de l'atome de carbone, mais à tous ceux du groupe CH_2 et la position du centre de diffraction de ce groupe ne coïncide pas avec le noyau de l'atome de carbone, mais se trouve en dehors de celui-ci.

Cette méthode d'investigation ne peut donc, dans l'état actuel, conduire à situer les noyaux des atomes de carbone dans ces hydrocarbures, et ne peut donc permettre la détermination directe de l'angle intervalentiel.

Nous pouvons toutefois faire l'hypothèse, sans doute pas improbable, mais qu'il est impossible de légitimer de manière parfaite, que la distance entre les centres des atomes de carbone dans l'hydrocarbure $\text{C}_{29}\text{H}_{60}$ est la même que dans le diamant,



savoir $1,54 \text{ \AA}$. Combinant cette valeur avec celle de l'intervalle s donnée par Müller ($2,54 \text{ \AA}$), on obtient pour l'angle intervalentiel la valeur 110° . Une telle valeur, un peu supérieure à $109^\circ,5$, est de l'ordre de grandeur attendu.

Preuve tirée de la connaissance des chaleurs de combustion. —

Une autre méthode qui peut donner des renseignements sur la grandeur de l'angle intervalentiel du méthylène consiste à étudier les chaleurs de combustion des hydrocarbures alicycliques simples.

Depuis longtemps déjà, on a reconnu que l'existence d'une tension dans un composé cyclique doit affecter sa chaleur de combustion (STOHMANN et KLEBER, *J. Prakt. Chem.*, 2^e série, 45, 1892, p. 475); la question a été clairement discutée par W. Hüchel (*Ber.*, 53, 1920, p. 1277). On peut se représenter les choses comme suit :

Chez les hydrocarbures alicycliques dans lesquels l'angle intervalentiel cyclique a une valeur inférieure à la valeur normale de l'angle intervalentiel du groupe méthylène : *cyclopropane*, *cyclobutane*, *cyclopentane* et leurs dérivés (ou la plupart d'entre eux-ci), les valences doivent être déviées et les molécules doivent, de ce fait, posséder une énergie potentielle; celle-ci apparaîtra sous forme de chaleur quand on brûlera ces composés.

Dès lors que les molécules peuvent vibrer, il est clair que la déflexion des valences fait apparaître une force de rappel croissant de manière continue avec la déflexion.

Si nous supposons maintenant que la force de rappel est à peu près proportionnelle à la déflexion, l'énergie potentielle correspondante sera de même proportionnelle au carré de l'angle de déflexion.

Pour illustrer ces considérations et les rendre plus claires, assignons une valeur provisoire à l'angle intervalentiel sans tension du groupe méthylène; soit 112° cette valeur.

Les cycles des hydrocarbures alicycliques seraient alors plans et tendus jusqu'au *cyclopentane*, gauches et sans tension à partir du *cyclohexane* et l'on aurait les valeurs suivantes des angles de déflexion (δ) chez les quatre premiers hydrocarbures alicycliques simples :

Hydrocarbures.	δ .	δ^2 .	Cal.
<i>Cyclopropane</i>	$112^{\circ} - 60^{\circ} = 52^{\circ}$	2704	8,3
<i>Cyclobutane</i>	$112^{\circ} - 90^{\circ} = 22^{\circ}$	484	1,5
<i>Cyclopentane</i>	$112^{\circ} - 108^{\circ} = 4^{\circ}$	16	0,05
<i>Cyclohexane</i>	0	0	0

Élevant au carré ces valeurs des déflexions, nous aurions des

nombres à peu près proportionnels aux énergies potentielles correspondantes, et choisissant pour les raisons données plus loin $8^{\text{cal}},3$ pour l'énergie potentielle correspondant au *cyclopropane*, nous obtenons pour celles des autres hydrocarbures les valeurs données dans la dernière colonne de la table précédente.

Les chaleurs de combustion de ces hydrocarbures ne sont pas à ce jour connues avec une précision suffisante pour permettre une comparaison rigoureuse. Les valeurs obtenues par Thomsen (*Z. phys. Chem.*, 52, 1905, p. 343) et Berthelot et Matignon (*Bull. Soc. Chim.*, 3^e série, 11, 1894, p. 739) pour le *cyclopropane* diffèrent de plus de 8 calories et la chaleur de combustion du *cyclobutane* ne semble pas avoir été encore déterminée. Même pour le *cyclohexane*, qui est de loin le plus soigneusement étudié de ces composés, les valeurs obtenues par certains chercheurs présentent des divergences atteignant 0,5 pour 100 de la chaleur de combustion.

Les valeurs employées dans la table suivante sont basées sur des données tirées de la monographie de Kharasch (*Bureau of Standards, Journal of Research*, 2, 1929, p. 359). Celles-ci exprimées en kg/cal_{16} se rapportent à la combustion à pression constante du composé liquide; elles ont été augmentées des chaleurs moléculaires d'évaporation à 15° (estimées), la comparaison devant être naturellement faite sur les substances prises à l'état gazeux. La chaleur latente d'évaporation au point d'ébullition a été calculée à l'aide de la règle de Trouton et celle à 15° fut obtenue à partir de là, en ajoutant $0^{\text{cal}},013$ pour chaque degré d'excédent de la température d'ébullition par rapport à 15° . Il a semblé préférable de prendre autant que possible les valeurs obtenues par un même expérimentateur. Nous avons employé pour le *cyclohexane*, le *cyclopentane* et le *cyclobutane* les valeurs de Zubow recalculées par Swietoslawski (*Journ. Amér. C. S.*, 42, 1920, p. 1092), la valeur relative au dernier ayant été calculée à partir de celle du méthyl*cyclobutane* en supposant qu'il y a la même différence entre les chaleurs de combustion de ces deux hydrocarbures qu'entre celles du méthyl*cyclopentane* et du *cyclopentane*. Pour le *cyclopropane* on a employé la valeur de Thomsen.

Hydrocarbures.	Chaleur de combustion.	Par CH ₂ .	Excès sur le <i>cyclohexane</i> .	Calculé (voir Table précédente).
<i>Cyclopropane</i>	496,8	165,6	8,3	(8,3)
<i>Cyclobutane</i>	635,1	158,8	1,4	1,5
<i>Cyclopentane</i>	789,8	158,0	0,6	0,05
<i>Cyclohexane</i>	943,5	157,4	0	0

D'après ces valeurs, la chaleur de combustion par CH₂ du *cyclopropane* dépasse celle du *cyclohexane* de 8^{ca}1,3. Ce nombre a servi de base au calcul des valeurs données dans les tables précédentes.

Les grandeurs relatives de ces excès pour le *cyclopropane* et le *cyclobutane* sont bien d'accord avec ce que l'on pouvait attendre d'après les considérations exposées précédemment; bien entendu la valeur adoptée pour le *cyclobutane* ne peut pas être regardée comme très certaine. La différence entre les valeurs relatives au *cyclopentane* et au *cyclohexane* est trop grande; mais il faut observer que cette différence est inférieure à 0,4 pour 100 des grandeurs comparées; le désaccord peut être dû en partie à des erreurs expérimentales.

Il est hautement désirable que les chaleurs de combustion de cette série de composés soient à nouveau déterminées avec toute la précision que l'on peut obtenir dans l'emploi des méthodes modernes, car si ces mesures pouvaient être faites avec la précision nécessaire, elles rendraient possible la connaissance d'une limite supérieure de l'angle intervalentiel normal du groupe méthylène.

Il s'agit bien en effet d'une limite supérieure, si l'on tient compte de la possibilité d'existence de quelque source d'énergie potentielle autre que celle due à la déflexion des valences du méthylène.

Dans son travail sur l'hydrocarbure C₂₉H₆₀, Müller (*loc. cit.*) a trouvé que la distance minimum entre deux centres de diffraction appartenant à deux molécules voisines était d'environ 3,75 Å. La faible différence de densité que présentent les hydrocarbures élevés à l'état solide et à l'état liquide indique que cette limite inférieure de l'écart entre deux chaînes méthyléniques se conserve toujours dans ces composés; il est donc probable que des forces considérables s'opposeraient à un rapprochement plus marqué des molécules.

Si maintenant nous admettons que la distance entre les centres de deux atomes de carbone contigus dans le *cyclopentane* est $1,54 \text{ \AA}$, cela fait pour la largeur du cycle $2,36 \text{ \AA}$. Il faut ajouter à cette distance d'après Müller (*loc. cit.*, p. 457) $0,5 \text{ \AA}$ pour tenir compte de la différence de position entre les centres de diffraction et les noyaux des atomes de carbone. Cela fait $2,86 \text{ \AA}$ pour l'écart de deux centres de diffraction non contigus. Cette distance est bien inférieure à l'écart minimum de deux chaînes méthyléniques.

Il est donc possible que ces hydrocarbures cycliques possèdent une énergie potentielle ayant pour origine une répulsion entre les côtés opposés du cycle, mais il est à ce jour tout à fait impossible de dire jusqu'à quel point cette énergie est comparable à celle due à la déflexion des valences méthyléniques et comment elle doit varier d'un hydrocarbure à l'autre.

Le comportement chimique des hydrocarbures alicycliques, c'est un fait bien connu, est en bon accord avec les exigences de la théorie des tensions. Ainsi, le *cyclopropane* (quoique, à l'inverse de l'éthylène, stable vis-à-vis de l'iode) réagit à froid sur le brome pour donner du bromure de triméthylène, tandis que le *cyclobutane* dans les mêmes conditions d'expérience n'est pas modifié.

Le *cyclobutane* cependant est converti en *n*-butane par hydrogénation en présence de nickel à 200° (WILLSTÄTTER et BRUCE, *Ber.*, 40, 1907, p. 3989), alors que les cycles du *cyclopentane* et du *cyclohexane* ne peuvent être ouverts par ce procédé. La tension dans la chaîne pentagonale est trop faible pour se manifester par des différences de réactivité de cet ordre du *cyclopentane* et du *cyclohexane*.

Cette revue de différents faits ne laisse aucun doute sur l'existence d'une grande tension intraannulaire dans les cycles du *cyclopropane* et du *cyclobutane* et indique l'existence probable d'une tension analogue, mais beaucoup plus faible dans le cycle du *cyclopentane*.

En raison de cette tension, les atomes de carbone dans chacun de ces systèmes cycliques se trouvent, dans leur position d'équilibre, situés dans un même plan (pour le *cyclopropane*, bien évidemment, aucun autre arrangement n'est possible). Il faut

observer cependant que si les configurations d'équilibre étaient telles que les atomes d'hydrogène soient disposés symétriquement par rapport au plan contenant les atomes de carbone, ces atomes d'hydrogène seraient à la distance la plus petite possible l'un de l'autre. Si, comme on peut le supposer, les atomes d'hydrogène des groupes méthylène exercent une force répulsive appréciable l'un sur l'autre à ces distances, un tel arrangement n'est pas probable. Il est donc possible que la configuration d'équilibre de ces hydrocarbures soit telle que les groupes méthylène se disposent de manière à accroître la distance entre les atomes d'hydrogène de groupes adjacents.

On peut s'expliquer pourquoi la chaleur de combustion par groupe CH_2 chez le cyclohexane est de $0^{\text{cal}},7$ supérieure à ce qu'elle est chez le cycloheptane ($156^{\text{cal}},7$) si l'on songe que de telles répulsions interatomiques entraînent l'existence d'une énergie potentielle dans les molécules des hydrocarbures cycliques.

S'il n'y a pas de tension dans la chaîne du cycloheptane, la chaleur de combustion par groupe méthylène dans cet hydrocarbure doit être la même que celle que l'on déduit des chaleurs de combustion des paraffines homologues. Les différences successives de celles-ci présentent une variation marquée, mais une valeur moyenne pour les composés de poids moléculaires voisins de ceux que l'on considère ici peut être obtenue à partir des chaleurs de combustion du propane ($526^{\text{cal}},3$) et du *n*-décane ($1626^{\text{cal}},6$). On trouve ainsi $156^{\text{cal}},5$, valeur très proche de celle qui correspond au cycloheptane.

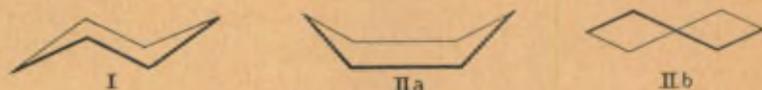
Cyclohexane et hydrocarbures plus complexes. — La question de la configuration des cycles à six atomes de carbone et au delà est considérablement plus complexe.

Sachse (*Ber.*, 23, 1890, p. 1365) a remarqué que dans la théorie tétraédrique de l'atome de carbone, le cycle du cyclohexane ne doit pas avoir une configuration plane avec une tension intra-annulaire correspondant aux déflexions des valences ($120^{\circ}-109^{\circ},5$), mais une des deux configurations gauches sans tension que nous pouvons désigner par forme Z (I) et forme C (II).

Il nota ensuite (*loc. cit.*, p. 1368, note au bas de la page) que si la forme I est rigide, la forme C est, entre certaines limites,

déformable sans déflexion des valences. Pour la commodité de la représentation, il choisit la phase particulière II (a). Il vaut peut-être mieux cependant représenter cette forme sous sa configuration moyenne II (b).

La configuration du *cyclohexane* correspond-elle réellement

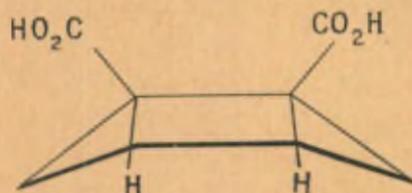


aux modèles de Sachse ? Il n'est naturellement pas possible, à ce jour, d'en donner une preuve précise, mais si l'on considère l'ensemble des connaissances accumulées relatives à la stéréochimie du carbone, la probabilité pour que cette conception soit exacte paraît être très grande.

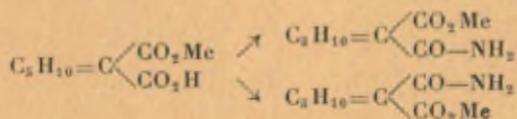
Si nous admettons que l'angle intervalentiel naturel du groupe méthylène est un peu supérieur à $109^{\circ},5$, et très inférieur à 120° , et si nous négligeons d'abord provisoirement les effets des répulsions mutuelles possibles entre les atomes non contigus, en ne retenant, comme on doit le faire, que les configurations d'énergie potentielle minimum, la molécule du *cyclohexane* doit nécessairement avoir une des formes « sans tension » de Sachse plutôt qu'une configuration entraînant une déflexion de valence. Si nous supposons maintenant, manière de voir probablement plus correcte, que la répulsion mutuelle des groupes méthylène au travers de la chaîne et celle des atomes d'hydrogène des groupes méthylène adjacents ne sont pas négligeables, il semble très peu vraisemblable cependant que ces répulsions changent le type général de configuration de la molécule. Leur effet doit consister à modifier la configuration sans changer son type, l'importance de la modification dépendant de la relation inconnue entre les répulsions en question et la rigidité des valences méthyléniques. On sera sans doute le plus près de la vérité en admettant que les formes d'équilibre de la molécule du *cyclohexane* présentent une analogie générale avec celles indiquées par les modèles de Sachse, mais en diffèrent cependant en ce que l'angle intervalentiel du méthylène dépasse quelque peu la valeur $109^{\circ},5$, et en ce que les répulsions interatomiques entraînent une distorsion.

Les modèles de Sachse indiquent, nous l'avons vu, l'existence

de deux formes du *cyclohexane* et naturellement de plusieurs formes pour ses dérivés de substitution. Rien n'indique cependant que celles-ci puissent avoir une existence permanente à la température ordinaire. Le fait, signalé par Werner et Conrad (*Ber.*, 32, 1899, p. 3046) que l'acide *cis*-hexahydrophthalique est indédoublable paraît bien conforme à ce que l'on peut attendre en tout cas, puisque ce composé peut avoir la forme symétrique :



Toutefois, on ne peut expliquer ainsi le fait que l'acide *cis*-hexahydroisophtalique est également indédoublable (BOESEKEN et PEEK, *Rec. Trav. chim.*, 44, 1925, p. 841), et l'identité des amide-esters de l'acide *cyclohexylidène-1.1'*-dicarbonique obtenus par des procédés dans lesquels les groupes CO_2Me et CO-NH_2 se trouvent interchangeables (WIGHTMAN, *J. C. S.*, 1926, p. 2541) montre que si le cycle du *cyclohexane* n'est pas plan, il ne peut être rigide.



Par conséquent, si le *cyclohexane* existe sous deux formes non planes, il doit être constitué à la température ordinaire par un mélange en équilibre de ces deux formes. C'est bien ce que l'on pouvait attendre. Il ne faut qu'une très petite déflexion des valences pour passer d'une forme à l'autre (moins de 3° dans un modèle où l'on a donné à l'angle intervalentiel naturel la valeur 112°) et la force nécessaire pour transformer une forme en l'autre avec un modèle fait de fils métalliques est si faible qu'il est impossible de douter que ce passage puisse se réaliser d'une manière continue sous l'effet du bombardement auquel une molécule est soumise de la part de ses congénères à la température ordinaire.

Décahydronaphtalène. — Le développement important des vues de Sachse que l'on doit à Mohr (*J. Prakt. Chem.*, 98, 1918, p. 321) a permis de soumettre au contrôle expérimental d'autres conséquences de la théorie de Sachse. On sait que Mohr a appliqué la théorie du carbone tétraédrique à des systèmes bicycliques formés de deux anneaux à six atomes de carbone soudés en 1 : 2. La plupart des chimistes avaient admis que dans le camphre par exemple, et en général dans les systèmes bicycliques, seules les formes *cis* étaient possibles — l'anhydride instable de l'acide hexahydrophthalique *trans* (BAEYER, *Annalen*, 258, 1890, p. 218) étant regardé comme un cas exceptionnel. Mohr, cependant, remarque que, d'après la théorie tétraédrique, le décahydronaphtalène (décàline) doit pouvoir exister sous une forme *trans* aussi bien que sous une forme *cis*, les deux formes étant dépourvues de tensions.

Considérons le modèle de Sachse de la forme Z du cycle cyclohexanique *abcdef*, avec les valences *bh*, *bk*, *cl* et *cm* et regardons-le dans la direction de la flèche (*fig. 1*), c'est-à-dire suivant l'axe ternaire commun aux deux tétraèdres dont les centres sont en *b* et *c*. Nous voyons ainsi la projection du modèle sur un plan horizontal passant par XY. Elle est représentée par la figure 2 dans laquelle les droites qui sont au-dessus de XY sont en gros traits et celles au-dessous en traits doubles. La figure est composée de droites formant entre elles des angles de 60° et il apparaît clairement qu'un second cycle cyclohexanique de la forme Z peut s'adapter exactement au côté *bc* et à une paire de valences du premier de deux manières, soit comme il est indiqué par les lignes pointillées qui se rencontrent en *p* (*fig. 2*) pour donner une forme *cis* de la décàline (*fig. 3*), soit, comme l'indiquent les lignes pointillées qui se rencontrent en *q* (*fig. 2*) pour donner une forme *trans* de la décàline (*fig. 4*). Ces figures montrent clairement les modes de relation *cis* et *trans* tant des cycles que des atomes d'hydrogène tertiaires dans ces deux formes de décàline.

On peut voir de même, en considérant la projection correspondante de la forme C du cyclohexane, que deux molécules C ou une molécule C et une molécule Z peuvent s'unir de manière analogue pour donner quatre nouvelles configurations sans tension pour le modèle de la décàline : deux formes *cis* et deux formes *trans*.

Si l'on tient compte de l'interconvertibilité spontanée des formes du *cyclohexane*, les trois formes *cis* et les trois formes *trans* doivent être respectivement interconvertibles; et il ne reste que deux formes, une *cis* et une *trans*, dont la réalisation expérimentale doit être possible.

On sait que la prédiction de Mohr s'est promptement réalisée.

Fig. 1.

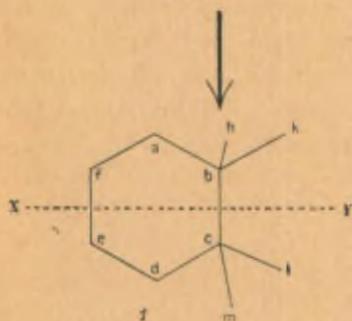


Fig. 2.

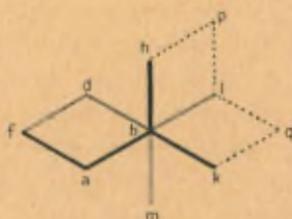


Fig. 3.

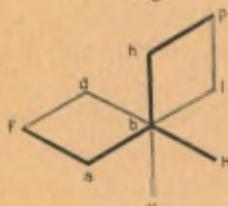
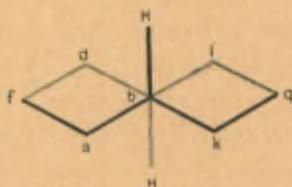


Fig. 4.



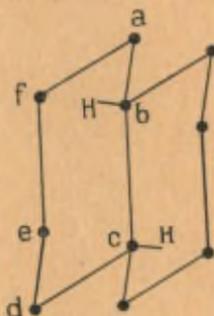
Hückel (*Annalen*, 441, 1925, p. 1) démontra l'existence de deux β -décalone, de quatre β -déalols et de deux décalines, et la mesure des chaleurs de combustion (*cis*-décaine 1499^{cal},9; *trans*-décaine 1496^{cal},9) révéla que la forme *trans* est plus stable que la forme isomère *cis*; Zelinsky confirma ce point (*Ber.*, 58, 1925, p. 1296) en montrant que la *trans*-décaine se forme par action du bromure d'aluminium sur la *cis*-décaine.

Perkin et Plant ont montré que des couples analogues d'isomères *cis-trans* existaient dans les séries hétérocycliques, mais le fait le plus significatif, au point de vue de la stéréochimie du *cyclohexane*, fait découvert par Windhaus, Hückel et Reverey (*Ber.*, 56, 1923, p. 91), est l'existence de deux anhydrides correspondant l'un à l'acide *cis*-, l'autre à l'acide *trans*-hexahydro-

homophthaliques, l'anhydride de l'acide *trans* ayant la stabilité la plus grande. Si l'on chauffe en effet les anhydrides à 220° , ils forment un mélange en équilibre dans lequel le *trans* est prépondérant (75 pour 100 d'anhydride *trans* et 25 pour 100 d'anhydride *cis*).

Devant ces vérifications frappantes de la prédiction de Mohr, et, en particulier, devant cette découverte que les formes *trans* de la décaline et de l'anhydride hexahydrohomophthalique sont plus stables que les formes *cis* isomères, il ne peut subsister le moindre doute que chacun des anneaux à six atomes de carbone dans les molécules de ces composés a une configuration gauche, à peu près dépourvue de tension, configuration du type suggéré par Sachse pour le cyclohexane. Aussi ces découvertes accroissent considérablement la probabilité (déjà très grande, nous l'avons vu) que la molécule du cyclohexane elle-même a une configuration analogue.

Il semblerait à première vue possible de déduire de l'existence de deux décalines de stabilités à peu près égales quelque renseignement sur la valeur de l'angle intervalentiel du méthylène. Il n'en est cependant pas ainsi.



Par analogie avec les mesures de Debye sur le chloroforme et le chlorure de méthylène, on peut déduire avec quelque probabilité que les angles entre les valences de carbone à carbone des atomes de carbone tertiaire *b* et *c* diffèrent moins de l'angle du tétraèdre régulier que les angles intervalentiels du méthylène et en première approximation nous pouvons les prendre égaux à $109^{\circ},5$.

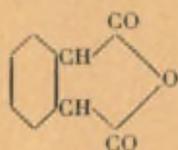
On pourrait alors penser que la distance entre les extrémités *a* et *d* de la chaîne méthylénique doit varier avec la valeur assignée

à l'angle intervalentiel du méthylène en *a*, *f*, *e* et *d*. Des expériences avec un modèle montrent cependant qu'en faisant varier peu à peu de $109^{\circ},5$ à 120° la valeur donnée à cet angle, il n'y a aucun changement perceptible de la distance *ad*. Ainsi, en attribuant aux deux atomes de carbone tertiaire *b* et *c* des angles intervalentiels de $109^{\circ},5$, on obtient des modèles sans tension pour les décalines *cis* et *trans*, quelle que soit la valeur dans l'intervalle $109^{\circ},5-120^{\circ}$ que l'on assigne à l'angle intervalentiel du méthylène.

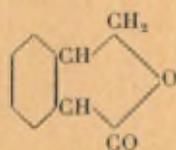
Composés bicycliques à anneaux de cinq et six atomes de carbone.

— Si la théorie du carbone tétraédrique rend compte d'une manière satisfaisante de l'existence d'une isomérisie *cis-trans* dans des composés bicycliques à anneaux de six carbones tels que la décaline, il semble plus remarquable de trouver une isomérisie similaire dans des composés bicycliques formés par la soudure en position 1 : 2 d'un anneau à six carbones avec un anneau à cinq.

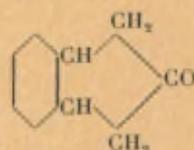
Le premier exemple qu'on ait découvert d'un composé de cette classe capable d'exister sous deux formes *cis* et *trans* est l'anhydride hexahydrophthalique (III) (BAEYER, *Annalen*, 258, 1890, p. 218).



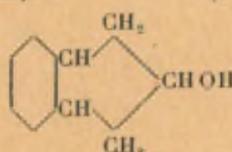
(III).



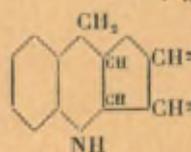
(IV).



(V).



(VI).

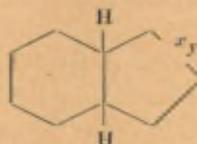


(VII).

Puis Windhaus, Klanhardt et Reverey (*Ber.*, 55, 1922, p. 3981) obtinrent l'isomère *cis* du *trans*-hexahydrophthalide (IV) préparé par Einhorn (*Annalen*, 300, 1898, p. 156). Hüchel et Friedrich (*Annalen*, 451, 1926, p. 132) montrèrent ensuite que le β -hydrindone (V) et les β -hydrindols (VI) pouvaient être obtenus sous deux formes *cis* et *trans*, et Perkin et Plant trouvèrent (*J. C. S.*, 1928,

p. 63g) que la réduction du dihydroquinindène fournit les modifications *cis* et *trans* de l'hexahydrure (VII) en quantités du même ordre de grandeur.

Considérant l'hydrindane comme le composé typique de cette classe, l'examen, à l'aide d'un modèle, de ses caractères stéréochimiques montre que la tension due aux déflexions de valence doit être moindre, aussi bien dans la modification *cis* que dans la modification *trans*, quand l'anneau à six carbones est de la forme C.



On donna la valeur $109^{\circ},5$ aux angles des valences des atomes de carbone tertiaire *a* et *b*, et la valeur $112^{\circ},5$ à l'angle inter-valentiel du méthylène et l'on obtint une indication de la tension intraannulaire du système en mesurant la longueur minimum de la brèche *xy* qui subsiste quand les valences ne sont pas tendues.

Si la chaîne à six carbones a la configuration C, dans la forme *cis*, la longueur minimum de la brèche est seulement de $\frac{1}{10}$ du diamètre de l'atome de carbone, mais cette valeur minimum ne s'observe que si la chaîne à six carbones est dans la phase extrême où deux groupes méthylènes opposés sont le plus voisins possible (II a). Dans la forme *trans*, la longueur minimum de la brèche est environ la moitié du diamètre de l'atome de carbone, mais la chaîne à six carbones est alors dans sa phase moyenne dans laquelle deux groupes méthylène opposés sont écartés au maximum.

Le modèle indique donc que dans les systèmes bicycliques de ce type il y a une tension beaucoup plus grande due à la déflexion des valences dans la forme *trans* que dans la forme *cis*, mais il indique aussi qu'il peut y avoir compensation partielle du fait de la différence des effets des répulsions interatomiques (si celles-ci sont appréciables), ces effets étant plus marqués dans la forme *cis* que dans la forme *trans*.

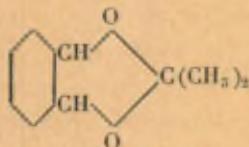
Chez les composés de ce type cyclique, les relations de stabilité ont été étudiées dans deux cas, celui des anhydrides hexahydro-phtaliques et celui des β -hydrindones.

Dans le premier, les relations de stabilité sont en accord avec les indications du modèle. L'anhydride *trans* est nettement moins stable. En chauffant à 210^o-220^o, il s'isomérisé en *cis* et sa chaleur de combustion à l'état solide est supérieure de 5^{cal},8 à celle du *cis*.

Dans le second cas, celui de la β -hydrindone, la forme *trans* est considérée par Hückel comme la plus stable parce que sa chaleur de combustion déterminée par Roth est inférieure de 2 calories par molécule à celle de son isomère *cis*. Les déterminations individuelles des chaleurs de combustion ne sont, il est vrai, pas aussi concordantes qu'on pourrait le désirer. Si l'on accepte que les valeurs trouvées pour ces chaleurs de combustion sont correctes, et si les modèles ne nous induisent pas en erreur, hypothèse qui paraît probable, on doit vraisemblablement conclure que les effets des répulsions atomiques chez ces molécules contribuent davantage qu'il n'a été admis à leur énergie potentielle interne.

Que la stabilité relative de la forme *cis* soit un peu plus grande chez l'anhydride hexahydrophthalique que chez la β -hydrindone, est cependant en accord avec les indications du modèle. Nous devons nous attendre à accroître la différence de tension en remplaçant le groupe carbonyle par un atome d'oxygène, car ce remplacement entraîne probablement la réduction du diamètre du chaînon central de la chaîne pentagonale de 1,54 Å à environ 1,20 Å.

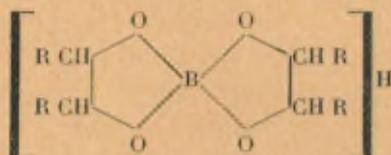
Un autre exemple d'un composé bicyclique de ce type à cycles de six et cinq chaînons est le dérivé acétonique du *cis*-cyclohexanediol chez lequel l'anneau pentagonal contient deux atomes d'oxygène.



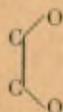
Le *cis*-cyclohexanediol se condensant aisément avec l'acétone, alors que cette condensation n'a pas lieu pour le *trans*-diol (BÆSEKEN, *Rec. Trav. chim.*, 40, 1921, p. 553), nous avons très probablement le droit de conclure que le composé de condensation *cis* a

une tension intraannulaire plus faible que celle qu'aurait le composé *trans*. Ici encore, les relations de stabilité paraissent d'accord avec les indications du modèle.

Composés formés avec l'acide borique et avec l'acétone par les dérivés 1:2-dihydroxylés des cycloparaffines. — Les recherches bien connues de Boeseken sur les composés boriques et les composés acétoniques des glycols ont fourni des résultats du plus haut intérêt dans le cas des glycols des séries alicycliques (voir, en particulier, *Rec. Trav. chim.*, 40, 1921, p. 553). L'addition des glycols (ou des composés à plus de deux hydroxyles) à une solution aqueuse d'acide borique entraîne fréquemment un grand accroissement de la conductivité électrique de la solution. Cela tient probablement à la formation d'un acide complexe du type



Dans le cycle pentagonal résultant, les atomes doivent se trouver exactement ou à peu près dans un plan et l'acide complexe ne se formera donc aisément à partir d'un glycol que si pendant une fraction considérable de l'existence de celui-ci le complexe



est à peu près plan.

Ceci posé, le *cis-cyclopentanediol* accroît fortement la conductivité de l'acide borique, alors que le composé *trans* est sans effet sur celle-ci. (Les configurations sont déduites du fait que le composé *trans* est dédoublable, alors que le *cis* ne l'est pas.)

Ces résultats nous confirment dans l'idée que le *cyclopentane* a un cycle plan assez rigide.

D'autre part, ni le *cis*, ni le *trans-cyclohexanediol* n'agissent sur l'acide borique, alors que les composés cycloheptaniques correspondants agissent tous deux fortement sur cet acide, le

trans aussi bien que le *cis*. Il découle clairement de ces observations que ni le cycle du *cyclohexane* ni celui du *cycloheptane* ne sont plans, car s'il en était ainsi, le *cis*-glycol et celui-là seul réagirait avec l'acide borique.

Les résultats de la condensation avec l'acétone sont analogues. Des dérivés *cyclopentaniques*, le *cis*-glycol se condense aisément avec l'acétone, le *trans*-glycol pas du tout.

Dans la série du *cyclohexane*, le *cis*-glycol forme un dérivé acétonique aisément dissociable, le *trans*-glycol est indifférent. La constante d'équilibre de la réaction



fournit une mesure de la stabilité du dérivé du *cis*-glycol. La constante pour le *cis*-cyclohexanediol-1.2 est 0,15. Celle de l'éthylène-glycol est 0,14.

Dans la série du *cycloheptane*, les deux glycols se condensent aussi aisément avec l'acétone qu'avec l'acide borique. Si ces résultats nous fournissent une preuve sérieuse de l'architecture gauche et dépourvue de tension des cycles en C_6 et en C_7 (du dernier en particulier), ils sont en certains points quelque peu embarrassants. On ne voit guère, par exemple, pourquoi le *cis*-cycloheptanediol réagit avec tellement plus de facilité que son correspondant dans le cycle en C_6 .

CÉTONES CYCLIQUES.

Les cétones cycliques présentent, au point de vue stéréochimique, un intérêt spécial. Pour elles, en effet, on peut utiliser une méthode générale de préparation qui permet la formation de cycles contenant un nombre d'atomes de carbone beaucoup plus grand que celui que l'on peut atteindre par n'importe quelle autre méthode.

La plupart des procédés de formation des chaînes fermées ne s'appliquent plus au delà des chaînes hexagonales. Il en est ainsi de la formation des lactones des hydroxyacides, de celle des anhydrides cycliques, ou de celle des imides des acides dicarboxylés. Ces faits constituent l'argument le plus fort que fournisse la Chimie organique en faveur de la théorie tétraédrique de l'atome de carbone; n'importe quel arrangement spatial de ses valences, en effet, peut rendre compte de l'activité optique

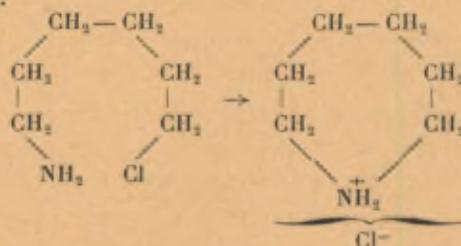
observée chez des composés du carbone et de l'isomérisie résultant de l'association de centres d'asymétrie. Mais, pour qu'un composé cyclique puisse être formé à partir d'un composé à chaîne ouverte, il faut naturellement que les deux groupes qui se condensent puissent être de quelque manière amenés au contact et les limites tolérables d'écart par rapport aux positions relatives nécessaires sont probablement étroites.

La vitesse de formation de la chaîne fermée sera proportionnelle à la fréquence de la mise en place des deux groupes en ces positions relatives nécessaires par l'agitation thermique de la molécule.

Le fait que la plus grande fréquence d'acquisition de la proximité requise se manifeste dans la formation des chaînes pentagonale et hexagonale, indique que les angles intervalentiels sont compris entre 108° et 120° (angles du pentagone et de l'hexagone réguliers).

Si l'on observe qu'une réaction de fermeture de chaîne peut conduire à la formation d'un cycle à plus de six chaînons, on peut fréquemment en discerner la raison.

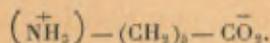
Ainsi, un des exemples les plus simples d'une méthode de fermeture de chaîne dont la validité s'étend à la formation de chaînes heptagonales est la condensation interne d'amines halogénées, telle la transformation de la ζ -chlorohexylamine en chlorhydrate d'hexaméthylèneimine (voir V. BRAUN et STEINDORFF, *Ber.*, 38, 1905, p. 3083).



Raisonnant par analogie avec ce qu'on observe chez les bases aliphatiques primaires et les chlorures d'alkyles, nous pouvons inférer qu'il se trouve ici un moment électrique dipolaire d'environ $1,3 \times 10^{-18}$ u. e. s. associé au groupe $-\text{CH}_2 - \text{NH}_2$ et dont le pôle négatif est vers l'azote et un autre d'environ $2,1 \times 10^{-18}$ u. e. s. associé au groupe $-\text{CH}_2\text{Cl}$ et dont le pôle négatif est vers le chlore. Il est manifeste que l'attraction entre ces dipôles accroîtra la

fréquence avec laquelle ces deux groupes sont amenés à la proximité requise.

De même, alors que la formation des lactones des hydroxyacides n'est plus observée au delà des δ -hydroxyacides, celle des lactones des aminoacides s'observe encore chez les ε -aminoacides. Mais, on est bien d'accord sur ce point, les aminoacides sont en réalité des sels internes et l' ε -aminohexanoïque, par exemple, a la constitution



L'attraction du groupe positif $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ pour le groupe négatif $\overset{-}{\text{C}}\text{O}_2$ accroîtra évidemment la probabilité du rapprochement de ces groupes jusqu'à la proximité nécessaire pour qu'ils réagissent.

La méthode de production des cétones cycliques qui conduit à la formation de cycles à grand nombre d'atomes de carbone consiste à distiller les sels métalliques des biacides.

En utilisant les sels de thorium, Ruzicka a montré que l'on pouvait ainsi préparer les monocétones cycliques jusqu'à la cyclooctadécanone (*Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 249) et les dicétones jusqu'à la cyclotriacontadione (*Ibid.*, 11, 1928, p. 496, 670, 1174).

La particularité distinctive de cette méthode qui la rend applicable à la formation de cycles contenant un si grand nombre d'atomes de carbone consiste probablement en ceci que la condensation dont dépend la formation du cycle a lieu entre deux groupes $\overset{-}{\text{C}}\text{O}_2$ porteurs de charges ioniques et maintenus d'une façon permanente à proximité l'un de l'autre par leur attache électrovalentielle au même ion métallique (polyvalent).

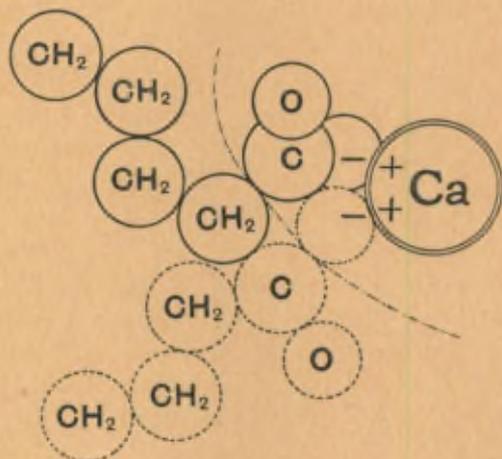
Le diagramme suivant indique le mécanisme probable de la condensation (en ne considérant que ses particularités superficielles).

L'oxygène du groupe ionisé $\overset{-}{\text{C}}\text{O}_2$ d'une extrémité de la chaîne se heurte à l'atome de carbone du groupe $\overset{-}{\text{C}}\text{O}_2$ de l'autre, et simultanément, l'atome de carbone du premier groupe $\overset{-}{\text{C}}\text{O}_2$ se heurte à l'atome de carbone du groupe CH_2 auquel le second groupe $\overset{-}{\text{C}}\text{O}_2$ est attaché. Les groupes réagissants se trouvant ainsi réunis par une collision thermique qui leur communique une énergie suffi-

sante, l'agrégat résultant se brise en ion carbonique $\overline{\text{CO}}_2$ d'une part et en cétone cyclique d'autre part.

L'emploi des sels de thorium au lieu des sels de calcium des acides bibasiques est, on le sait, à la base de ces travaux importants de Ruzicka. On peut penser que la tétravalence du thorium est un facteur qui contribue à donner aux sels de thorium une plus grande efficacité. Il doit se trouver deux fois plus de groupes $\overline{\text{CO}}_2$

Fig. 5.



autour de chaque ion métallique dans les sels de thorium que dans les sels calciques et comme le rayon ionique effectif du thorium (1,10 Å) est à peine plus grand que celui du calcium (1,06 Å) la distance entre les groupes $\overline{\text{CO}}_2$ voisins attachés au même ion métallique doit être beaucoup plus petite chez les sels de thorium que chez les sels de Ca. De plus, il n'y a aucune nécessité absolue que dans un sel solide les groupes $\overline{\text{CO}}_2$ d'une molécule d'acide soient attachés tous deux au même ion métallique. Il est par conséquent possible que l'influence favorable du thorium soit due en partie à ce que, dans le sel de thorium, il y a une plus grande proportion de molécules chez lesquelles les deux groupes $\overline{\text{CO}}_2$ se trouvent liés au même ion métallique. Il est bien évident qu'en diminuant de moitié le rapport du nombre des ions métal-

liques au nombre des groupes CO_2 , on doit accroître la probabilité générale d'un tel mode de liaison. Ruzicka (*Helv. Chim. Acta*, 9, 1926, p. 499) a montré que si ces grandes chaînes fermées sont difficiles à former, une fois formées elles sont aussi stables que les cycles à cinq ou six carbones. Les cétones cycliques, depuis la subérone jusqu'à la *cyclooctadécane*, peuvent être chauffées jusqu'à $180^\circ\text{-}200^\circ$ avec de l'acide chlorhydrique concentré sans que leur chaîne se brise, et sans autre altération qu'un peu de charbonnement et de condensation. La *cycloheptadécane* a pu être distillée sur la thiorine à $400^\circ\text{-}420^\circ$ sans autre transformation qu'un peu de carbonisation. De même, le *cyclopentadécane* et le *cycloheptadécane*, hydrocarbures cycliques obtenus par réduction des cétones correspondantes, ont pu être chauffés avec de l'acide iodhydrique et du phosphore à 250° , sans subir la moindre altération. Ces faits sont complètement d'accord avec la théorie de Sachse des chaînes sans tension.

Ruzicka a étudié aussi les relations de volume des cétones cycliques et des *cycloparaffines*. Comme l'a remarqué Ingold (*Ann. Rep. Chem. Soc.*, 117, 1926), ces relations se révèlent clairement quand on divise le volume moléculaire du composé (à 20°) par le nombre d'atomes de carbone de la molécule.

On trouve ainsi pour les *cycloparaffines* :

Volume moléculaire n	Nombre de groupes $\text{CH}_2 (n)$.						
	4.	5.	6.	7.	8.....	15.	17.
	20,4	18,8	18,0	17,3	16,8	16,1	16,1

Les valeurs diminuent asymptotiquement de 20,4 à 16,1 et 16,1 est l'incrément du volume moléculaire dû à l'introduction d'un nouveau groupe CH_2 dans la molécule des paraffines normales.

« Les valeurs pour les petits cycles (4-8) représentent apparemment le volume occupé par le groupe CH_2 plus une partie de l'espace intérieur; dans les cycles à 15 et 17 chaînons, il n'y a plus d'espace intérieur et l'on obtient la valeur normale. »

ANHYDRIDES D'ACIDES ET LACTONES.

Un intérêt spécial s'attache à ces composés parce qu'ils fournissent un matériel d'étude spécialement adapté à l'étude de l'influence de la substitution sur la formation des cycles.

On sait, depuis longtemps, que la substitution favorise en général la cyclisation. C'est Auwers et V. Meyer (*Ber.*, 23, 1890, p. 101) qui, les premiers, ont attiré l'attention sur le fait que les acides méthylsucciniques et méthylglutariques s'anhydrirent plus aisément que les acides non substitués dont ils dérivent et Auwers a conclu (*Ber.*, 31, 1898, p. 2112) : plus grand le nombre des groupes méthyle substitués, plus grande l'aisance du processus d'anhydri-sation.

Il en est de même de la lactonisation des acides γ -hydroxylés. Hjelt (*Ber.*, 24, 1891, p. 1236) a montré que les dérivés γ -méthylé, γ -éthylé et $\gamma\gamma$ -diméthylés de l'acide γ -hydroxybutyrique se lactonisaient avec une aisance croissante dans cet ordre, et plus facilement que l'acide hydroxybutyrique lui-même. Il fit aussi des expériences quantitatives sur l'anhydri-sation des acides succiniques substitués (*Ber.*, 26, 1893, p. 1925) et montra que l'ordre croissant d'efficacité des groupes substituants, au point de vue de l'aisance de l'anhydri-sation est l'ordre : phényle, méthyle, éthyle, *n*-propyle, isopropyle. Une paire de groupes méthyle, dans l'acide *as*-diméthylsuccinique par exemple, est encore plus efficace qu'un groupe isopropyle.

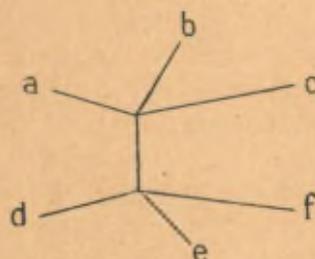
Dans d'autres types de fermeture de chaînes, la substitution méthylée a un effet similaire. Ainsi, Evans a trouvé (*Z. Physikal. Chem.*, 7, 1891, p. 337) que la vitesse de formation des oxydes d'éthylène à partir des chlorhydrines de glycols était accrue par la présence de substituants méthyle.

La substitution peut avoir une influence sur la formation d'un cycle de deux manières évidentes. Elle peut : 1^o modifier l'angle intervalentiel; 2^o déterminer la molécule à prendre une configuration d'équilibre différente par rotation autour des liaisons simples.

Pour chaque paire d'atomes de carbone simplement liés, libres de tourner, avec les radicaux qui leur sont attachés, autour de l'axe de la liaison simple, il doit y avoir une position relative d'énergie potentielle minimum résultant des actions mutuelles variées, tant mécaniques qu'électriques, des radicaux attachés; ce sera la position d'équilibre de part et d'autre de laquelle l'oscillation thermique se produira.

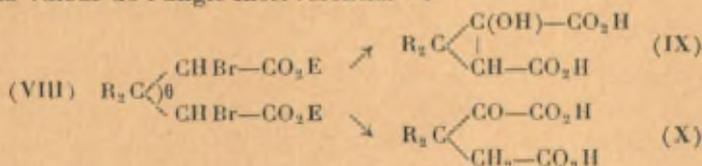
Si, dans un tel système, on remplace un atome d'hydrogène, formant un des radicaux attachés, par un groupe alkyle, il y aura

une nouvelle position d'équilibre que le système atteindra par rotation relative des atomes de carbone autour de la liaison simple.



Pour ce qui est de la première manière, nous avons vu qu'il y a une grande probabilité pour que la substitution modifie en fait les angles intervalentiels de l'atome de carbone. Thorpe et Ingold ont fait de nombreuses recherches expérimentales en vue d'examiner les effets de la présence de groupes substituants sur des réactions de fermeture de chaînes et ils ont montré que les résultats peuvent être interprétés ainsi : plus gros sont les groupes attachés à deux des valences d'un atome de carbone, plus se rapprochent l'un de l'autre les groupes attachés aux deux autres valences.

Thorpe et ses élèves ont montré par exemple (*J. C. S.*, 123, 1923, p. 1684, 2866) qu'en traitant par un alcali des esters de formule générale (VIII), on obtient ou bien 1° un dérivé cyclopropanique (IX) ou 2° l'acide-cétone isomère à chaîne ouverte (X) ou 3° un mélange en équilibre des deux substances; de plus, ces auteurs signalèrent que ces différences de comportement doivent correspondre aux différences que l'on peut prévoir dans la valeur de l'angle intervalentiel θ :



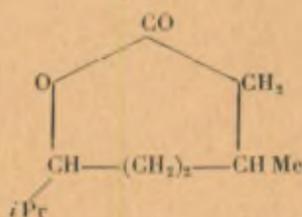
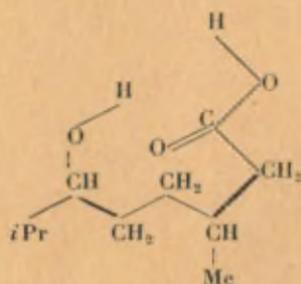
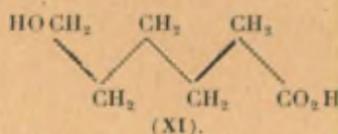
les angles intervalentiels petits étant considérés comme favorisant la formation des produits du type (IX), les grands celle des produits du type (X).

Quel que soit le mode d'influence des substituants dans les

réactions du type précédent, il semble que l'on ait de bonnes raisons de penser que dans les types simples de fermeture de chaînes, tels que la formation des lactones et celle des anhydrides cycliques, les groupes substituants agissent surtout de la seconde manière. Ils déterminent un changement dans la position relative des différentes parties de la molécule, par rotation autour des axes valentiels, tel que les deux groupes actifs de la molécule sont amenés, dans la configuration d'équilibre de la molécule, plus près de leur position d'interaction.

Tout d'abord, si les substituants agissaient surtout par les modifications qu'ils entraînent dans la valeur des angles inter-valentiels, nous devrions nous attendre à les voir favoriser la cyclisation seulement dans le cas des cycles à trois, quatre ou cinq chaînons; la diminution de l'angle intervalentiel du méthylène devrait, au contraire, s'opposer à la formation de cycles à six chaînons et plus.

En fait, par contre, on a reconnu que les groupes substituants facilitent aussi bien la formation des longues que celle des courtes chaînes cycliques.

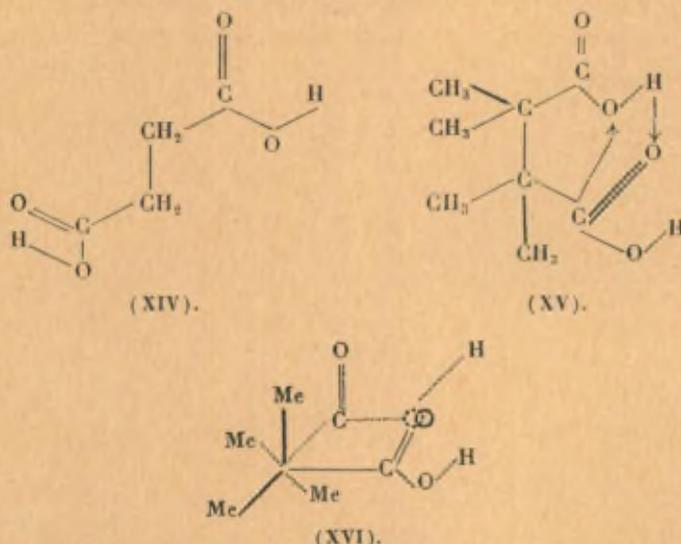


Ainsi, l' ϵ -hydroxyhexanoïque ne forme pas de lactone, alors que le cycle à sept chaînons qui résulterait de cette formation serait dépourvu de tension; la raison en est, évidemment, que l'acide a une configuration d'équilibre telle que (XI), dans laquelle les groupes hydroxyle et carboxyle sont si éloignés que la probabilité est excessivement faible qu'ils soient amenés, dans des

circonstances convenables, par l'agitation thermique de la molécule, en des positions relatives telles qu'il y ait interaction.

Toutefois, lorsque cet acide est convenablement substitué, la formation d' ϵ -lactone peut avoir lieu; Baeyer et Seuffert ont trouvé en effet (*Ber.*, 32, 1899, p. 3619) que l'acide β -méthyl- ϵ -isopropyl- ϵ -hydroxycaproïque (XII) se transforme par élévation de température en sa lactone (XIII).

On s'imagine difficilement qu'une diminution modérée de deux des angles intervalentiels de la chaîne, sans modification du type de la configuration d'équilibre, puisse produire le changement de propriétés observé. Par contre, si les nouveaux groupes substituants modifient la configuration d'équilibre de la molécule en provoquant des rotations partielles, autour des deux valences figurées par des traits épais, par exemple, et conduisent à une configuration d'équilibre du type (XII), il est clair que leur introduction favorise la fermeture de la chaîne.



Les flèches indiquent les contacts qui doivent s'établir entre atomes pour l'anhydrisation.

Des considérations analogues s'appliquent à la formation des cycles à cinq et six chaînons. Si, comme il est probable, la configuration d'équilibre de l'acide succinique est du type représenté par

la figure (XIV), alors que l'acide tétraméthylsuccinique est supposé avoir la configuration d'équilibre (XV) [dans laquelle la position relative des groupes est celle indiquée par (XVI), projection de (XV) sur un plan horizontal], il apparaît nettement que l'acide tétraméthylé s'anhydriera le plus facilement.

La mesure des constantes de dissociation électrolytique des acides méthylsucciniques apporte la preuve que l'introduction progressive de groupes méthyle augmente en fait la proximité des deux groupes carboxyle. Les valeurs de $K_{22} \times 10^{-5}$ pour l'acide succinique et ses dérivés méthylés sont données dans la table suivante :

Acide succinique.....	6,6
» méthylsuccinique.....	8,5
» S-diméthylsuccinique-méso.....	19,6
» " " racémique.....	12,3
» <i>as</i> -diméthylsuccinique.....	8,0
» triméthylsuccinique.....	32,0
» tétraméthylsuccinique.....	31,4

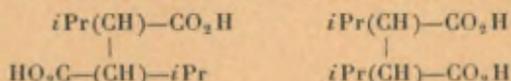
Les valeurs pour les acides isopropylés sont encore plus remarquables :

Acide isopr pylsuccinique.....	7,6
» S-diisopropylsuccinique forme fumaroïde..	10,8
» " " forme maléinoïde..	230,0

Ces données montrent que l'introduction de groupes méthyle, et encore plus celle de groupes isopropyle, peut s'accompagner de très grands accroissements de la constante de dissociation électrolytique. De tels accroissements ne peuvent évidemment être dus à un effet polaire du groupe méthyle, puisque l'introduction de groupes méthyle dans les molécules des acides de la série acétique ne produit que de légères variations de la constante de dissociation, variations qui sont le plus souvent des diminutions. Tout ceci s'applique aussi au cas du groupe isopropyle; ainsi, pour l'acide acétique $K_{22} = 1,86 \times 10^{-5}$ et pour l'acide isopropylacétique (isovalérique) $K_{22} = 1,73 \times 10^{-5}$; pour l'acide propionique $K_{22} = 1,45 \times 10^{-5}$ et pour l'acide β -isopropylpropionique (acide isocaproïque), $K_{22} = 1,53 \times 10^{-5}$.

Il suit de là que les accroissements très marqués de la constante

de dissociation de l'acide succinique qui accompagnent l'introduction de groupes substituants méthyle ne peuvent être que la conséquence d'une diminution de la distance qui sépare les deux groupes carboxyles. Il est bien clair que si le type en zigzag de la configuration d'équilibre (XIV) se maintenait au cours des substitutions, cette distance ne pourrait être suffisamment diminuée par des réductions éventuelles des angles intervalentiels pour que l'on puisse ainsi rendre compte des différences observées dans la valeur des constantes de dissociation. Le passage graduel d'un arrangement du type (XIV) à un du type (XV) sous l'influence de la substitution progressive pourrait, par contre, amener une variation suffisante dans la valeur de ces constantes. Le cas des acides S-diisopropylsucciniques stéréoisomères (BONE et SPRANKLING, *J. C. S.*, 77, 1900, p. 662) est particulièrement significatif :



Puisque les atomes de carbone portent des substituants identiques dans ces deux diastéroisomères, les angles intervalentiels correspondants seront égaux (en négligeant de faibles déflexions dues à l'interaction de groupes attachés à des atomes de carbone différents). Les différences dans les constantes de dissociation des deux acides qui résulteraient de l'inégalité des angles intervalentiels ne pourraient être que très faibles. La constante de dissociation de l'une des formes est cependant plus de 21 fois plus grande que celle de l'autre. Ceci indique clairement que la forme la moins acide a une configuration d'équilibre à rapprocher du type (XIV), caractérisé par une distance maximum entre les groupes carboxyles tandis que la forme acide forte, qui est de beaucoup la plus aisément convertible en anhydride, a une configuration d'équilibre du type (XV) dans laquelle la distance des deux groupes carboxyle est minimum.

Le cas des acides S-diisopropylsucciniques est donc crucial; il nous permet de décider entre les deux interprétations de l'action favorisante des groupes substituants sur la formation des chaînes fermées. Ici, la déflexion des valences ne pourrait rendre compte des effets observés; une modification de la configuration d'équilibre peut évidemment expliquer ceux-ci.

On trouve des relations analogues dans la série glutarique.

Thorpe et Spiers (*J. C. S.*, 127, 1925, p. 538) ont déterminé les constantes de dissociation d'un certain nombre d'acides substitués de cette série; ils ont trouvé que l'introduction des groupes alkyles avait pour effet d'accroître la valeur de la constante de dissociation électrolytique, l'accroissement étant d'autant plus notable que le groupe substituant est plus lourd.

Postérieurement, dans l'une d'une série de publications particulièrement intéressante (*J. C. S.*, 1928, p. 1594, 2267; 1929, p. 1691), Ingold et Gane ont examiné à nouveau les acides alkylglutariques. Ils mesurèrent la première et la seconde constante de dissociation de ces acides et les utilisèrent à calculer la distance approximative des deux groupes carboxyle par la relation de Bjerrum

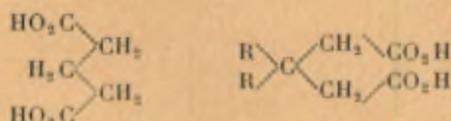
$$\log \frac{k_1}{k_2} - 0,6 = \frac{3,1 \cdot 10^{-8}}{r}.$$

Ils trouvèrent les valeurs suivantes de la distance r (en Å) :

Acide glutarique.....	9,22
» β -méthylglutarique.....	2,27
» $\beta\beta$ -diméthylglutarique.....	1,57
» $\beta\beta$ -diéthylglutarique.....	1,02
» β -di- <i>n</i> -propylglutarique.....	1,01
» cyclopentane-1;1-diacétique...	1,40
» cyclohexane-1;1-diacétique...	1,04

et ces auteurs conclurent ainsi :

Alors que la valeur 9,22 Å indique un arrangement en zigzag pour la molécule de l'acide glutarique lui-même, il ne semble pas possible d'expliquer les valeurs beaucoup plus petites fournies par les acides substitués autrement qu'en admettant un enroulement de la molécule sous l'influence d'un substituant introduit en β .



Ces auteurs insistent sur l'action que la présence des substituants exerce sur la valeur de l'angle intervalentiel; mais nous

avons le droit de supposer que si, à en juger par les nombres expérimentaux, une très grande part du changement de configuration revient à l'introduction du premier groupe méthyle, ce changement n'a pas alors déjà atteint sa limite; il s'accroît progressivement au fur et à mesure que l'on substitue en position β des groupes plus lourds; ce changement dans la configuration d'équilibre de la molécule s'effectue par rotation des carboxyles autour des liaisons $\alpha\beta$ comme axes et cette rotation les rapproche de plus en plus.

En considérant la formation des lactones et des anhydrides cycliques, on peut énoncer les conclusions générales suivantes au sujet de l'influence des substituants sur la fermeture des chaînes :

L'introduction d'un substituant dans un des groupes méthylène d'une chaîne a deux effets : elle réduit la valeur de l'angle intervalentiel et modifie la configuration d'équilibre de la molécule. Le premier de ces effets aidera à la formation des plus petits anneaux. Si, par exemple, nous assignons provisoirement à l'angle intervalentiel naturel du méthylène la valeur 115° , limite supérieure probable de cet angle, nous aurons, pour former une chaîne triméthylénique, à réduire cet angle à 60° environ, c'est-à-dire à produire une déflexion des valeurs de 55° ; une diminution préalable de l'angle intervalentiel d'une quantité qui pourrait atteindre, mettons 7° , aiderait à la fermeture. Les déflexions nécessaires pour qu'il y ait fermeture de la chaîne sont probablement obtenues par la superposition d'oscillations thermiques à des déviations de valences dues à l'interaction de dipôles électriques; c'est le gain des derniers degrés de déflexion nécessaires qui sera le plus pénible.

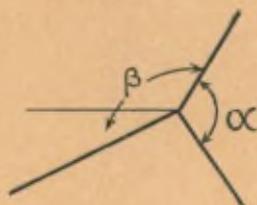
En ce qui concerne le second effet, il semble que les composés contenant une chaîne méthylénique ont normalement, même à l'état liquide, une configuration en zigzag (KATZ, *Z. angew. Chem.*, 41, 1928, p. 329), c'est-à-dire la configuration correspondant à l'éloignement maximum des extrémités de la chaîne, et l'on peut penser que l'agitation thermique n'entraînera que rarement des déformations considérables de cet arrangement.

Il semble en outre que si, dans une telle chaîne, on remplace un ou plusieurs atomes d'hydrogène méthyléniques par des groupes alkyles, une évolution de la configuration en zigzag vers

une configuration en chaîne enroulée se manifeste toujours, le degré d'achèvement de cette évolution dépendant du nombre et de la nature des groupes alkyles introduits. Ainsi se réalise un rapprochement plus ou moins marqué des extrémités de la chaîne et la formation de la chaîne s'en trouve favorisée.

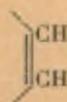
CHAINES CONTENANT UNE LIAISON ÉTHYLÉNIQUE.

Si l'on veut porter son attention sur la tension dans une chaîne où se trouve une liaison éthylnique, il est nécessaire d'avoir quelque connaissance sur les angles intervalentiels d'un atome de carbone doublement lié. Dans la théorie tétraédrique simple, l'angle α que forment entre elles les deux liaisons simples étant $109^{\circ},5$, l'angle β de chacune de ces liaisons simples avec le plan de la double liaison doit être égal à la moitié de la différence entre 360° et $109^{\circ},5$, c'est-à-dire à $125^{\circ},2$.



Si cependant deux des valences d'un atome de carbone sont rassemblées en une double liaison, l'angle α des deux autres valences sera probablement accru. Il suit de là que nous serons sans doute plus près de la vérité si, au lieu des valeurs $\alpha = 109^{\circ},5$ et $\beta = 125^{\circ},2$, nous admettons pour α une valeur un peu plus grande et pour β une valeur diminuée en conséquence. Il est évident, toutefois, que β doit être supérieur à 120° .

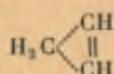
Si donc l'ensemble



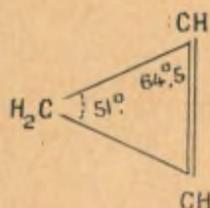
est présent dans un cycle à trois, quatre ou cinq chaînons, les déflexions de valence seront beaucoup plus considérables que

dans le cycle saturé correspondant et l'on peut présumer que la tension intraannulaire sera accrue en conséquence.

Ainsi, nous devons attendre chez le cyclopropène



une tension intraannulaire d'une intensité tout à fait exceptionnelle. Si l'on veut tenter de l'évaluer, on doit avoir présent à l'esprit que la distance qui sépare les noyaux d'une paire d'atomes de carbone doublement liés est moindre que celle qui les sépare lorsqu'ils sont simplement liés; la valeur probable de cet écart paraît être comprise entre 1,31 et 1,34 Å. Adoptant la moyenne de ces valeurs, et posant égale à 1,54 Å la distance de l'atome de carbone du groupe méthylène aux noyaux des deux autres atomes de carbone, on obtient pour l'angle intervalentiel du méthylène la valeur 51° et pour les deux autres angles la valeur 64°5.



Il en résulte que les déflexions seraient de 30° et plus pour les valences de l'atome de carbone méthylénique et de près de 60° pour celles des atomes de carbone doublement liés.

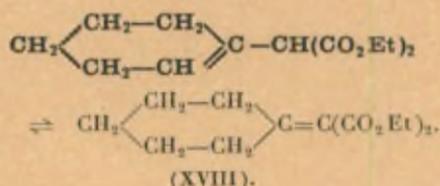
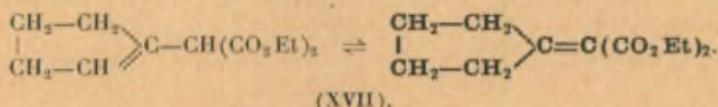
Conformément à ces conclusions, les propriétés du *cyclopropène* (DEMJEANOW et DOJARENKO, *Ber.*, 56, 1923, p. 2200) indiquent l'existence d'une tension intraannulaire exceptionnellement grande. Ce composé présente une réactivité beaucoup plus grande qu'une oléfine à chaîne ouverte; il se polymérise rapidement et s'unit rapidement aussi à l'oxygène. La connaissance de la chaleur de combustion de ce composé présenterait un grand intérêt.

Le *cyclobutène* (WILLSTÄTTER et BRUCE, *Ber.*, 40, 1907, p. 3979; 41, 1908, p. 1486) est beaucoup plus stable que le *cyclopropène*, mais il présente une non-saturation nettement plus active que les oléfines à chaîne ouverte; il se combine plus rapidement à l'hydrogène et à

l'iode. La tension de sa chaîne se marque aussi par la production de la chaîne ouverte du butadiène isomère $\text{CH}_2 = \text{CH} \cdot \text{CH} = \text{CH}_2$ dans des réactions qui devraient normalement fournir le *cyclo*-butène.

Des considérations précédentes doit résulter qu'il y a aussi une tension dans la chaîne du *cyclopentène*, mais si nous passons au *cyclohexène*, nous atteignons, évidemment, un système sans tension. La preuve qu'une telle différence existe réellement entre la tension intraannulaire de ces deux cycles est fournie par la comparaison du comportement chimique de dérivés correspondants des deux hydrocarbures.

Ainsi, en condensant le malonate d'éthyle (*a*) avec la cyclopentanone et (*b*) avec la cyclohexanone, on peut obtenir les esters (XVII) et (XVIII) (KON et SPEIGHT, *J. C. S.*, 1926, p. 2727).



Ces esters contiennent un atome d'hydrogène mobile et l'on peut atteindre un état d'équilibre entre les esters non saturés $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$ par un traitement à l'éthylate de sodium. Kon et Speight trouvèrent que la forme stable (indiquée par les caractères gras) du composé à cycle pentagonal est l'ester non saturé $\alpha\beta$, alors que celle du composé à cycle hexagonal (indiquée aussi en caractères gras) est l'ester $\beta\gamma$ non saturé. Vu l'analogie chimique des deux esters, il est raisonnable de supposer que leur différence de comportement est due à la différence de parenté stéréochimique des deux anneaux. Des deux formes du composé à cycle pentagonal, celle dans laquelle le cycle ne contient que des liaisons simples doit, d'après les considérations antérieures, avoir la tension intraannulaire la plus faible; l'ester dérivé de cette forme est en fait le plus stable. Pour le composé à cycle hexagonal, les deux formes,

celle à double liaison cyclique comme celle à double liaison semi-cyclique doivent être dépourvues de tension. La double liaison devrait, d'après cela, dans le composé à cycle hexagonal, se placer dans la position chimiquement la plus favorisée.

Il y a deux facteurs chimiques qui ont une influence opposée sur la position de la double liaison : (i). La tendance de celle-ci à se conjuguer avec celles des groupes CO_2Et ; sous l'influence de ce facteur, la double liaison tendra à se placer en $\alpha\beta$.

(ii). La tendance de celle-ci à occuper la position dans laquelle le nombre maximum de groupes alkyles sont attachés aux carbones doublement liés [MEYER et JACOBSON, I, (i), p. 845, etc.]; sous l'influence de ce facteur, la double liaison tendra à entrer dans le cycle.

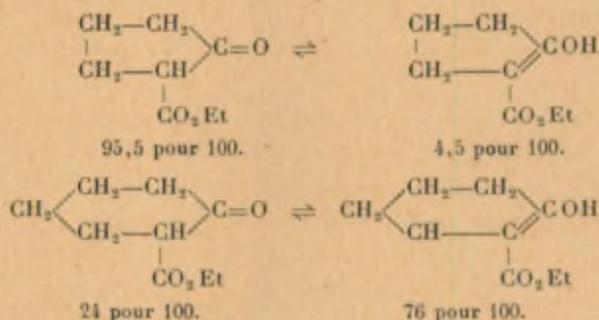
Les expériences de Linstead (par exemple *J. C. S.*, 1928, p. 2349) fournissent des renseignements importants sur la force relative de ces influences opposées. Linstead a trouvé que si l'on transforme en systèmes en équilibre différents acides $\beta\gamma$ -dialkylbuténoïques, ces systèmes en équilibre des acides non saturés isomères $\alpha\beta$ et $\beta\gamma$ contiennent les acides $\beta\gamma$ en proportion prépondérante. Ainsi, le pourcentage à l'équilibre de $\text{Me}-\text{CH}=\text{C Me}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ est 74 pour 100 et celui de $\text{Me}-\text{CH}=\text{C Et}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ est 95 pour 100. Ainsi, chez ces acides, l'influence du second facteur prédomine.

S'il est possible que dans l'ester *cyclohexylidène*malonique la première influence puisse être relativement plus forte qu'elle ne l'est dans les monoacides oléfiniques, il semble que la seconde soit néanmoins assez forte pour prédominer et il s'ensuit que la double liaison passe dans le cycle.

C'est nettement le même facteur qui détermine la stabilité moindre du méthylène-*cyclohexane* (chaleur de combustion 1044^{cal}) comparée à celle du méthyl*cyclohexène* (chaleur de combustion 1041^{cal}).

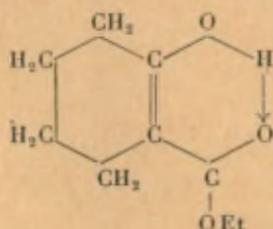
D'autres observations susceptibles d'indiquer la différence de tension dans les cycles du *cyclopentène* et du *cyclohexène* sont celles de Dieckmann (*Ber.*, 55, 1922, p. 2473) sur des esters β -cétoniques, l'ester *cyclopentanone*carbonique et l'ester *cyclohexanone*carbonique. Ces deux esters forment naturellement des mélanges céto-énoliques en équilibre.

Mais alors que le composé à chaîne pentagonale donne un mélange allélotropique qui contient seulement 4,5 pour 100 d'énol, c'est-à-dire à peine plus que son analogue à chaîne ouverte, l'acétylacétate d'éthyle, le composé à chaîne hexagonale, est formé de 76 pour 100 d'énol.



On peut, peut-être, rendre compte de cette différence remarquable dans l'énolisation de deux composés de caractère si semblable en supposant que le dérivé de la cyclopentanone s'énolise moins parce que l'énolisation rencontrerait une résistance du fait de la tension qui naîtrait de l'établissement d'une double liaison dans la chaîne pentagonale.

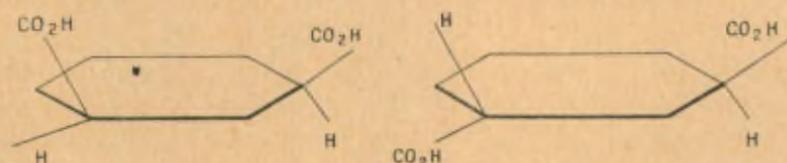
Il semble cependant qu'il y ait plutôt lieu d'expliquer pourquoi le dérivé de la cyclohexanone est si fortement énolesé. On peut, à cet égard, risquer l'explication suivante : dans ce composé, les relations stéréochimiques favorisent particulièrement la coordination de l'hydrogène énolique avec un atome d'oxygène du groupe carboxéthyle. La fixation de l'hydrogène énolique de cette manière rendrait compte de cette observation de Dieckmann que ce composé, malgré sa plus grande teneur en énol, a un caractère acide moins marqué et se transforme en son dérivé cuivrique moins aisément que l'ester *cyclopentanone*carbonique.



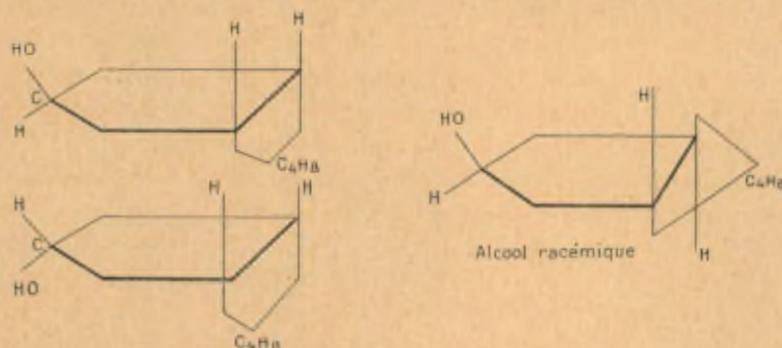
TYPES DE DISSYMMÉTRIE MOLÉCULAIRE DES COMPOSÉS
CYCLIQUES.

Dans les composés organiques cycliques, la présence de substituants sur deux ou plusieurs atomes de carbone du cycle donne naissance en général à la fois à l'isomérisie géométrique et à l'énanthiomérie.

Dans le cas d'isomérisie géométrique déterminée par la présence de deux substituants identiques, la forme *trans* est dissymétrique (à condition que les atomes de carbone substitués ne se trouvent pas sur un diamètre du cycle), mais la forme *cis* a un plan de symétrie et n'est pas dédoublable en inverses optiques. C'est là



la base d'une méthode absolue précieuse pour déterminer la configuration de composés cycliques isomères géométriques. Le cas de l'acide hexahydroisophtalique en est une illustration; l'acide *trans* a été dédoublé par Bøseken et Peek (*loc. cit.*), et ces auteurs ont reconnu que l'acide *cis* était indédoublable.



Alcools isomères géométriques.

Une autre méthode absolue pour la détermination de l'orientation d'isomères géométriques est illustrée par le travail de

Hüchel et Friedrich (*loc. cit.*) sur la *cis* et la *trans*-hydrindanone. Dans ces composés, un groupe cétonique est situé symétriquement par rapport à deux atomes de carbone porteurs de substituants identiques. Par réduction du groupe cétonique en groupe alcool secondaire CH OH, une forme donne deux alcools dont chacun a un plan de symétrie; c'est évidemment la forme *cis*; l'autre forme donne seulement un alcool (racémique); c'est donc la forme *trans*.

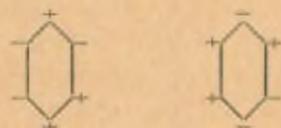
Le concept de l'atome de carbone asymétrique qui, dans la série acyclique, fournit un moyen si commode de reconnaître la dissymétrie moléculaire, convient généralement beaucoup moins bien pour les composés cycliques. Dans ceux-ci, la dissymétrie moléculaire se reconnaît au mieux en notant l'absence de centre, de plans de symétrie et d'axes du deuxième ordre dans la formule spatiale, car une molécule doit posséder au moins un de ces éléments de symétrie pour être superposable à son image dans un miroir.

Le premier exemple observé d'un composé du carbone optiquement actif dont la dissymétrie moléculaire ne puisse être convenablement rapportée à la présence d'un atome de carbone asymétrique est le polyalcool cyclique, appelé inosite, dont la forme *d* a été obtenue par Maquenne (*C. R. Acad. Sc.*, 109, 1890, p. 968) par l'hydrolyse de la pinite et la forme *l* par Tanret (*C. R. Acad. Sc.*, 109, 1890, p. 908), à partir de la quebrachite.



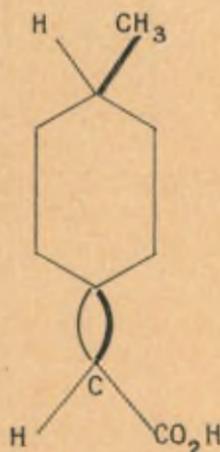
Comme l'a dit Van't Hoff, « il n'est pas évident ou du moins pas suffisamment évident » que la dissymétrie de ce composé soit due à des atomes de carbone asymétriques. Cette dissymétrie s'explique, par contre, immédiatement en considérant les configurations possibles du composé dans la théorie tétraédrique. Neuf arrangements différents des groupes hydroxyle sont possibles, dont sept sont symétriques et deux forment une paire d'énantiomorphes. Ces derniers correspondent aux inosites naturelles *d* et *l*. En représentant un groupe CH OH dont l'hydroxyle est au-dessus

du plan de l'anneau par le symbole $+$ et un groupe CH OH dont l'hydroxyle est au-dessous par $-$, il est aisé de voir que les inosites actives sont celles qui correspondent aux symboles



Un certain nombre de types de dissymétrie moléculaire spécialement dépendante de la structure cyclique ont été réalisés expérimentalement dans ces dernières années.

Un terrain neuf fut défriché lorsque Perkin, Pope et Wallach en 1909 synthétisèrent et dédoublèrent le premier composé qui possédait un de ces types spéciaux de dissymétrie moléculaire, l'acide 4-méthylcyclohexylidène acétique (*J. C. S.*, 95, 1909, p. 1785).



La configuration de cette substance est en relation avec un type moléculaire dont la dissymétrie avait été prévue par Van't Hoff (*La Chimie dans l'espace*, 1875, p. 75). Si l'on peut supposer que lorsque les quatre valences de l'atome de carbone forment deux doubles liaisons, cas de l'atome de carbone central de l'allène $\text{H}_2\text{C} = \text{C} = \text{CH}_2$, elles conservent leur arrangement

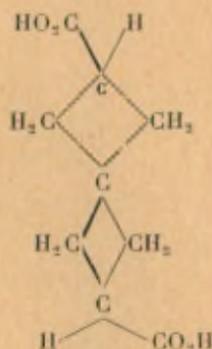
tétraédrique, les dérivés de l'allène du type



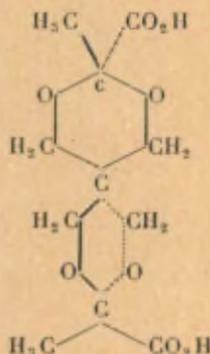
doivent exister sous deux formes énantiomorphes, puisqu'une molécule ayant cette configuration, même si *a* et *c* sont identiques, ne possède aucun élément de symétrie qui conférerait au système la propriété d'être superposable à son image dans un miroir.

Nous pouvons maintenant regarder une paire d'atomes de carbone doublement liés, schématiquement, comme une chaîne à deux atomes de carbone, et si nous dilatons une de ces chaînes à deux carbones d'un allène substitué dissymétriquement en une chaîne hexagonale, nous obtenons une substance du type du composé de Perkin, Pope et Wallach.

Si les deux chaînes à deux atomes d'un allène substitué sont dilatés en chaînes tétraogonales, nous obtenons un type de dissymétrie moléculaire caractérisé par l'acide cyclobutane-*spirocyclobutane* -1:1'-dicarbonique, composé préparé tout d'abord par Fecht (*Ber.*, 40, 1907, p. 3883).

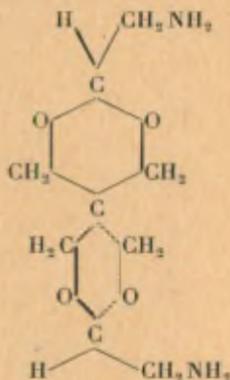


Backer et Schurink ont décrit le dédoublement de ce composé; la rotation spécifique qu'ils indiquent est très petite. Si chacune des deux chaînes alléniques est dilatée en une chaîne à six chaînons, on obtient un type de dissymétrie moléculaire dont plusieurs exemples ont été réalisés par Böeseken et ses élèves. En condensant le pyruvate d'éthyle avec la pentaérythrite, ils obtinrent l'ester de l'acide



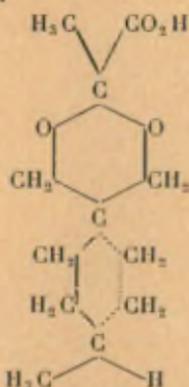
et purent le dédoubler à l'aide de la strychnine.

Un autre dérivé de la pentaérythrite d'un type de configuration analogue, mais contenant des groupes basiques, a aussi été dédoublé (BÖESEKEN et FÉLIX, *Ber.*, 61, 1938, p. 1855; 62, 1929, p. 1310).

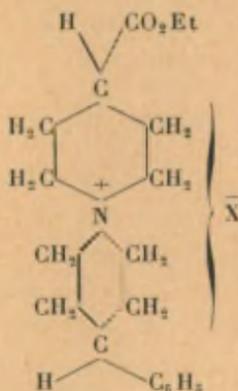


La dissymétrie moléculaire de ces composés, ainsi établie, doit lever tout doute sur la configuration tétraédrique de la pentaérythrite. Böeseken et Félix (*loc. cit.*) ont dédoublé aussi le dérivé

cyclohexanique suivant :



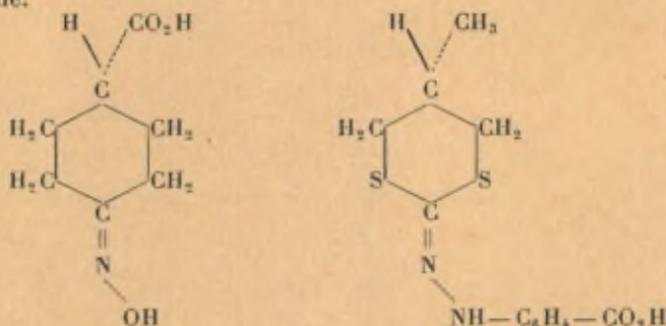
qui appartient aussi à ce groupe de composés dissymétriques spirocycliques. Le premier ion complexe devant sa dissymétrie moléculaire au type de configuration spirocyclique ici considéré, qui fut obtenu sous ses formes optiquement actives, est l'ion positif des sels de phénylcarboxéthylbis-piperidinium dédoublé par Mills et Warren (*J. C. S.*, 127, 1925, p. 2507) :



La dissymétrie de cet ion montre que les sels d'ammonium quaternaires n'ont pas une configuration pyramidale. Nous pouvons donc conclure que les quatre radicaux ont une distribution tétraédrique autour de l'atome d'azote.

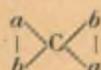
Deux autres composés dont la configuration peut être rapportée schématiquement à celle de l'allène peuvent être mentionnés ici. Ce sont l'oxime de l'acide *cyclohexanone-4-carbonique* et la carboxyphénylhydrazone du dithiocarbonate de méthyltrimé-

thylène.

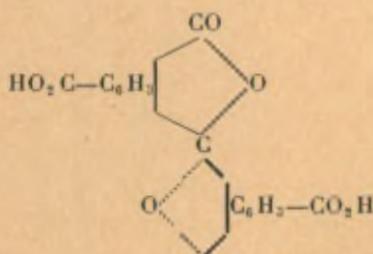


Le premier de ces composés (ainsi que la semicarbazone et la méthylphénylhydrazone correspondantes) a été dédoublé par Mills et Bain (*J. C. S.*, 97, 1910, p. 1866; 105, 1914, p. 64), le dernier par Mills et B. C. Saunders. Des composés de la constitution ci-dessus ne peuvent posséder de dissymétrie moléculaire que si les trois valences de l'azote trivalent doublement lié ne sont pas dans un même plan. Leur activité optique est donc une preuve expérimentale d'une disposition non plane des trois valences de l'atome d'azote en cet état de combinaison.

Une autre classe de composés à molécule dissymétrique est celle des composés spirocycliques du type

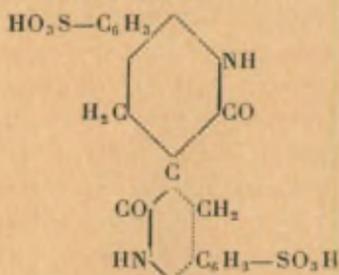


La première substance de cette espèce qui a été dédoublée en ses antipodes optiques est la cétodilactone de l'acide benzophénone-2 : 4 ; 2' : 4'-tétracarbonique, composé très stable (MILLS et NODDER, *J. C. S.*, 117, 1920, p. 1407; 119, 1921, p. 2094).



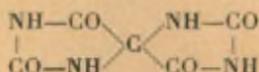
Un autre exemple de cette classe est l'acide bishydrocarbo-

styril-3 : 3'-spirane-6 : 6'-disulfonique



dédoublé par Leuchs, Conrad et Katinszky (*Ber.*, 55, 1922, p. 2131).

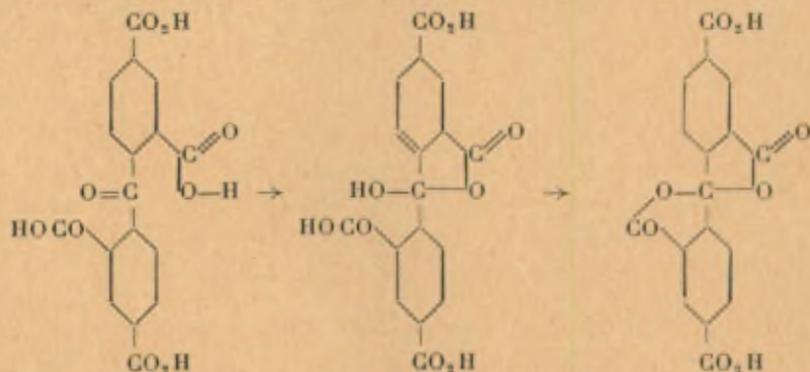
Un composé dissymétrique du même type de configuration et qui offre un intérêt particulier à cause de sa constitution très simple est la spiro-5 : 5 dihydantoïne



récemment dédoublée par Sir William Pope et J. B. Whitworth (*Chemistry and Industry*, 49, 1930, p. 748).

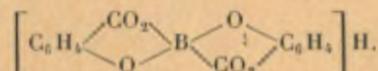
L'aisance très grande avec laquelle se forment certains de ces composés spirocycliques à double chaîne à cinq ou six chaînons confirme avec une force particulière la distribution tétraédrique des valences du carbone. Par exemple, la cétodilactone de l'acide benzophénone-2 : 4 ; 2' : 4'-tétracarbonique se forme si aisément qu'elle se précipite rapidement quand on chauffe une solution de l'acide dans l'acide chlorhydrique dilué.

La formation de la cétodilactone se réalise nettement en deux étapes successives :

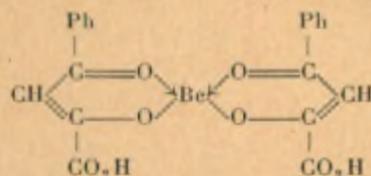


La formation aisée du premier cycle pentagonal indique que deux valences de l'atome de carbone central forment un angle qui est voisin de 108° , angle du pentagone régulier; tandis que celles-ci se trouvent fixées par la formation de l'anneau, les groupes reliés aux deux autres valences de cet atome de carbone sont maintenus dans des positions qui sont évidemment très favorables à la formation d'anneaux à cinq (ou six) chaînons. L'angle des deux valences de cette paire doit être par conséquent voisin de 108° et plutôt un peu supérieur à cette valeur. Il est clair que de tels faits sont plutôt en faveur de la configuration tétraédrique que d'une configuration pyramidale qui exigerait des angles inter-valentiels inférieurs à 90° .

Des composés spirocycliques possédant ce type de dissymétrie ont été employés pour démontrer l'arrangement tétraédrique des valences du glucinium et du bore dans leurs complexes à covalence quatre. Ainsi l'acide disalicyloborique a été dédoublé en ses antipodes optiques par Böseken et Meulenhoff (*Proc. K. Akad. Wetens.*, 27, 1924, p. 174) et l'acide di-(4-chloro-pyrocatechine)-borique par Böseken et Mijs.



De même, la dissymétrie moléculaire des dérivés gluciniques de dicétones non symétriques a été établie par Mills et Gotts (*J. C. S.*, 1926, p. 3131) qui préparèrent l'acide glucinobenzoylpyruvique

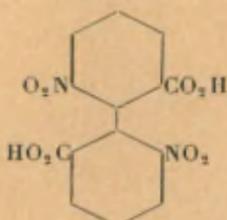


et l'obtinrent sous ses formes optiquement actives. La dissymétrie moléculaire de ce composé montre que les deux atomes d'oxygène de chaque molécule de dicétone sont liés au glucinium et que ces quatre atomes d'oxygène ainsi liés au glucinium ont autour de lui une disposition tétraédrique.

Dissymétrie moléculaire dépendant d'une restriction dans la rotation libre autour d'une liaison simple. — Un type spécial de

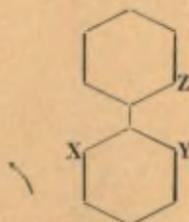
dissymétrie moléculaire, qui ne peut se présenter que dans les composés cycliques, est celui, récemment découvert, dans lequel la molécule a une configuration dissymétrique persistante, non pas imposée directement, comme dans tous les autres types, par la rigidité des liaisons, mais due à la présence de groupes qui, en se bloquant mutuellement, restreignent la rotation libre relative des deux parties de la molécule autour de la liaison simple qui les unit.

L'origine de la découverte d'un tel type de dissymétrie moléculaire se trouve dans l'observation de Christie et Kenner que l'acide 6:6'-dinitrodiphénique est dédoublable en antipodes optiques (*J. C. S.*, 121, 1922, p. 614).



L'interprétation de cette observation remarquable fut rendue difficile par l'existence supposée d'un acide 6:6'-dinitrodiphénique isomère préparé par Schultz (*Annalen*, 203, 1880, p. 108), auquel cette formule avait été assignée par Schmidt et Kämpf (*Ber.*, 36, 1903, p. 3745).

La difficulté fut levée par Christie, Holderness et Kenner (*J. C. S.*, 1926, p. 671), qui montrèrent que l'acide de Schultz était en réalité l'acide 4:6'-dinitrodiphénique

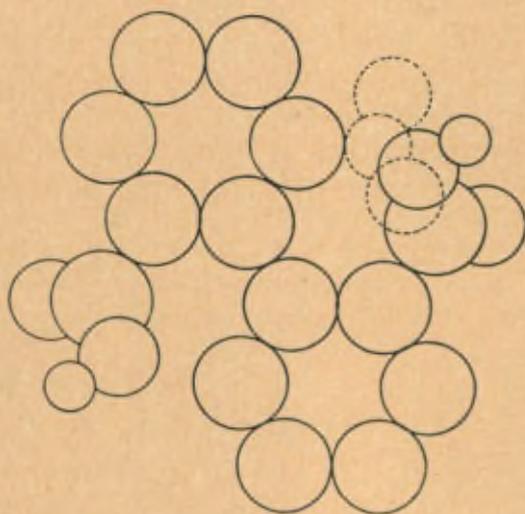


Kenner et ses élèves avaient montré que plusieurs autres acides diphéniques contenant des substituants Cl ou NO₂ étaient dédou-

blables; tous ces dérivés diphényliques énantiomorphes contiennent au moins deux substituants différents X, Y en position 2 et 6 dans un noyau phényle et un troisième substituant Z en position 2' dans l'autre noyau.

L'explication du phénomène apparaît alors clairement. Le substituant Z est bloqué soit par X, soit par Y, de telle sorte que la molécule existe sous deux formes énantiomorphes qui ne peuvent se convertir l'une en l'autre que si Z force l'obstacle de X ou de Y; ce forçement est assez difficile et ne se produit que très rarement. La racémisation d'acides nitrodiphéniques variés a été étudiée par Kuhn et Albrecht (*Annalen*, 455, 1927, p. 272; 458, p. 221); il s'est révélé que les acides diphéniques substitués avec un groupe nitré en position 6 perdent leur activité optique à une vitesse appréciable quand on chauffe les solutions de leurs sels, alors que les acides diphéniques avec deux groupes nitrés, l'un en 6 et l'autre en 6', ne présentent aucune racémisation appréciable.

Fig. 6.

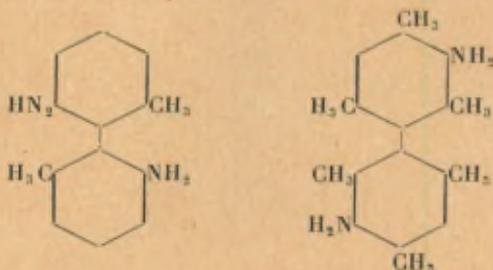


Le groupe des trois sphères en lignes pointillées représente le groupe nitré.

Le diagramme ci-dessus représentant la configuration de l'acide 6-nitrodiphénique (dédoublé par BELL et ROBINSON.

J. C. S., 1927, p. 1695) montre que, dans un dérivé du diphenyle portant des substituants en 2.6 et 6', un noyau phenyle substitué en 6' est nécessairement bloqué par un noyau phenyle substitué en 2.6 dans tous les cas où, comme ici, les substituants sont des groupes tri ou tétraatomiques.

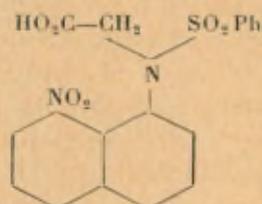
On a établi de deux manières la justesse de cette interprétation du phénomène. En premier lieu, on a montré que la possibilité de dédoubler un dérivé substitué du diphenyle ne dépend pas de la nature des groupes substituants; il suffit que ceux-ci occupent les positions 2 et 6 dans lesquelles leur action de verrou s'exerce. Ainsi Meisenheimer a dédoublé le 2:2'-diméthyl-6:6'-diaminodiphenyle (*Ber.*, 60, 1927, p. 1425) et Meyer et Adams ont dédoublé le 3:3'-diaminodimésityle (*J. Amer. Chem. Soc.*, 51, 1929, p. 630).



Les groupes nitro, carboxyle, amino, méthyle, méthoxyle (KENNER et TURNER, *J. C. S.*, 1928, p. 2340) sont tous capables d'empêcher la rotation libre autour de la simple liaison qui unit les deux noyaux du diphenyle. Nous pouvons donc conclure que l'obstruction de la rotation est d'ordre purement mécanique, c'est-à-dire qu'elle est due, comme l'obstruction offerte par la matière en grande masse, à la répulsion entre les électrons de l'enveloppe extérieure des atomes qui s'approchent, répulsion qui croît rapidement quand la distance de ces atomes devient petite. Il serait bien intéressant de savoir si l'atome de fluor est assez gros pour agir de cette manière.

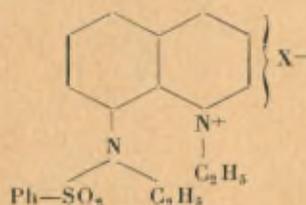
Une seconde manière de soumettre l'explication donnée du phénomène à l'épreuve de l'expérience consiste à rechercher si l'effet subsiste dans quelque autre groupe de composés (aussi différent que possible du groupe des dérivés diphenylés), où son

existence pourrait être prévue en partant de l'hypothèse de l'obstruction. Les dérivés péricisubstitués du naphthalène constituent évidemment un tel groupe. Cette méthode a été appliquée par Mills et Elliott (*J. C. S.*, 1928, p. 1291). Ils examinèrent le dérivé benzènesulfonique de l'acide 8-nitro-1-naphtylamino-acétique,

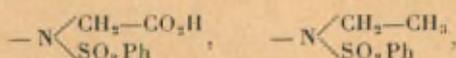


et reconnurent qu'il était en fait dédoublable.

Plus récemment, Mills et Breckenridge ont étudié les sels de 8-benzènesulfonyléthylamino-1-éthylquinolinium; ils ont trouvé qu'eux aussi étaient dédoublables.



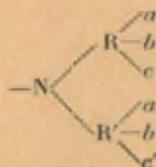
Il est clair que ces substances doivent leur dissymétrie moléculaire au groupe amino-substitué



dont le substituant voisin (8-nitro dans le dérivé naphthalénique, 1-éthyl dans le sel de quinolinium) empêche la rotation autour de la liaison simple unissant l'azote au noyau aromatique. Ces formes actives du dérivé naphthalénique et du dérivé de la quino-
léine se racémisent beaucoup plus vite que celles des dérivés du diphenyle.

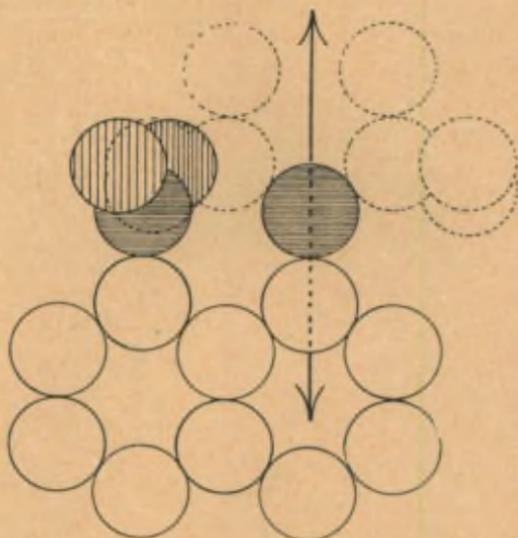
Le diagramme suivant indique la disposition spatiale probable pour un dérivé péricisubstitué du naphthalène dans lequel le

substituant de droite est du type



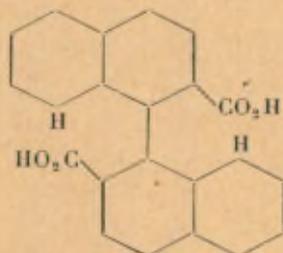
et celui de gauche un groupe nitro-

Fig. 7.



Si l'on considère ces vérifications expérimentales des prédictions basées sur l'hypothèse de l'obstruction, il ne peut guère subsister de doute au sujet de la justesse de l'explication donnée de l'existence de ce type particulier de dissymétrie moléculaire. Les recherches de cet ordre fournissent donc une méthode utile d'examen des relations spatiales dans les molécules des composés organiques, quand elle se trouve être applicable.

Par exemple, le fait que l'acide dinaphtyldicarbonique



peut être obtenu sous des formes optiquement actives, qui offrent une très grande résistance à la racémisation (KUNN et ALBRECHT, *Annalen*, 465, 1928, p. 282), démontre que l'obstruction due à l'atome d'hydrogène est grande quand il est maintenu par son attache à un noyau naphthalénique.

C'est un fait digne d'attention que les recherches relatives à ce type de dissymétrie moléculaire ont pleinement justifié jusqu'ici les représentations que les chimistes organiciens avaient été conduits à se faire de la forme des molécules des composés du carbone.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. MILLS.

M^{me} RAMART. — Si l'on admet seulement une forme allongée pour les molécules d'acide succinique et d'acide glutarique à l'état liquide et en solution, il est difficile de comprendre que ces acides donnent aisément, par simple chauffage, des anhydrides monomoléculaires, alors que dans les mêmes conditions les monoacides ne forment pas d'anhydrides.

M. BRUNI. — Je voudrais rappeler, à propos de la question soulevée par M^{me} Ramart que dans des recherches effectuées il y a trente ans, j'ai trouvé qu'il y avait souvent isomorphisme et formation de cristaux mixtes entre les composés succiniques et les formes fumariques correspondantes, mais jamais entre les dérivés succiniques et les composés maléïques.

Ceci confirme l'opinion de M. Mills, à savoir que la forme usuelle de l'acide succinique et de ses dérivés est celle où les groupements carboxyles sont le plus éloignés l'un de l'autre.

M. ARMSTRONG. — Je m'étonne de voir M. Mills admettre que dans son état d'équilibre, l'acide succinique a une configuration trans. De nombreux faits semblent indiquer que les groupements oxygénés s'attirent mutuellement. Normalement, les deux carboxyles se bloqueraient donc et il n'y aurait plus guère possibilité de rotation.

M. RUZICKA. — Je voudrais exposer quelques faits nouveaux qui sont de nature à confirmer certaines thèses soutenues par le rapporteur.

La chaleur de combustion par groupe CH_2 , de diverses substances cycliques ayant un anneau à grand nombre d'atomes de carbone, est à peu près la même que dans le cas du cycloheptane, à savoir : 156,7 calories. Ceci est en concordance avec le fait qu'Alex. Muller a trouvé, par l'examen röntgénographique les mêmes inter-

férences pour des substances dont l'anneau comporte un grand nombre de chaînons (les dicétones à 24 et 28 termes) et pour les longues chaînes aliphatiques.

En ce qui concerne l'interprétation de la formation de grands cycles à partir des sels de thorium des acides bibasiques, je voudrais attirer l'attention sur le fait qu'on peut utiliser non seulement les sels de thorium, mais encore ceux des autres métaux des quatrième et troisième groupes du tableau périodique, y compris les terres rares, ainsi que les sels d'uranyle.

L'action particulière de ces métaux ne peut donc être attribuée à un simple effet de valence; on trouve en effet dans ces groupes des éléments ayant la même atomicité que des métaux dont les sels sont inutilisables pour la formation de composés à grand cycle.

L'influence exercée par les groupements alkyles fixés au voisinage des carboxyles sur la facilité de cyclisation dépend du nombre d'atomes de carbone de l'anneau obtenu : c'est ainsi que la présence de substituants méthyles en position α des carboxyles augmente les rendements dans la préparation des cétones dont le cycle est de 5 à 7 atomes de carbone, tandis que les mêmes groupements méthyles en α ou β empêchent au contraire presque totalement la formation des anneaux en C_{12} et C_{17} .

La distance de deux chaînes méthyléniques semble, d'après le rapport et aussi d'après ce qui a été dit au cours de cette discussion, être d'environ $3,7 \text{ \AA}$, comme l'avait trouvé Alex. Muller par l'étude röntgenographique des combinaisons aliphatiques. Ceci va nous permettre d'interpréter le fait que l'on obtient des rendements minima en cétones cycliques lorsque la densité du produit obtenu est la plus grande. Si l'on admet en effet que cette distance de $3,7 \text{ \AA}$ est déterminée par le volume des atomes de carbone et d'hydrogène, on est obligé d'attribuer à la sphère d'hydrogène un diamètre de $2,5 \text{ \AA}$ si l'on admet $1,54 \text{ \AA}$ pour celui du carbone. Si l'on essaie ensuite d'adapter les atomes de C et H sur le squelette du modèle tétraédrique des différents anneaux, on n'éprouve aucune difficulté dans le cas des petits anneaux, ne contenant pas plus de 8 atomes de carbone, tandis que pour les termes supérieurs la place manque en partie. Cet effet est maximum pour les anneaux à 10 et 11 termes, tandis que l'espace libre

augmente de nouveau avec le nombre croissant de chaînons, de sorte que pour les cycles à plus de 15 atomes, les atomes d'hydrogène disposent à nouveau de place nécessaire. On arrive aux mêmes conclusions en ne représentant pas isolément les atomes de carbone et d'hydrogène, par des sphères, mais en considérant le volume global occupé par les groupes méthyléniques et les chaînes. Il est cependant plus simple et plus démonstratif de construire des modèles à l'aide d'atomes individuels plutôt que de se servir de chaînes non détaillées.

M. JAEGER. — M. Mills utilise les différences entre les chaleurs de combustion d'hydrocarbures homologues pour mesurer la variation d'énergie potentielle due à la déflexion des valences du carbone dans les molécules.

Ses conclusions ne me paraissent pas valables parce qu'elles reposent sur un principe inexact. La chaleur de combustion, en effet, mesure la variation d'énergie totale, et non pas d'énergie libre du système. Ces deux valeurs ne seraient identiques qu'au cas où l'on effectuerait la combustion au zéro absolu. On fait ici la même erreur que celle commise il y a 50 ans par Berthelot et son école.

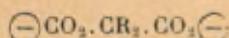
Étant donnée de plus la petitesse des différences citées par M. Mills, ses raisonnements ne me paraissent guère convaincants.

M. T. M. LOWRY. — Existe-t-il une méthode permettant de mesurer l'énergie libre des hydrocarbures ?

M. INGOLD. — M. Mills a fait remarquer que les distances entre les carboxyles semblent prouver l'existence de configurations favorisées liées à une restriction de la rotation des carbones l'un par rapport à l'autre. On peut se demander par conséquent si ce phénomène n'est pas de nature à faire admettre que la déflexion des valences est un facteur déterminant de la configuration.

La réponse la plus simple à cette question est de faire remarquer que dans l'acide malonique où les distances entre carboxyles s'accordent aussi bien avec la déflexion des valences que dans l'acide glutarique, les effets observés ne peuvent être dus à une restriction de la rotation.

Cette conclusion est basée sur l'hypothèse d'une distribution uniforme de la charge électrique entre les deux atomes d'oxygène de l'ion carboxylique, alors que la distance dont dépend K_1/K_2 ⁽¹⁾ est celle des charges dans



On obtient une autre réponse en considérant le parallélisme qui existe, d'une façon générale et aussi dans les détails, entre les distances des carboxyles des acides glutariques substitués et la facilité de fermeture de chaîne entre les atomes de carbone α et α' .

Des raisonnements géométriques simples montrent qu'il est impossible d'interpréter par la rotation seule chacune des données relatives au degré de juxtaposition des différentes paires de valences des carbones α et α' , ainsi que le parallélisme des divers résultats.

Ce n'est que par la diminution de la distance des carbones α et α' que les diverses paires de valences de ces atomes peuvent être amenées à plus grande proximité, et cela, toujours simultanément.

M. BÆSEKEN. — Je voudrais attirer l'attention sur le fait que les réactions d'ouverture ou de fermeture de cycle sont fort compliquées.

En étudiant l'hydratation des anhydrides succiniques et glutariques, nous avons bien constaté que le dernier réagit un peu plus rapidement avec l'eau, mais en collaboration avec M. Verkade, nous avons trouvé des différences très considérables dans la vitesse de transformation des anhydrides d'acides non cycliques en acides. Cette vitesse est fortement influencée par l'introduction de groupes méthyles et autres. Il y a certainement superposition de deux phénomènes : l'ouverture de chaîne et l'hydratation. On ne peut guère tirer de conclusions de ces expériences.

La formation de cétones cycliques à partir de biacides dépend non seulement du nombre de chaînons de la molécule, mais encore

(1) K_1/K_2 étant la constante de dissociation correspondant aux deux fonctions acides.

de la nature métallique du sel utilisé, ainsi que de la distance entre cet atome et ceux qui y sont liés.

On doit en définitive se montrer très prudent dans les conclusions tirées des rendements en cétones cycliques, ou de l'ouverture de chaîne des anhydrides de biacides.

M. F. SWARTS. — La détermination de l'énergie absorbée par la déflexion des valences du carbone dans les cyclanes est basée sur la mesure des chaleurs de combustion de ces derniers.

On en déduit la valeur de la déformation de l'angle valentiel, laquelle serait nulle pour le cyclohexane et atteindrait 4° dans le cyclopentane.

C'est la donnée thermochimique relative au cyclopropane qui a servi de base aux calculs de M. Mills, tandis que la chaleur de combustion du cyclobutane et du cyclopentane ont été déduites de celles des dérivés méthylés correspondants.

On peut émettre des doutes sérieux sur la signification des données fournies par ces calculs. La chaleur de combustion de C_3H_6 est celle de Thomsen; la précision de cette donnée est sans doute insuffisante, si l'on songe à la difficulté d'obtenir le cyclopropane ou ses dérivés complètement exempts de composés du propylène. Il n'est, de plus, point établi que la substitution méthylée dans le cyclobutane et le cyclopentane ait la même valeur énergétique. Aussi me paraît-il téméraire de conclure notamment que dans l'anneau du cyclopentane il y aurait une tension supérieure à celle du cyclohexane.

Dans son remarquable mémoire, M. Mills émet d'ailleurs le vœu de voir reprendre la détermination des chaleurs de combustion de cette série.

Je voudrais dire quelques mots sur l'interprétation très ingénieuse proposée par M. Mills pour expliquer la tension des cycles par la répulsion entre les côtés opposés de ceux-ci, en raison de leur proximité trop grande, leur distance étant inférieure à la distance minima qui sépare les chaînes hydrocarbonées de deux molécules voisines — $(3,75 \text{ \AA})$. Je ferai remarquer que cette distance minima peut être imposée par la répulsion due aux atomes d'hydrogène de CH_2 ; cette répulsion n'intervient pas dans les

anneaux cyclohexaniques, les atomes d'hydrogène y étant placés en dehors de l'aire de l'anneau.

M. BACKER. — M. Mills interprète le fait que l'acide diisopropylsuccinique est vingt fois plus fort que l'acide succinique substitué comme étant un argument important en faveur de la thèse du voisinage des deux carboxyles.

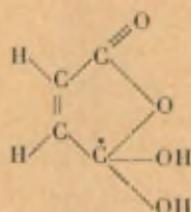
Je voudrais lui demander s'il a aussi déterminé la seconde constante de dissociation. Si elle est plus faible dans le cas de l'acide substitué, ce serait un nouvel argument en faveur de cette thèse.

M. ROBINSON. — La formule de constitution attribuée par M. Mills à l'acide succinique représente bien les propriétés de cette substance. Il est en effet relativement difficile de préparer son anhydride; il se différencie sensiblement à ce point de vue des acides alkylsucciniques.

M. LOWRY. — Au cours du Conseil de Chimie de 1925, M. W. L. Bragg a émis l'hypothèse que, dans les composés hydrogénés, le proton pénètre à l'intérieur de la coque électronique de l'atome auquel il est lié. La chaîne latérale de substances telles que C_6H_5F , C_6H_5OH , $C_6H_5NH_2$, $C_6H_5CH_3$ se ramène donc, en principe, à un atome unique englobant dans sa coque électronique 0, 1, 2 ou 3 protons. On peut invoquer, à l'appui de cette manière de voir, la difficulté qu'on éprouve à mettre en évidence l'influence des atomes d'hydrogène dans la structure cristalline : c'est ainsi que dans l'acétate basique de béryllium l'axe de symétrie passant par les groupes méthyle est binaire et non ternaire, comme on aurait pu s'y attendre. M. Mills, dans son rapport, utilise un schéma dans lequel il ne représente pas les atomes d'hydrogène, ce qui me paraît tout à fait légitime; mais plus loin il donne une formule destinée à représenter « l'obstruction réciproque de deux atomes d'hydrogène ». Ceci me paraît incorrect, sauf dans la mesure où il y aurait lieu de tenir compte du gonflement des atomes de carbone ou d'oxygène provoqué par l'absorption d'un proton.

M. KUHN. — Je voudrais attirer l'attention sur la complexité

des phénomènes de fermeture de chaîne. C'est ainsi que A. Wassermann a pu obtenir, pour l'acide maléique, deux stéréoisomères de forme



en chauffant l'anhydride correspondant avec des alcools supérieurs (menthol, bornéol) tandis que la réaction ne se produit pas avec les alcools inférieurs.

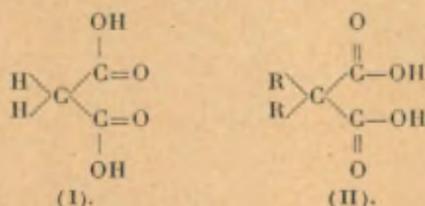
M. MILLS. — En réponse à M^{me} Ramart, je ferai remarquer que les molécules d'un composé à chaîne ouverte, à l'état liquide ou en solution, ne peuvent être fixées en une configuration rigide quelconque. Il y aura néanmoins une configuration plus stable qu'aucune autre et chaque molécule oscillera autour de cette configuration de stabilité maxima.

J'ai émis l'hypothèse que la configuration la plus stable de l'acide succinique est celle pour laquelle les groupements carboxyles se trouvent environ à leur éloignement maximum, tandis que dans les acides alkylsucciniques, par suite de l'action réciproque des groupes alkyles et carboxyles, la configuration de plus grande stabilité est telle que les groupements carboxyles y sont amenés plus près l'un de l'autre par suite d'une rotation partielle autour de la liaison centrale de carbone à carbone. De cette façon, une plus petite déformation de la configuration d'équilibre, déformation aussi plus fréquente, suffira pour amener les groupements carboxyles dans une position permettant leur action réciproque.

Il n'est pas étonnant que la formation d'anhydride à partir d'acides succiniques ait lieu beaucoup plus facilement que celle des acides monocarboxylés, étant donné que, dans les premiers, les groupes qui réagissent se trouvent dans la même molécule et peuvent être amenés en position favorable à l'interaction par rotation autour de trois liaisons simples, avec très peu ou pas de déflexion de valence.

J'apprécie les arguments sur lesquels M. Armstrong se base pour suggérer que la position d'équilibre de l'acide succinique est celle où la distance entre les carboxyles est minima. Je ne crois cependant pas que cette suggestion soit exacte, étant donné que ces arguments conduiraient à la conclusion que l'acide maléique doit être plus stable que l'acide fumarique.

En réponse à M. Ingold, je ferai remarquer que même dans les acides maloniques, les constantes de dissociation électrolytique peuvent être influencées par les configurations d'équilibre de la molécule. Les degrés d'ionisation doivent dépendre de la forme des molécules non ionisées et à demi-ionisées autant que de la distance entre les charges de l'ion divalent et l'on peut imaginer une série continue de configurations d'équilibre de molécules non ionisées se plaçant entre les configurations figurées par (I) et (II)



et résultant des attractions relatives des différents radicaux R d'une part sur les composants = O et — OH des groupements carboxyles d'autre part.

En ce qui concerne le second point, la formation plus ou moins facile d'anneaux à trois éléments par union des atomes de carbone α et α' des acides β alkylglutariques, il n'est pas du tout certain que les différences de configuration d'équilibre ne jouent aucun rôle dans la fermeture de l'anneau.

Les observations de Lanfear et Thorpe sur les dérivés dibromés de l'éther de l'acide cyclopentane-1.1-diacétique semblent indiquer qu'elles sont d'une importance considérable dans l'orientation de la réaction.

La critique de M. Jaeger nous paraît attribuer une importance excessive à un point de vue académique, car la comparaison des chaleurs de combustion de deux hydrocarbures très voisins et de même composition constitue évidemment un cas où la différence entre l'énergie libre et l'énergie totale est très petite.

En admettant que dans une chaîne méthylénique dépourvue de tension et au zéro absolu, il faille des quantités égales de travail pour rompre les liaisons C—C et C—H, il est strictement permis d'égaliser les différences des chaleurs de combustion sous volume constant, aux différences d'énergie potentielle de tension par groupe CH_2 ; à la condition que la capacité calorifique par groupe CH_2 à la température de l'expérience soit la même pour les deux substances, ce qui est probablement le cas, d'une façon très approchée pour les termes voisins de la série des hydrocarbures alicycliques.

L'absence de données permettant d'appliquer les petites corrections nécessaires ne semble pas constituer une raison plausible pour abandonner toute tentative d'utiliser les chaleurs de combustion de ces composés à l'obtention des renseignements approchés sur leur tension intraannulaire.

En établissant mon rapport, j'ai considéré attentivement la question soulevée par M. Swarts concernant le choix des points entre lesquels il convenait de mesurer la largeur des anneaux cyclopentanique et cyclohexanique, pour pouvoir faire la comparaison avec les résultats de Müller relatifs à la distance minima à laquelle peuvent se rapprocher deux chaînes méthyléniques. La distance que j'ai choisie n'est pas celle qui sépare les centres des atomes de carbone, mais exactement, comme Müller, la distance entre les centres de diffraction qu'il estime se trouver à $0,26 \text{ \AA}$ des premiers.

LES SPIRANES

PAR M. J. BÖESEKEN

I.

Votre Comité m'a fait l'honneur de m'inviter à faire un rapport sur les spiranes; c'est avec une vive satisfaction que je donne suite à sa demande.

Il m'a semblé que votre intention n'était pas de me voir traiter de toutes les données de la littérature sur les spiranes; cela constituerait une monographie bien trop étendue à plusieurs points de vue, et loin d'être toujours également intéressante.

Je me suis donc borné à mettre en évidence l'importance de ces combinaisons au point de vue de la stéréochimie.

On a fréquemment réservé le nom de spiranes aux composés dans lesquels un seul atome de carbone appartient en commun à deux anneaux dans la composition desquels peuvent entrer, outre le carbone, de l'azote, de l'oxygène, etc.

Je pense qu'il conviendrait d'étendre la signification du terme « spirane » en l'appliquant à toutes les molécules dans lesquelles un atome quelconque est commun à deux systèmes annulaires. Il convient de remarquer toutefois que l'on connaît nombre de substances importantes, dans lesquelles un seul atome est commun à trois systèmes annulaires; les propriétés de ces combinaisons s'harmonisent parfaitement avec celles des substances précédentes; mais la dénomination de spiranes paraît peu indiquée en ce qui les concerne.

Les spiranes sont relativement nouveaux :

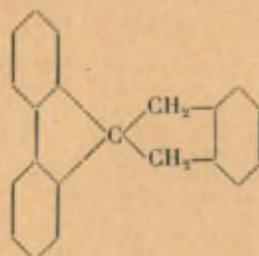
En publiant son aperçu classique de la chimie des substances alicycliques (1905), O. Aschan a exprimé l'opinion que l'on ne connaissait qu'un seul spirane, à savoir : le dérivé du spiro-

4.5-cyclane-1, obtenu par Meiser (*Ber.*, 32, 1899, p. 2054), par la transformation pinacolique de la cyclopentanone-pinacone.

C'était là une erreur, puisqu'en 1881, Hjelt (*Ber.*, 14, 1881, p. 627) avait déjà obtenu un spirane en faisant agir le brome sur l'acide diallylmalonique, et que Tollens et ses élèves avaient préparé les diacétals de la pentaérythrite avec les aldéhydes formique et benzoïque, que l'on peut ranger également parmi les spirocyclanes et qui ne sont certes pas les moins intéressants (*Ann.*, 289, 1896, p. 28 et 35).

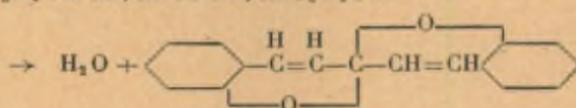
C'est en 1907 (*Ber.*, 40, 1907, p. 3885) que H. Fecht prouva que l'hydrocarbure C_8H_8 obtenu par Gustavson en traitant l'éther tétrabromhydrique de la pentaérythrite par le zinc, ne pouvait être le vinylcyclopropane, mais était le plus simple des spirocyclanes, ce qui fut d'ailleurs confirmé par N. Zélinisky (*Ber.*, 46, 1913, p. 160).

C'est encore H. Fecht qui, à partir de ce même éther $C(CH_2Br)_4$ et d'éther malonique, prépara l'acide spiro-3.3-heptane-dicarbo-
nique; il prépara en outre quelques spiranes à partir du bromure d'orthoxylylène et du fluorène et du dicétohydri-
dène, tels que



Il conclut de ses travaux que ces combinaisons annulaires paraissant n'offrir en principe rien de nouveau, il n'y avait pas lieu de poursuivre ces recherches.

Peu après, H. Decker et H. Felser préparèrent un spirane contenant de l'oxygène, par la déshydratation de la dicoumaryl-
cétone

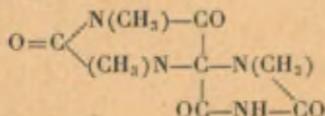


(*Ber.*, 41, 1908, p. 2997); il en résulte que la facile formation de lactone chez l'acide *cis*-coumarique se retrouve dans cette cétone, bien que l'atome de carbone médian ne soit pas porteur du groupe OH.

On peut rapprocher cette réaction de ce qui se passe dans les sucres : on y voit le déplacement d'un des atomes d'hydrogène d'un des hydroxyles phénoliques vers le groupe CO médian avec formation d'anneau.

Il est digne de remarque que les auteurs qui attirent l'attention sur la stabilité des spiranes n'aient pas soulevé la question de savoir si les deux anneaux hexatomiques ainsi formés ne donnent pas lieu à des perturbations stéréochimiques mutuelles.

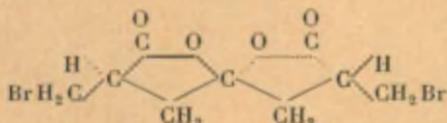
En 1911, Biltz et Krebs (*Ber.*, 44, 1911, p. 282) ont prouvé par synthèse que l'hypo-caféine, engendrée par oxydation de la caféine, est un spiro-uréide



et que dès lors ce spirane avait déjà été découvert par Fischer en 1882 (*Ann.*, 215, p. 288); ce dernier auteur mentionne sa stabilité extrêmement grande envers les acides et les oxydants acides.

C'est aussi en 1911 que Radulescu fut le premier à comprendre l'importance des spiranes au point de vue stéréochimique (*Bull. Soc. Stiinta Bucaresti*, 20, p. 281), et il n'omit pas de signaler que ces combinaisons doivent être susceptibles d'activité optique, sans posséder d'atome de carbone asymétrique.

Bien qu'il n'ait pas réussi à isoler une combinaison optiquement active, il obtint avec Pulyon ainsi que l'on pouvait s'y attendre d'après la théorie, les trois racémates isomères de la molécule figurée ci-dessous



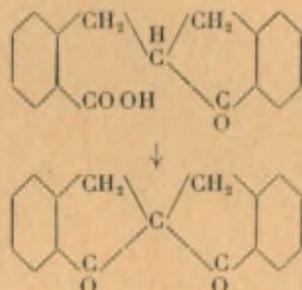
Radulescu a continué ces recherches, d'abord en collaboration

avec Leuchs; par la suite ces deux auteurs ont poussé plus loin ces travaux, chacun d'eux travaillant avec des collaborateurs.

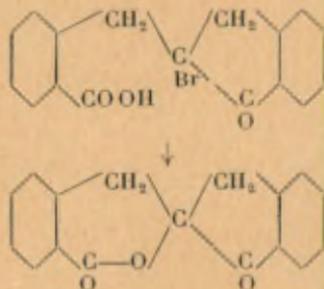
Radulescu se représente les deux anneaux de cette molécule situés dans deux plans se coupant à angle droit, il signale aussi la stabilité de ces systèmes annulaires.

Herman Leuchs et Gieseler concluent, d'autre part (*Ber.*, 45, 1912, p. 2114), que leur formule spatiale ne possède pas de plan de symétrie bien que ne renfermant pas d'atome asymétrique, ce qui implique naturellement que les anneaux ne soient pas parfaitement symétriques.

Leuchs et Wütke (*Ber.*, 46, 1913, p. 2420) ont cherché à scinder l'acide formulé ci-dessous en antipodes optiques, et à en obtenir par formation d'anneau, le spirane optiquement actif. Toutefois, par suite de transformation cétone-énolique, cet acide se racémisa si rapidement, qu'ils ne réussirent pas dans leur tentative.

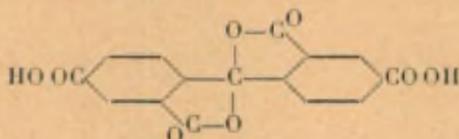


Ils parvinrent cependant à préparer un spirane optiquement actif, en bromant d'abord l'acide α -hydrindone- β -benzyle- σ -carbo-
nique actif et en le transformant ensuite en lactone active par enlèvement de H Br (*Ber.*, 47, 1914, p. 1016).



Par suite de la disparité des groupes, on peut considérer ce cas comme normal; il faut admettre toutefois que les deux anneaux sont situés dans des plans se coupant à angle droit.

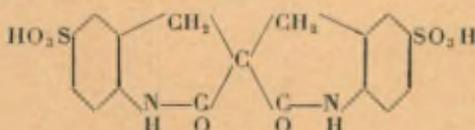
W. H. Mills et Ch. R. Nodder (*Journ. Chem. Soc.*, 117, 1920, p. 1407) furent les premiers qui réussirent à obtenir un spirocyclane sous la forme optiquement active en scindant la cétodilactone de l'acide benzophénone-2.4.2'.4'-tétracarbonique au moyen de l' α -phényléthylamine active.



($[\alpha]_D^{20} = -17^{\circ},4$ en solution dans l'acétophénone).

Sous l'influence des alcalis, la rotation disparaît graduellement, ce qui s'explique sans doute par l'ouverture de l'anneau spiranique.

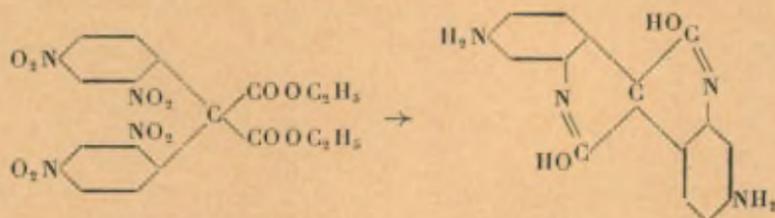
Puis, ce furent Leuchs, Conrad et Katinsky (*Ber.*, 55, 1922, p. 2131), qui dédoublèrent le spirane figuré ci-dessous au moyen de son sel de quinine.



Ce spirane accuse une très forte rotation.

Il est absolument stable en présence d'alcali dilué, étant donné que l'anneau résiste à ce réactif.

Enfin, Radulescu (*Bull. Soc. Stiinte Cluj*, 1, p. 306) a obtenu par réduction alcaline la transformation suivante :



Ce diaminodicarbazolylspirane a pu être scindé aisément par le

bromocamphresulfonate d'argent, et la base lévogyre a pu être isolée.

Radulescu a cherché aussi à obtenir un spirane actif en condensant la pentaérythrite avec deux molécules d'un aldéhyde (*loc. cit.*, p. 192-200), mais il n'y a pas réussi.



L'isolement d'un produit actif dans ce cas particulier aurait été d'une grande importance, étant donné que de divers côtés, on avait soutenu que dans la pentaérythrite, les quatre groupes CH_2OH ne se rangeraient pas d'une façon tétraédrique autour d'un carbone central, mais occuperaient les angles d'une pyramide quadrilatérale dont l'atome de carbone formerait le sommet. C'est en isolant la dibenzal-pentaérythrite dextrogyre (*Ber.*, 61, 1928, p. 789) et en séparant en leurs composants optiquement actifs, d'une part le produit de condensation de la pentaérythrite avec l'acide pyruvique (par la strychnine) et, d'autre part, son produit de condensation avec l'aminoacétaldéhyde (par l'acide malique), que nous avons pu remettre en honneur la structure tétraédrique des dérivés de la pentaérythrite (*Ber.*, 61, 1928, p. 1855; 62, 1929, p. 1310).

Nous avons comparé les röntgenogrammes de la dibenzal-pentaérythrite active avec ceux de la dibenzal-pentaérythrite ordinaire. Ils sont absolument identiques, de sorte que l'on peut être convaincu que l'on se trouve bien en présence d'une modification active et de son racémate, laquelle possède par conséquent une configuration tétraédrique.

Le fait d'ailleurs que nos préparations de diacétals, à partir d'aldéhydes ou de cétones à groupes inégaux, lesquels acétals sont tous produits bien cristallisés, ne nous ont jamais fourni d'isomères géométriques, exclut l'hypothèse d'une configuration pyramidale de la pentaérythrite et constitue une preuve de plus de leur configuration tétraédrique.

Ces recherches montrent l'importance des carbospiranes simples, au point de vue de la chimie dans l'espace.

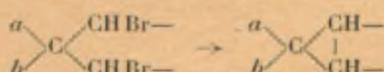
J'attire l'attention sur le cas de la spiro-5.5-dihydroantoiné (*Chem. et Ind.*, 1930, p. 148), obtenue par W. J. Pope et J. B. Withworth; elle est lévogyre en substance, mais dextrogyre

en solution ammoniacale, apparemment parce qu'en substance elle se trouve à l'état cétonique, tandis que son sel est sous la forme énolique.

On peut d'ailleurs constater que l'acétal de la pentaérythrite avec l'aminoacétaldéhyde possède aussi une rotation inverse de celle de ses sels. Il est probable qu'en mesurant la vitesse du changement de pouvoir rotatoire, on pourra décider si l'on a affaire à une transformation intramoléculaire, ou à une réaction d'ions. Toujours est-il que ces observations ouvrent le champ à des problèmes intéressants.

On a cru aussi, mais à tort cette fois, que la formation de carbospiranes pouvait donner des indications à un autre point de vue, celui des tensions annulaires.

Thorpe et Ingold et leurs élèves (*Journ. Chem. Soc.*, 107, 1915, p. 1080; 115, 1919, p. 320; 117, 1920, p. 1579; 119, 1921, p. 810, 1199, 1315; 121, 1923, p. 513, 1821; 123, 1924, p. 122) ont envisagé le point de savoir si l'angle intervalentiel de deux groupes, liés à un même atome de carbone, ne pourrait être calculé par la formation plus ou moins facile d'un anneau triatomique.



Quand cet atome de carbone fait partie d'un anneau, il se forme des spiranes.

Ils émirent d'abord l'hypothèse que cet angle intervalentiel serait fonction de l'angle que forment les deux autres valences *a* et *b* de cet atome de carbone (celles-ci pouvant être engagées dans une formation annulaire). Par la suite, ils tinrent compte du volume occupé par les atomes de carbone et d'hydrogène (*Journ. Chem. Soc.*, 119, 1921, p. 305).

Si ce dernier angle devient plus grand que $109^{\circ}28'$, comme dans les anneaux hexa- et hepta-atomiques, l'autre angle deviendrait plus petit pour compenser la tension annulaire et faciliterait par là la formation de l'anneau triatomique. Les auteurs calculent cette formation plus ou moins facile à des minutes près et croient trouver, dans les rendements obtenus, une confirmation de leur hypothèse.

Radulescu critique cette conception (*Bull. Soc. Stiinte Cluj*,

III, 1926, p. 142) en faisant remarquer qu'il faut tenir compte, dans ces phénomènes, non seulement de la tension telle que l'a définie Baeyer, mais encore d'autres facteurs.

C'est ainsi que l'on constate des différences assez grandes si l'on compare les vitesses de réactions de deux homologues à chaîne ouverte.

Il attire aussi l'attention sur le fait que la variation de la tension du champ de valence est mesurée par des données thermodynamiques, qui n'ont rien à voir, ni avec la vitesse, ni encore moins avec les rendements d'une réaction.

Tout en rendant hommage aux beaux travaux de ces savants, il faut bien convenir que leur théorie pêche par la base, les recherches de ces dernières années ayant montré qu'il n'existe pas de tension annulaire dans les anneaux à plus de cinq chaînons.

La détermination des chaleurs de combustion (*Journ. pr. Chem.*, 2^e série, 45, 1892, p. 494), qui n'accuse pas d'excès de quelque importance par rapport à la chaleur de combustion calculée des hydrocarbures à chaîne ouverte correspondants (*Ber.*, 53, 1920, p. 1281), avait d'ailleurs donné les premières indications sur cette absence de tension.

L'étude de la formation de combinaisons cycliques des diols 1.2 avec l'acide borique et avec l'acétone a prouvé par la suite que les cis-cyclohexane diols se comportent tout autrement que les cis-cyclopentane diols et que les premiers se comportent à ce point de vue plutôt comme des glycols à chaîne ouverte et mobile que comme des substances dont les hydroxyles sont fixés dans l'espace par la tension d'un anneau. On ne peut considérer les anneaux de six chaînons et plus, comme constitués par des plans horizontaux rigides, mais bien par des surfaces mobiles et ondulantes, de sorte que, sous l'influence des forces internes, les groupes fixés sur les atomes de carbone voisins se déplacent presque aussi librement que dans les molécules à chaîne ouverte (*Rec.*, 40, p. 553-567).

Indépendamment de mes recherches, E. Mohr (*Journ. pr. Chem.*, 2^e série, 98, 1918, p. 315; *Ber.*, 55, 1922, p. 230) a discuté la possibilité pour les cis- et trans-décahydronaphtalènes d'être constitués par des anneaux hexatomiques dépourvus de tension, selon la conception de Sachse (*Ber.*, 23, 1890, p. 1363; *Z. Phys.*

Ch., 10, 1890, p. 328) (voir aussi O. ASCHAN, *Alicyclische Verbindungen*, p. 328-331).

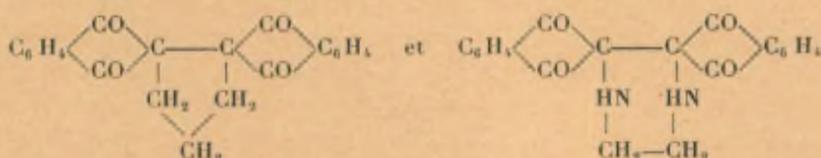
W. Huckel et ses élèves (*Ann.*, 441, 1925, p. 1; 451, 1926, p. 9, etc.) ont montré plus tard par la préparation de deux *cis-trans*-décalines et de leurs dérivés que seule l'hypothèse de Mohr-Aschan peut donner une explication rationnelle de leur existence.

La formation plus ou moins facile de spiranes observée par les chimistes anglais ne peut donc dépendre d'une tension plus ou moins grande dans un anneau à cinq chaînons ou davantage. Il est possible qu'elle soit en relation avec la mobilité, si l'on admet que les atomes qui interviennent dans la formation du second anneau du spirane se trouvent durant un laps de temps plus ou moins grand dans une situation favorable.

Les groupes liés à l'un des carbones d'un anneau à cinq atomes ou moins occupent une place fixe, ils sont beaucoup plus mobiles dans un anneau de plus de cinq atomes; il peut en résulter une plus grande probabilité de réaction entre des groupes permettant la formation d'un anneau triatomique.

Une interprétation vraisemblable des faits constatés par Thorpe et Ingold, c'est que la probabilité de réaction augmente en même temps que le nombre de positions favorables dues à la mobilité du système.

Les carbospiranes simples sont plus répandus qu'on ne l'a cru d'abord. Les fluorescéines par exemple appartiennent aussi à cette catégorie. On a préparé aussi des bis-spiranes



(D. RADULESCU, *Bull. Soc. Stiinte Cluj*, I, p. 335 et 356) qui n'offrent du reste pas de particularités inattendues.

II.

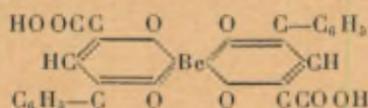
Outre le carbone, d'autres éléments peuvent devenir le nœud de deux et même de trois anneaux. Dans le cas du carbone, avec

ses quatre valences équilibrées, on se trouve en quelque sorte en présence de systèmes fermés; les atomes y sont presque toujours liés d'une manière non polaire, la molécule forme ainsi une unité saturée.

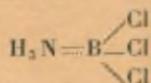
Les combinaisons qui se rapprochent le plus des carbospiranes sont celles des éléments bivalents liés normalement à deux atomes, c'est-à-dire où chacun de ceux-ci pénètre au moyen d'un électron dans la coque des électrons de valence de cet atome et où la liaison avec d'autres atomes est aussi assurée par l'introduction de deux de leurs électrons de valence dans la coque de l'atome central.

Il peut se former, de cette manière, des spiranes qui rappellent parfaitement les spiranes du carbone et qui sont susceptibles d'être obtenus à l'état optiquement actif s'ils sont asymétriques.

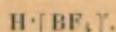
W. H. Mills et R. A. Gotts ont réussi ainsi à préparer un spirane de l'élément bivalent le plus simplement construit (*Journ. Ch. Soc.*, 129, 1926, p. 3121) à savoir le béryllium; ils ont montré par là que les liaisons particulières des deux atomes d'oxygène non saturés y sont solidement attachées à l'atome central, sans quoi une scission en antipodes optiques eût été impossible.



Dans les éléments trivalents comme le bore, il se présente des phénomènes plus complexes. Outre les trois atomes à liaisons ordinaires, le bore peut en fixer un quatrième au moyen de ses valences accessoires; dans ce cas, on a affaire à des liaisons très solides.

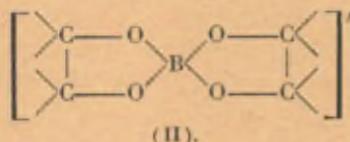
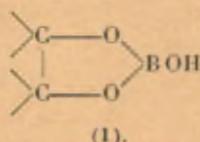


Cependant, ces éléments peuvent aussi se lier de la façon habituelle à quatre autres atomes, mais à condition de prendre un électron à un autre élément, ce qui se fait le plus aisément pour un métal ou pour l'hydrogène. Par ce fait, ils prennent le caractère d'électrolytes, caractère qu'ils n'avaient pas d'abord, ou seulement à un degré infime.



Si les éléments liés au bore font partie d'un anneau, deux cas peuvent se présenter; nous ne considérons pour le moment que l'oxygène.

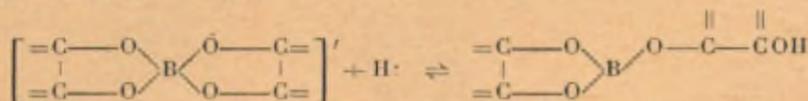
Dans le cas où il ne se forme qu'un seul anneau, comme pour un α -glycol, il n'y a aucune raison d'admettre que la substance



obtenue possède des propriétés bien différentes de celles de l'acide borique lui-même. L'atome de bore a-t-il par contre fixé une seconde molécule, en formant un deuxième anneau, il faut nécessairement, dans ce cas, qu'il ait capté en même temps un électron. Il en résultera que la transformation du système en ions pourra être complète, et il sera entièrement scindé *pour autant que la substance se trouve en solution aqueuse*.

Un tel dérivé d'hydrogène est donc, de par sa nature, un *acide très fort* (voir notamment P. H. HERMANS, *Z. f. an. u. allg. Ch.*, 142, p. 1924, p. 90, note).

Dans le cas de l'addition d'un glycol à une solution aqueuse d'acide borique, l'augmentation de la conductibilité ne peut servir de mesure de la dissociation de l'acide complexe, mais bien du *degré de décomposition* de cette combinaison avec ouverture de l'un de ses anneaux.



Ainsi, l'augmentation du degré de l'acidité n'aura-t-elle rien ou très peu à voir avec le pouvoir acidifiant du glycol, mais sera en rapport intime avec les conditions stériques, c'est-à-dire avec la position plus ou moins favorable des groupes hydroxyles dans l'espace.

Le polyol lui-même est-il un acide très fort, par exemple de la force de l'acide sulfurique, il pourra se faire que nous ne constations rien de la formation d'une combinaison, ou que, par suite de la formation d'un anion volumineux, la conductibilité soit

moindre que celle de la somme des composants (P. VERKADE, *Rec.*, 43, 1924, p. 879).

Nombre de glycols qui, par eux-mêmes, ne possèdent nulle propriété acide, donnent avec l'acide borique des solutions aqueuses d'une acidité très inégale (Tableau I).

TABLEAU I.

Substances.	C.	Δ .
Glycol éthylénique.....	0,5 ^{mol}	—
Propanediol-1.2.....	"	—
Glycérine.....	"	8,7
Erythrite.....	"	64
Pentaérythrite.....	"	231
Mannite.....	"	685
Sorbite.....	"	795
Dulcité.....	"	717

Les substances ont toujours été dissoutes dans une solution d'acide borique demi-molaire; la température était de 25°; Δ y représente la différence entre la conductibilité de cette solution et celle de la somme des conductibilités du polyol et d'une solution demi-molaire d'acide borique (exprimée en unités Kolrausch-Holborn $\times 10^6$).

TABLEAU II.

Acides α -hydroxylés.	Constante de la dissoc. élect. à 25°.	C.	Δ .
$(\text{CH}_3)_2\text{COHCOOH}$	$1,07 \cdot 10^{-4}$	$\frac{m}{1/32}$	2700
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHOHCOOH}$	4,3	"	1135
CH_2OHCOOH	1,52	"	205
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CHOHCOOH}$	1,89	"	884
$\text{CH}_2\text{OHCHOHCOOH}$	2,8	"	1025

Les acides α -hydroxylés donnent, avec l'acide borique, des solutions dans lesquelles la concentration des ions H n'est aucunement en rapport avec la constante de dissociation électrolytique de l'acide hydroxylé (Tableau II).

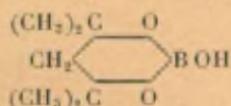
Au début de mes recherches, je cherchais à trouver un rapport entre la composition (et la configuration) des polyols et l'augmentation de la conductibilité électrique de l'acide borique, dans la

conviction qu'il fallait en chercher la cause dans la formation de combinaisons annulaires, sans m'occuper toutefois de la composition et de la configuration de ces dernières.

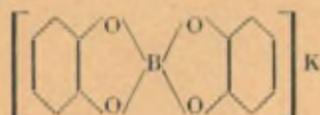
Pour la pyrocatéchine et l'acide borique, les sels de ces acides ont été si faciles à isoler que l'on a pu faire des recherches sur leur composition (*Rec.*, 37, 1917, p. 184).

Les analyses n'ont permis d'autres conclusions que celles du rapport quantitatif entre le cation, l'acide borique et la pyrocatéchine, lequel s'est trouvé être plus rapproché de 1:1:2, que de 1:1:1, rapport auquel je croyais à ce moment.

Lorsque P. H. Hermans (*C. R. Acad. Sc. Amsterdam*, 31, 1922, p. 627) eut trouvé que la combinaison



laquelle cristallise aisément et n'est hydrolysée que partiellement, en solution aqueuse, était un acide plus faible que l'acide borique lui-même, il entreprit de nouvelles recherches sur les boropyrocatéchates ainsi que sur un certain nombre d'autres combinaisons, et parvint à trouver la composition de ces sels qu'il représente par le symbole suivant :



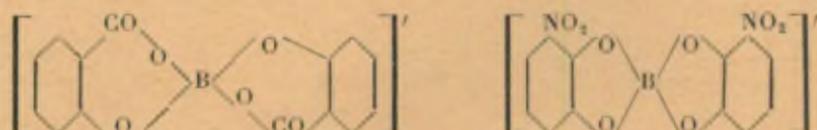
L'anion de ce sel est un *borospirane*. L'acide lui-même, obtenu en chauffant le sel d'aniline dans le vide et qui se sublime sans décomposition, n'est décomposé que partiellement en solution aqueuse par la rupture de l'un des anneaux, ceci par suite de la position favorable de groupes hydroxyles.

Les recherches ultérieures de Hermans (*Z. anorg. Chem.*, 142, 1924, p. 90), celles de Meulenhoff (*Z. f. anorg. Ch.*, 142, p. 373; *Rec.*, 44, p. 150), de J. Mijs (*Rec.*, 44, 1925, p. 758), de H. D. Muller et R. T. Japhongjouw (*Rec.*, 45, 1926, p. 919), ont permis de déterminer la configuration de ces borospiranes et de fixer notamment

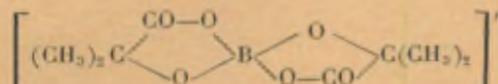
qu'au point de vue stérique, ils étaient à rapprocher entièrement des carbospiranes.

Ils réussirent à scinder un certain nombre de ces complexes en leurs composants optiquement actifs. Cette scission n'a pas été des plus faciles, car en solution aqueuse ils se racémisent presque immédiatement, il a donc fallu sécher soigneusement les sels des bases optiquement actives après leur formation et effectuer leur séparation au moyen de dissolvants absolument secs.

C'est ainsi qu'on obtint les trois types suivants de borospiranes optiquement actifs :



et



dont l'asymétrie doit résulter de la présence de deux anneaux dont l'atome de bore forme le nœud.

Étant donné que ces sels à pouvoir rotatoire différent peuvent être retirés des solutions aqueuses, il est très probable que ces anions complexes sont présents dans ces solutions, et que, par conséquent, l'augmentation du pouvoir conducteur de l'acide borique est vraiment causée par la formation des acides complexes borospiraniques.

Dans le but d'en donner des preuves plus précises, nous avons montré la présence de ces complexes en solution aqueuse; nous l'avons fait par trois procédés absolument indépendants les uns des autres (*Rec.*, 49, 1930, p. 771) :

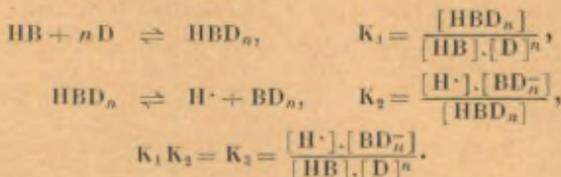
1° Par la détermination de la concentration des ions hydrogène dans les solutions aqueuses de diols et d'acide borique;

2° Par la détermination du p_H pendant la neutralisation des solutions;

3° Par des mesures cryoscopiques des solutions de borate et de diol selon Chr. Maan (*Thèse Delft*, 1938, et *Rec.* 48, 1929, p. 343).

I. — DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION DES H'.

Supposons que les complexes se soient formés par l'action d'une molécule d'acide borique (HB) sur n molécules de polyol (D); nous avons alors les équilibres



Les acides boro-complexes ayant toujours une acidité beaucoup plus prononcée que l'acide borique lui-même, il est permis de négliger les H' de cet acide; on a alors

$$\begin{aligned} [\text{H}\cdot] &= [\text{BD}_n^-] \quad \text{et} \quad K_2 = \frac{[\text{H}\cdot]^2}{[\text{HB}].[D]^n}, \\ \log[\text{HB}] + n \log[D] + K &= -2p_n \\ (1) \quad \frac{1}{2} \log[\text{HB}] + \frac{n}{2} \log[D] + K' &= -p_n. \end{aligned}$$

J'ai admis que ces boro-complexes sont toujours des acides très forts et que les différences constatées dans l'influence des diols sur le pouvoir conducteur de l'acide borique doivent être attribuées en premier lieu à la position plus ou moins favorable des groupes hydroxyles dans l'espace. En nous basant sur cette prémisse, nous admettons que le boro-complexe est presque entièrement dissocié.

La quantité d'acide borique entrée dans le complexe est alors

$$[\text{BD}_n^-] = [\text{H}\cdot].$$

Comme les concentrations de $[\text{BD}_n^-]$ employées dans nos expériences étaient 10^{-3} à 10^{-4} , et celle de l'acide borique 0,1 n ou 10^{-1} , les changements de $[\text{HB}]$ lors de la variation de $[\text{D}]$ peuvent être négligés.

En utilisant donc deux solutions contenant la même quantité d'acide borique pour des quantités de polyol dans le rapport

de 1 à a , on a la différence des — p_H ou

$$\Delta p_H = \frac{n}{3} \log a,$$

d'où l'on peut calculer n .

Le p_H peut être déterminé par voie potentiométrique et par les méthodes aux indicateurs selon Bjerrum-Arrhénius.

Tout en renvoyant à la thèse de M. Vermaas, dans laquelle les détails de cette recherche sont décrits, nous donnons deux exemples celui du fructose à cause de sa combinaison avec les sels ferriques (J. T. KÜCHLIN et J. BOESEKEN, *Proc. Acad. Sc. Amsterdam*, 32, 1930, p. 1218), et celui de l' α -mannitane parce que deux groupes OH y sont situés très favorablement (M. J. H. N. van der BURG, *Thèse Utrecht*, 1922, p. 52).

Méthode potentiométrique.

Substances.	$\frac{H_2BO_3}{Polyol}$	Volts.	p_H .	Δp_H .	n .
Fructose.....	1 : 4	0,4570	3,01	} 0,59	2,0
»	1 : 1	0,4914	3,60		
»	1 : 3	0,4659	3,16		
Mannitane.....	1 : 3	0,4314	3,39	} 0,79	2,0
»	1 : 0,5	0,4654	3,15		

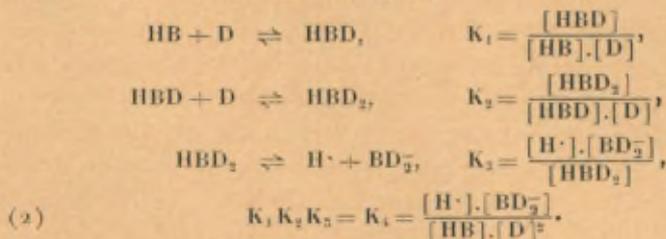
Méthode aux indicateurs.

Fructose.....	1 : 3	-	3,15	} 0,79	2,0
»	1 : 0,5	-	3,94		
Mannitane.....	1 : 3	-	3,43	} 0,76	2,0
»	1 : 0,5	-	3,31		

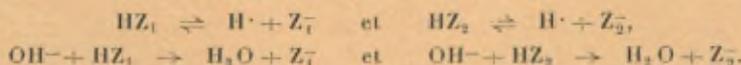
n est donc égal à 2, la composition du complexe est donc HBD_2 .

II. — LA COMPOSITION DU COMPLEXE DÉDUITE DU CHANGEMENT DE p_H PENDANT LA NEUTRALISATION.

En admettant que la composition des complexes soit HBD_2 , nous avons les relations suivantes :



A côté de l'acide complexe, il y a aussi l'acide borique libre. En ajoutant de la potasse de titre connu à un mélange de deux acides, on peut calculer de quelle manière les ions OH se partagent entre les deux acides, si l'on connaît la constante de dissociation de l'un d'eux et le p_H , car



En admettant que la quantité de OH^- soit a ,

$$a + [H \cdot] = [Z_1^-] + [Z_2^-].$$

Étant donné

$$K_1 = \frac{[H \cdot].[Z_1^-]}{[HZ_1]}.$$

Si l'on écrit $[A - Z_1^-]$ pour $[HZ_1]$ (A étant la quantité totale d'un des acides), on a deux équations à deux inconnues. Dans ce cas, nous avons comme deuxième acide l'acide borique, qui est d'ailleurs en équilibre avec l'acide complexe

$$(3) \quad K_3 = \frac{[H \cdot].[B^-]}{[HB]}.$$

De (2) et (3)

$$[D]^2 \times \frac{K_1}{K_3} = \frac{[BD_2^-]}{[B^-]}.$$

S'il est vrai que l'acide complexe possède la composition HBD_2 , K_4 doit rester constant, pendant le titrage. (En général, cette

équation est

$$[D]^n \times \frac{K_4}{K_5} = \frac{[BD_n^-]}{[B^-]},$$

K_4 restant constant si la composition du complexe est HBD_n .)

Bien entendu, nos mesures n'auront de valeur démonstrative que si les erreurs ne sont pas trop grandes. En admettant par exemple une erreur de 1 pour 100, $\frac{[BD_n^-]}{[B^-]}$ doit être > 100 . Dans les cas examinés par nous $K_4 : K_5$ est environ 10^5 ; $[D^n]$ ne doit pas être inférieur à 10^{-3} ou $[D]$ doit être $> 0,0,4 m$.

Si b et c sont les concentrations moléculaires de l'acide borique et du diol avant le titrage, elles deviennent, après avoir ajouté a $[OH]$, $b - a$ et $c - 2a$ (en général $b - a$ et $c - na$, si la composition du complexe est HBD_n).

Pour les mesures potentiométriques, nous avons ajouté des quantités croissantes de potasse $0,923 n$ à 10^{cm^3} d'une solution borodiolique $0,0923 n$ (par rapport à l'acide borique).

1^{mol} HB sur 4^{mol} fructose.

KOH.	Volts.	pn.	K_4 .		
			$n = 1.$	$n = 2.$	$n = 3.$
0,131	0,5168	4,04	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$
0,166	0,5259	4,20	3,6	1,1	3,7
0,212	0,5340	4,34	3,5	1,1	4,2
0,345	0,5561	4,72	3,0	1,1	4,9
0,487	0,5745	5,04	2,8	1,1	6,9
0,642	0,5960	5,41	2,3	1,1	12,5
0,810	0,6249	5,90	1,8	1,1	17,5

1^{mol} HB sur 4^{mol} mannite.

0,212	0,5230	4,15	$5,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$6,4 \cdot 10^{-4}$
0,368	0,5484	4,59	4,5	1,7	7,9
0,527	0,5700	4,96	3,8	1,7	11
0,659	0,5884	5,27	3,3	1,7	16
0,818	0,6141	5,72	3,0	1,8	30

1^{mol} HB sur 3^{mol} α -mannitane.

0,150	0,468	3,20	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$
0,250	0,486	3,51	4,1	1,9
0,350	0,502	3,79	3,6	2,0
0,500	0,524	4,17	3,0	2,0
0,640	0,546	4,54	2,3	2,0
0,800	0,576	5,06	1,7	2,1

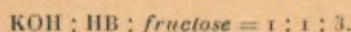
k , n'est constant que si $n = 2$.

III. — DÉTERMINATION DE LA COMPOSITION DES BORO-COMPLEXES
PAR VOIE CRYOSCOPIQUE.

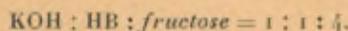
Si l'on part d'une solution aqueuse de KOH, de HB et de diol dans le rapport moléculaire 1:1:3, elle doit contenir, d'après les expériences décrites plus haut, un ion K⁺ pour un ion BD₂⁻ pour une molécule de diol libre en admettant que le sel complexe soit dissocié totalement et ne soit pas hydrolysé. Nous devons donc trouver, par voie cryoscopique, une dépression trois fois plus grande que celle calculée pour les ions K⁺ (ou molécules KOH).

Si nous admettons le rapport KOH:HB:diol = 1:1:4, nous devons trouver quatre fois cette valeur.

Nous avons suivi la méthode décrite par Richards (*Z. phys. Chem.*, 18, 1895, p. 572; 44, 1903, p. 563; *Journ. Am. Chem. Soc.*, 25, 1903, p. 291). Après avoir déterminé la dépression, 10 ou 15^{cm³} ont été prélevés et titrés avec HCl en employant le méthylorange comme indicateur. Le titrage n'est pas très net, mais nous avons contrôlé la quantité de fructose par oxydation au moyen de H₂SO₄ et K₂Cr₂O₇ après nous être convaincus que le fructose est oxydé quantitativement de cette manière.

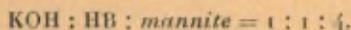


Δ .		$\frac{\text{mol. calc. p. l. } \Delta}{\text{mol. KOH}}$
0,293.....	10 ^{cm³} = 4 ^{cm³} ,8 HCl 0,1056 n	3,1
0,279.....	" 4 ^{cm³} ,52 "	3,1
0,280.....	" 381,2 ^{mg} CO ₂	3,1



0,395.....	10 ^{cm³} = 4 ^{cm³} ,70 HCl 0,1057 n	4,1
0,393.....	" 4 ^{cm³} ,68 "	4,1

La mannite nous a donné un résultat analogue, l'acide α -mannitane borique est trop fort, de sorte que le titrage devient par trop inexact.



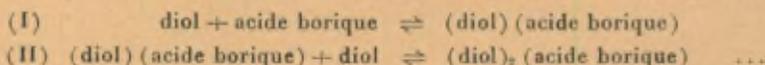
Δ .		$\frac{\text{mol. calc. p. l. } \Delta}{\text{mol. KOH}}$
0,419.....	10 ^{cm³} = 4 ^{cm³} ,98 HCl 0,1058 n	4,3
0,415.....	" 4 ^{cm³} ,96 "	4,3
0,399.....	" 4 ^{cm³} ,80 "	4,2
0,396.....	" 4 ^{cm³} ,75 "	4,2

En admettant que les acides boroglycoliques soient des acides assez forts, nous avons montré qu'on peut déterminer de trois manières indépendantes la composition de ces boro-complexes, dont deux se basent sur la détermination de la concentration des ions hydrogènes et la troisième sur celle de la dépression du point de congélation des solutions aqueuses des sels de potassium.

Il résulte de ces recherches que les complexes ont respectivement la composition HBD_2 ou KBD_2 , en accord avec celles attribuées pour la première fois par P. H. Hermans à ces substances à l'état libre.

En solution aqueuse, l'atome de bore est aussi le nœud de deux anneaux placés perpendiculairement l'un par rapport à l'autre. L'anion a donc la configuration d'un spirane se développant dans l'espace sous forme d'un tétraèdre dont l'atome de bore occupe le centre.

Nos résultats ne sont pas en désaccord avec ceux de M. I. Kolthoff (*Rec.*, 45, 1926, p. 607) qui a trouvé le rapport moléculaire 1 : 1 pour un acide α -hydroxylé et l'acide borique. M. Kolthoff a opéré avec un très grand excès d'acide borique; le premier équilibre (I) se trouve dans ces conditions totalement déplacé



vers la droite, surtout si l'on considère que la constante de cet équilibre déduite de ces mesures avec l'acide salicylique est très grande. Il n'y avait donc plus de diol présent pour la deuxième réaction (II).

Ces deux études font voir que deux réactions se succèdent; il est très probable que la formation de complexes s'accomplit généralement par étapes. Pour l'acide borique, la formation des complexes HBD_2 nous paraît être le terme de la transformation.

Les expériences de M. Kolthoff (*loc. cit.*) et d'autres recherches faites au laboratoire de Delft ont prouvé que la formation de combinaisons comportant *un* hydrogène pour *un* atome de bore et pour *une* molécule du polyol précède la formation des spiranes. Il faut s'attendre à ce que ce soient des substances à un seul anneau, et comme nous l'avons vu dans l'introduction, c'est à peine si elles possèdent des propriétés acides.

Nous avons déduit la nature de ces substances de la forme de la courbe de neutralisation; il n'y a que la seconde phase, le développement du deuxième anneau, qui puisse être constatée par l'augmentation du pouvoir conducteur. Il va sans dire que cette réaction seconde impose de plus grandes exigences en ce qui concerne la position favorable de deux groupes hydroxyles participant à cette formation.

Après que nous eûmes constaté la présence des ions spiraniques, en solution aqueuse, W. Bancroft et Davis ont, sans avoir connaissance de ce résultat, critiqué nos conceptions antérieures relatives à ces combinaisons, et ils ont formulé l'opinion que l'augmentation de la conductibilité reposerait uniquement sur le changement de milieu. Ils ont supposé que l'acide borique est dissous dans le polyol et qu'il s'y trouve plus dissocié que dans l'eau.

Strictement parlant, cette explication est exacte, mais peu satisfaisante, parce qu'elle ne dit rien de la cause profonde du phénomène. Même si l'on fait abstraction des preuves données plus haut de l'existence des spiranes, est-il possible d'imputer le fait que le *cis*-cyclopentanediol 1 : 2 communique à un degré élevé des propriétés acides à l'acide borique, alors que le diol *trans* ne le fait pas, à une simple différence de solubilité de l'acide borique dans ces deux glycols ?

Revenons encore brièvement sur les expériences qui montrent l'influence des polyols sur le pouvoir conducteur de l'acide borique.

Ce faisant, nous partirons des hypothèses suivantes :

1° Les spiranes boriques sont des acides forts.

2° La position dans l'espace de deux groupes hydroxyles des polyols détermine le degré de formation des complexes boriques et, conséquemment, l'acidité des solutions.

A. Les α -glycols aliphatiques n'exercent aucune, ou seulement, une très légère influence sur la conductibilité de l'acide borique.

TABLEAU III.

Substances.	C.	Δ
Glycol éthylénique.....	$\frac{1}{2}$	—
Propanediol-1 : 2.....	"	—
Pinacone.....	$\frac{1}{8}$	—
Divinylglycol.....	"	—
α -Méthylglycérine.....	$\frac{1}{2}$	—
α -Phénylglycérine.....	$\frac{1}{20}$	—

Les deux groupes OH ne se trouvent donc pas dans une position favorable; ce qui s'explique en admettant qu'ils se repoussent avec plus de force que les autres groupes.

Par suite de la rotation des groupes dans les molécules autour des liaisons simples considérées comme axes, les groupes OH peuvent s'éloigner les uns des autres à la distance maxima possible, il en résulte que la probabilité de formation de borospiranes est faible.

B. A mesure que les groupes OH vicinaux augmentent en nombre dans les polyols aliphatiques, l'influence sur la conductibilité de l'acide borique s'accroît (Tableau IV).

TABLEAU IV.

Substances.	C.	Δ .
Glycol éthylénique.....	0,5	— 4,9
Glycérine.....	"	+ 9
Erythrite.....	"	+ 64
Pentaérythrite.....	$\frac{1}{8}$	+ 72
Mannite.....	0,5	+685
Dulcite.....	"	+717
Sorbite.....	"	+795

Ceci s'explique par l'hypothèse déjà faite en A. Ici, toutefois, la répulsion des groupes OH ne saurait donner lieu à une position aussi défavorable que celle que l'on constate dans les α -glycols simples. Considérés deux à deux, ils en arrivent à occuper une position toujours plus favorable à mesure que leur nombre s'accroît et finissent par être saisis par la molécule de l'acide borique.

Les chiffres trouvés prouvent la répulsion réciproque et la libre mobilité des groupes.

C. Si ces hypothèses sont exactes, il faut évidemment que les glycols dans lesquels nous sommes fondés à admettre une moindre mobilité des groupes OH vicinaux donnent lieu à des phénomènes en harmonie avec cette propriété. C'est ainsi que dans les dérivés orthodihydroxylés des substances aromatiques, de même que dans les *cis*-cyclanediols-1:2, on peut s'attendre à un accroissement de la conductibilité; par contre, il n'en sera pas de même, ni pour les aromatiques dihydroxylés en *para* et *méta* (Tableau V), ni pour les *trans*-cyclanediols-1:2 (Tableau VI).

TABLEAU V.

Substances.	C.	A.
Pyrocatechine.....	^{mol} 0,5	+516
Pyrogallol.....	»	+572
Hydroxyhydroquinone.....	»	+322
Dinitropyrocatechine.....	1/256	+122
Dihydroxynaphtalène-1.2.....	1/200	+ 17
» 1.3.....	»	+ 92
Éther méthylgallique.....	1/32	+212
Tannin (noix de galle).....	1/218	+230
Dérivés polyhydroxylés <i>méta</i> et <i>para</i> du benzène.....		nég.

TABLEAU VI.

Substances.	C.	A.
<i>Cis</i> -cyclopentane-1.2.....	^{mol} 0,5	+149
<i>Trans</i> -cyclopentane-1.2.....	»	—
<i>Cis</i> -hydrindène-1.2.....	1/7	+ 63
<i>Trans</i> -hydrindène-1.2.....	»	—
<i>Cis</i> -méthyl-1-cyclopentane-1.2....	0,5	+114
<i>Trans</i> -méthyl-1-cyclopentane-1.2....	0,5	— 8
<i>Cis</i> -phényl-1-cyclopentane-1.2....	} en sol. } alcool	+

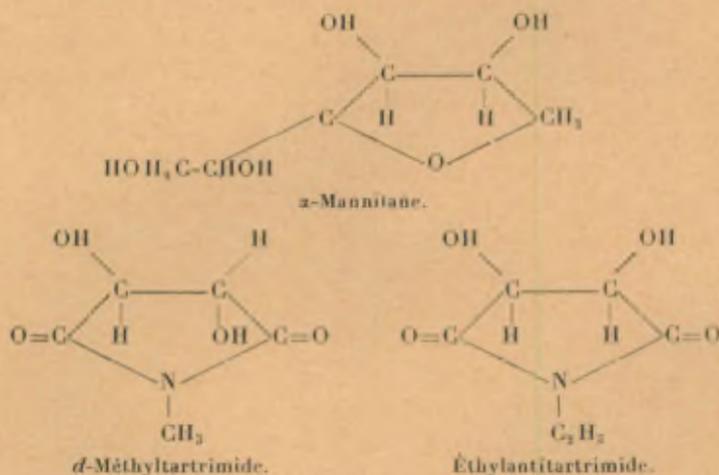
Ces résultats confirment notre hypothèse, et font voir que l'anneau benzénique est un hexagone à plan rigide qui maintient dans son propre plan les groupes liés aux atomes de carbone. L'anneau pentatomique aussi maintient rigidement les groupes fixés à ses atomes de carbone, qu'il s'agisse de la position *cis*, favorable, ou de la position *trans*, défavorable.

On a constaté en outre que, dans les anneaux à cinq atomes,

ces phénomènes se produisent aussi, indépendamment du fait que les anneaux sont formés uniquement d'atomes de carbone, ou que d'autres atomes entrent dans leur composition (Tableau VII).

TABLEAU VII.

Substances.	C.	Δ.
Cis-cyclopentane-1,2.....	0,5 ^{mol}	+149
Trans-cyclopentane-1,2.....	"	—
α-Mannitane.....	1/5	+776
Éthylantitartrimide.....	"	+702
d, l-Méthyltartrimide.....	"	— 3
d-Méthyltartrimide.....	"	— 9



Le fait de cette indépendance constitue un argument très important, prouvant que l'augmentation de la conductibilité est due uniquement au facteur stérique qui détermine la formation facile du spirane borique. La fixation des groupes OH dans une position favorable doit découler de la rigidité de l'anneau pentatomique.

D. Étant donnés les faits précédents, il est caractéristique que le cis-cyclohexane-1,2 et, comme on constata par la suite, un certain nombre de ses dérivés n'augmentent pas la conductibilité de l'acide borique; pas plus que les dérivés-trans pour lesquels on devait s'attendre à un pareil comportement (Tableau VIII).

TABLEAU VIII.

Substances.	C.	A.
Cis-cyclohexanediol-1.2.....	^{mol} 0,5	— 6,2
Trans-cyclohexanediol-1.2.....	»	— 8,4
Méthyl-1-cis »	»	— 10
Méthyl-1-trans »	»	— 12
Phényl-1-cis »	1/40	— 0,7
Phényl-1-trans »	»	— 2

Il en résulte que les groupes hydroxyles ne peuvent être favorablement situés dans ces diols cis et que, par conséquent, ils doivent pouvoir répondre à leur répulsion réciproque. Si l'on se souvient du comportement des anneaux pentatomiques, ceci n'est explicable que si les six atomes de carbone ne sont pas retenus dans le plan annulaire et s'il leur est possible de prendre une autre position. On peut envisager, à cet égard, la conception de Sachse (*Ber.*, 23, p. 1363; *Z. f. phys. Chem.*, 10, 1890, p. 228), mais dans ce cas, le nombre des isomères possibles augmenterait considérablement et ceux-ci n'ont jamais été isolés. Aussi, Aschan (*Alicyclische Verbindungen*, p. 328-338) fait-il observer qu'il vaut mieux admettre la mobilité des anneaux hexatomiques.

Le fait qu'une augmentation de la conductibilité n'a jamais été observée, en d'autres termes que la formation de spiranes boriques est très difficile, a été d'abord interprété comme une *première confirmation expérimentale de la conception de Sachse*, de la permanence de l'angle de $109^{\circ}28'$ entre les affinités du carbone des chaînes cyclohexaniques.

Par la suite, l'état mobile de ces molécules a été prouvé expérimentalement par Chr. v. Loon, qui a tiré profit de la propriété des polyols de donner ou non avec l'acétone des combinaisons cycliques (voir *Thèse*, p. 51). V. Loon a fait usage de cette méthode, qui a heureusement permis de distinguer les cis- et trans-hydrindènediols, ceux-ci étant tous deux asymétriques et ne permettant pas, contrairement aux cyclopentanedisols, une distinction par scission en isomères optiquement actifs. L'hydrindènediol augmente le pouvoir conducteur de l'acide borique et donne un acétal cyclique.

Mais on constate que le cis-cyclohexanediol-1.2, qui ne donne

pas de spirane borique, engendre toutefois un acétal cyclique, ce qui prouve que les groupes OH défavorablement situés, peuvent cependant être amenés dans une position permettant la formation d'un acétal cyclique.

P. Hermans a fait par la suite une étude approfondie des équilibres :



et il a paru possible de se faire une idée de la position plus ou moins favorable des groupes hydroxyles dans l'espace, par la grandeur des constantes d'équilibre dans des cas comparables (*Z. f. phys. Ch.*, 113, 1924, p. 337-384).

En effet, une comparaison de ces constantes avec l'augmentation de la conductibilité montre qu'elles vont pour ainsi dire de pair (Tableau IX).

TABLEAU IX.

Substances.	Constante d'équil.		
	à 18°.	Δ_{22°	C.
Glycol éthylénique.....	0,14	— 4	mol 6,5
α -Monochlorhydrine.....	0,28	+ 7,6	"
Propanediol-1.2.....	0,44	— 0,7	"
Propanediol-1.3.....	0,026	— 4,0	"
Glycérine.....	0,74	+ 11,9	"
Cis-cyclopentane-1.2.....	10	+ 149	"
Trans-cyclopentane-1.2.....	0,00	— 6,1	"
Cis-cyclohexane-1.2.....	0,16	— 6,2	"
Trans-cyclohexane-1.2.....	0,00	— 8,4	"
Cis-hydrindène-1.2.....	10,7	+ 63	1/7
Hydrobenzoïne- <i>l</i>	0,44	— 1	"
Hydrobenzoïne- <i>rac</i>	8,56	+ 10	"

La constante infime du cis-cyclohexane-1.2 peut en effet être comparée avec celle du glycol éthylénique, et prouve la situation défavorable des groupes hydroxyles dans ce diol à cycle hexatomique.

Ce parallélisme entre la formation plus ou moins facile des borospiranes et des acétals cycliques est une indication très importante sur la cause fondamentale commune des deux phénomènes, et montre que celle-ci, même dans les molécules de nature très différente, est bien la position des groupes OH dans l'espace.

S'inspirant de la conception de Sachse dans le cas d'anneaux à un plus grand nombre d'atomes, ainsi que Mohr (*Journ. pr. Ch.*, 2^e série, 98, 1918, p. 318; 103, 1922, p. 316) l'avait fait peu auparavant, mais indépendamment de ce dernier. Derx (*Rec.*, 41, 1922, p. 318) a préparé en même temps que quelques substances hexatomiques les deux cycloheptanediols-1.2. Il a constaté que ceux-ci, non seulement augmentent tous deux la conductibilité de l'acide borique, mais encore donnent un acétal cyclique avec l'acétone. Il existe dans ces anneaux à sept atomes une plus grande liberté de mouvement que dans les anneaux hexatomiques, et l'on peut aisément se convaincre, par des modèles, que les deux groupes OH peuvent se trouver dans une position favorable dans les isomères trans.

TABLEAU X.

Substances.	C.	Δ .	Acétal-cyclique avec CH_3COCH_3 .
Cis-cyclopentanediol-1.2.....	0,5 ^{mol}	+149	+
Trans-cyclopentanediol-1.2.....	"	nég.	—
Cis-cyclohexanediol-1.2.....	"	— 6,2	+
Trans-cyclohexanediol-1.2.....	"	— 8,4	—
Cis-tétrahydronaphtalènediol-1.2.....	0,09	+ 7	+
Trans-tétrahydronaphtalènediol-1.3....	"	nég.	—
Cis-tétrahydronaphtalènediol-2.3.....	1/20	0	+
Trans-tétrahydronaphtalènediol-2.3....	"	nég.	—
Cis-cycloheptanediol-1.2.....	0,5	+138	+
Trans-cycloheptanediol-1.2.....	"	+ 49	+

Il est remarquable que, malgré la répulsion réciproque des groupes OH, cette position soit apparemment privilégiée. On se l'explique toutefois aisément en admettant une répulsion générale et réciproque des atomes d'hydrogène. Il va de soi que l'obtention de la combinaison acétonique du diol trans est d'un grand poids pour la conception de la mobilité des atomes de carbone dans l'anneau heptatomique. L'existence du borospirane en solution aqueuse en est peut-être encore une preuve plus frappante.

Remarquons enfin, tout particulièrement, que les deux cis-tétrahydronaphtalènediols-1.2 et 2.3 engendrent un borospirane. Par suite de la présence de l'anneau benzénique rigide qui entrave

les mouvements de deux atomes de carbone de l'anneau hydrogéné les deux hydroxyles dans ce dernier noyau ne peuvent se placer aussi défavorablement dans le *cis*-cyclohexanediol-1.2.

Aussi, comme on pouvait s'y attendre, l'isomère 1.2 donne plus facilement un spirane que l'isomère 2.3, l'action entravante agissant plus fortement sur le premier.

E. Des borospiranes se forment également à partir des sucres réducteurs; nous nous sommes servis de ce moyen pour distinguer les sucres α de leurs isomères β . Nous avons constaté que pour les premiers, l'augmentation de la conductibilité était plus grande et que cette augmentation en solution aqueuse marchait de pair avec la mutarotation (*Ber.*, 46, 1913, p. 2612; *Rec.*, 40, 1931, p. 354; R. VERSCHUUR, *Rec.*, 47, 1928, p. 123 et 423).

La position des deux groupes hydroxyles est plus favorable dans les sucres α que dans les β . Étant donné le parallélisme avec la mutarotation, il faut qu'un de ces groupes OH soit fixé sur l'atome de carbone typique et, d'autre part, tenant compte des constatations faites dans la formation de borospiranes à partir de glycols 1.2 et 1.3, l'autre groupe OH doit se trouver en position vicinale. Il y a lieu d'observer ici que la distinction des isomères α et β est absolument indépendante de la grandeur de l'anneau et n'est, par conséquent, nullement modifiée par les nouvelles formules des sucres.

Par contre, l'interprétation que nous avons donnée de l'absence d'une influence positive sur la conductibilité pour des substances telles que le méthylglucoside, le saccharose et le raffinose, est devenue caduque depuis que l'on a constaté que la partie glucoïde des sucres ne contient pas un anneau furanose, mais bien un anneau pyranose; il en résulte que dans ces cas une explication concluante de l'absence d'augmentation de conductibilité fait encore défaut. Il est probable toutefois que l'anneau pyranose, plus mobile que l'anneau furanose, est beaucoup moins mobile que les molécules à chaînes ouvertes.

Nos recherches avec le fructose, pour lequel nous avons pu prouver de trois manières différentes la présence d'un borospirane en solution aqueuse, montrent que les sucres donnent lieu à des phénomènes analogues à ceux rencontrés chez les diols;

il est d'ailleurs impossible, pour le moment, de se faire une idée nette des phénomènes qui se produisent avec les aldoses en solution aqueuse, tant ils sont compliqués.

F. La préparation d'un certain nombre de borospiranes optiquement actifs, nous a montré que les acides α -hydroxylés s'unissent aisément à l'acide borique. La mesure de l'augmentation de la conductibilité nous a fourni un ensemble expérimental très considérable prouvant que l'influence propre du radical acide (ainsi qu'il résulte de la constante de dissociation électrolytique) n'a rien à voir avec la valeur de cette augmentation (voir Tableau II).

Dans l'action de l'acide borique sur les acides tartriques, on a affaire à un cas plus compliqué, la molécule de ces derniers renfermant à la fois deux groupes hydroxyles et deux groupes carboxyles.

Nous avons pu expliquer les phénomènes observés en supposant que les deux groupes carboxyles, qu'ils soient éthérifiés ou non, se repoussent avec plus de force que les deux groupes hydroxyles.

Si l'on considère la projection de ces formules sur un plan vertical par rapport à l'axe reliant les deux atomes de carbones asymétriques, on constate :

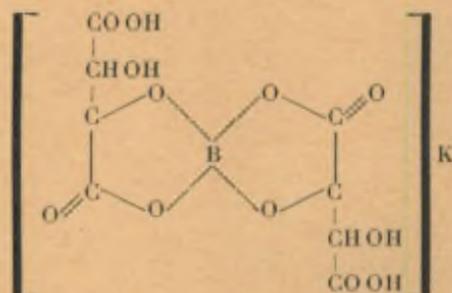
1^o Que dans l'acide tartrique actif il y a une plus grande accumulation des groupes négatifs que dans l'acide mésotartrique; ce qui explique, d'une part que les propriétés acides du premier sont plus accusées que celles du second; d'autre part, que l'augmentation de conductibilité exercée par lui sur l'acide borique est plus grande.

2^o Que, dans les esters des acides actifs, la situation des groupes OH alcooliques est plus favorable que dans les esters mésotartriques; on s'explique ainsi que les premiers exercent bien une influence sur la conductibilité et que les seconds ne le font pas.

Substances.	C.	A.
<i>d</i> -Tartrate diméthylque.....	$\frac{\text{mol}}{1/5}$	+ 10
<i>d</i> -Tartrate diéthylque.....	»	+ 8
Antitartrate diméthylque.....	»	- 1,8
Antitartrate diéthylque.....	»	- 5,9

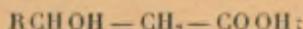
Dernièrement, Lowry a réussi à isoler le sel de potassium du

complexe borique



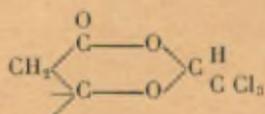
et a ainsi prouvé qu'ici encore, la formation du borospiroborane est à la base de ces phénomènes.

G. Nous n'avons pas constaté d'influence sur la conductibilité de l'acide borique chez les acides hydroxylés du type



la probabilité de formation de borospiroboranes est apparemment beaucoup moindre pour eux que pour les acides α -hydroxylés, ce qui est sans doute en rapport avec la probabilité beaucoup moindre de formation d'anneaux hexatomiques que celle d'anneaux pentatomiques. Rappelons à ce propos la constance très petite de l'équilibre acétonique du propanediol-1.3 (Tableau IX).

Nous avons pu néanmoins transformer ces acides β -hydroxylés en chloralides, combinaisons cycliques avec le chloral, ce qui prouve qu'ils sont capables de former un anneau à six atomes.



Si la mobilité des groupes OH et CO OH est considérablement amoindrie, et qu'en même temps ces groupes sont retenus dans une position favorable, on peut s'attendre à ce que les acides β -hydroxylés forment des borospiroboranes; ces conditions paraissent exister à un degré prononcé dans les orthoxyacides aromatiques, ainsi que le Tableau XI le montre clairement. Dans ce tableau, nous avons aussi fait mention des méta et paraoxyacides aromatiques qui, conformément à l'attente, ne donnent lieu à aucune

augmentation, parce que la formation d'un spirane est impossible pour eux, par suite de la rigidité de l'anneau benzénique.

TABLEAU XI.

Substances.	C.	Δ .	Const. de la diss. él. $\times 10^4$.
Acide salicylique.....	$\frac{\text{mol}}{1/64}$	+1264	10,9
Acide résorcine carbonique.....	"	+1563	4,46
Acide hydroquinone carbonique.....	"	+1164	12,6
$C_6H_4COOH(OH)-1.3$	"	nég.	0,8
$C_6H_4COOH(OH)-1.4$	"	"	0,28

Les valeurs très élevées que nous avons trouvées pour les orthoxyacides et qui correspondent à la formation facile des sels du complexe borique sont une confirmation de l'hypothèse que l'anneau benzénique est situé dans le même plan que les groupes qui y sont fixés.

On peut se demander si le caractère aromatique de ces combinaisons a une réelle signification au point de vue des résultats obtenus. C'est en réponse à cette question, que nos recherches se sont étendues aux oxyacides 1.2 du cyclopentane, et, comme premier exemple, nous avons choisi les acides bornéolcarboniques-2.3.

On connaît deux des quatre isomères possibles. A cause de sa constante de dissociation plus élevée, nous avons attribué la configuration *cis* à l'acide fondant à 102° et la configuration *trans* à l'acide fondant vers 175°.

Nous avons pu confirmer par la méthode à l'acide borique qu'il en est bien ainsi et, d'autre part, que l'anneau à cinq atomes doit y être tendu. Bien qu'il s'agisse d'un β -oxyacide, et que, pour cette raison, la probabilité de formation d'un complexe borique paraisse moindre, nous avons réussi à constater une augmentation considérable de la conductibilité.

TABLEAU XII.

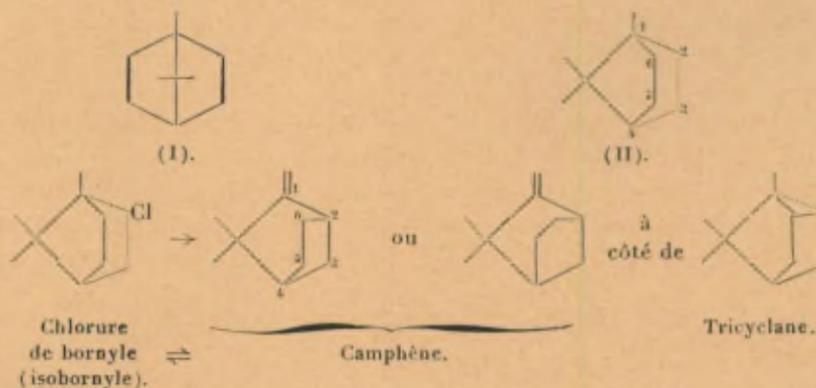
	P. d. f.	Const. de la diss. $\times 10^4$.	C.	Δ .
Acide bornéol carbonique-2.3, . . .	102°	0,33	$1/64^{\text{mol}}$	+530
Acide isobornéol carbonique 2.3. .	175°	0,033	"	- 31

L'acide donne en outre un chloralide cristallisé.

L'acide à point de fusion le plus élevé n'augmente pas la conductibilité et ne forme pas de chloralide; c'est donc sans aucun doute un acide trans.

L'augmentation de la conductibilité, en présence d'acide cis-bornéolcarbonique 2,3, est moindre que celle produite par les orthoxyacides aromatiques, montrant ainsi que la mobilité des groupes liés à l'anneau pentatomique saturé est moins entravée par cet anneau que par l'anneau benzénique. Ce n'est donc pas le caractère aromatique qui est la cause de la grande augmentation de conductibilité, mais la rigidité de l'anneau benzénique et des groupes qui y sont directement liés.

Ces observations donnent lieu aux remarques suivantes : les dérivés du camphane, parmi lesquels il faut ranger également les bornéols, ont un anneau à six atomes qui est divisé en deux anneaux à cinq atomes par un groupe isopropyle. Il est impossible que la projection de la formule plane (I) en donne une image exacte. Les angles des affinités du carbone tendront vers la valeur de 109° ; comme les anneaux pentatomiques vont tendre à se développer autant que possible dans un plan, alors que l'anneau à six atomes est mobile, ceci ne saurait être réalisé que dans un développement spatial, que nous figurons par le symbole (II).



Les deux anneaux pentatomiques ont deux atomes de carbone communs, ils ne peuvent donc, en aucun cas, se trouver dans un même plan, mais pourront par suite de la mobilité de l'anneau

hexatomique se rapprocher de cette situation. L'angle entre les directions de l'affinité 1.2 et 1.6 sera certainement inférieur à $109^{\circ}28'$.

Ceci explique les nombreuses transformations, d'ailleurs très remarquables, des dérivés camphaniques, dans lesquels les trois atomes de carbone 1.2 et 6 sont en jeu, entre autres les transformations des chlorures de bornyle, d'isobornyle et du chlorhydrate de camphène les uns dans les autres et la formation du camphène, qui, à ce point de vue, est une réaction très compréhensible. De même, la formation du 2.6-dibromocamphane à partir de son isomère 2.3 et la formation facile du tricyclane par l'action du zinc sur le 2.6-dibromocamphane.

On voit que l'étude des borospiranes permet une analyse plus nette d'un grand nombre de phénomènes, et que nos idées sur l'équilibre des molécules dans l'espace, tant au point de vue statique que dynamique, acquièrent beaucoup plus de précision.

Si l'on met à part les travaux d'Englund (*Journ. pr. Ch.*, 2^e série, 122, 1929, p. 121; 124, 1930, p. 195), c'est à peine si d'autres éléments ont été étudiés au point de vue qui nous intéresse.

Cet auteur a examiné l'influence des polyols sur la solubilité de l'acide arsénoacétique dans l'acide acétique et, par ces recherches, il a obtenu des résultats, qui dans leurs grandes lignes, correspondent à ce que nous venons d'exposer; ici encore, une combinaison du type spirane entre l'acide arsénieux et la pinacone a pu être isolée (*loc. cit.*, p. 208).

Il est plus que probable qu'il y a encore d'autres éléments qui donnent lieu à des combinaisons spiraniques et que, dans les innombrables sels complexes de nombre de métaux et de métalloïdes avec les combinaisons de l'azote, du soufre et de l'oxygène, quantité de combinaisons tétraédriques analogues sont encore cachées. Le fer lui aussi forme sans doute des spiranes tétraédriques intermédiaires entre ses combinaisons polaires ordinaires et ses combinaisons complexes octaédriques.

C'est ainsi que Kuchlin a trouvé que dans les complexes fortement colorés que forme le fructose, le rapport entre l'atome de fer et le nombre de molécules de fructose est de 1 à 2.

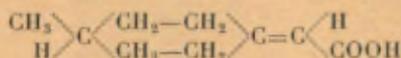
Nous devons, d'autre part, nous figurer l'hématine du sang

comme constituée par un atome de fer se trouvant au centre de noyaux pyrroliques substitués groupés de façon tétraédrique.

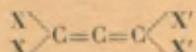
Qu'il me soit permis en terminant de faire remarquer que le nom de spirane (du latin *spiro*) a été employé par Baeyer à une époque où l'on n'avait guère l'habitude de considérer les molécules dans l'espace, et choisi sans doute, en considération de quelque ressemblance entre la forme de la molécule des spiranes simples et les articles de boulangerie en forme de huit que l'on nomme en allemand « *bretzel* ». Je suppose qu'un boulanger trouverait quelque difficulté à préparer ces articles sous la configuration tétraédrique, lesquels n'auraient certes pas la solidité des vrais spiranes.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. BÆSEKEN.

Sir W. J. POPE. — M. Bæseken nous dit dans son rapport que c'est Radulescu qui le premier, en 1911, a attiré l'attention sur l'importance stéréochimique des spiranes. Je dois cependant rappeler que déjà, en 1909, Perkin, Wallach et moi, avons réussi à dédoubler l'acide méthylcyclohexylidèneacétique :



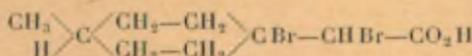
L'idée qui nous a conduits à cette recherche est la suivante : Van't Hoff avait reconnu qu'un composé du type



devait être dédoublable.

La technique de la chimie organique ne permettant pas encore la synthèse de semblables dérivés de l'allène, nous avons essayé de réaliser la synthèse de composés analogues dans lesquels une liaison double est remplacée par un anneau fermé. Comme l'acide méthylcyclohexylidèneacétique remplit les conditions de configuration nécessaires au dédoublement, nous avons effectué celui-ci pour confirmer le principe reconnu par Van't Hoff. Il me paraît évident que tous les composés dont il vient d'être question sont des spiranes.

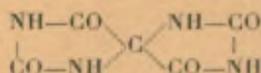
L'activité optique de l'acide méthylcyclohexylidèneacétique résulte de l'asymétrie générale de la molécule, celle-ci ne renferme pas de carbone asymétrique. Mais par addition de brome aux isomères actifs, on obtient le composé



qui contient un carbone asymétrique et qui conserve son activité optique. Tous ceux qui se sont occupés de stéréochimie ont été frappés de la rigidité des molécules organiques révélée par de

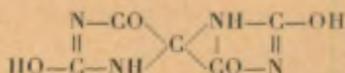
tels faits, et l'on peut se demander si l'on ne va pas trop loin en attribuant aux molécules organiques une flexibilité presque sans bornes.

Je me suis occupé dernièrement du dédoublement de la dihydantoïne

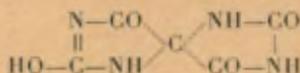


Ce composé donne avec la brucine deux espèces de sels, l'un renferme deux, l'autre une seule molécule de brucine. Dans l'une des deux paires de sels obtenus, le sel de la *l*-dihydantoïne est le moins soluble; dans l'autre, c'est le sel de la *d*-dihydantoïne qui accuse cette propriété. On arrive ainsi à séparer les deux isomères actifs en se servant d'un seul alcaloïde.

Dans les dissolvants ordinaires, comme l'eau et l'alcool, la dihydantoïne donne des valeurs de la rotation spécifique voisines de $[\alpha]_{D}^{20} = -115^{\circ}$; dans les dissolvants alcalins, le signe change et, en présence de deux molécules de potasse, on observe la valeur $[\alpha]_{D}^{20} = +13^{\circ}$ environ. Ce changement de signe est évidemment dû à une émolisation et la dihydantoïne présente alors la constitution suivante :



On a cherché à obtenir la substance à moitié émolisée en opérant avec une seule molécule de potasse



mais cette partie du travail n'est pas encore achevée.

Je voudrais encore demander à M. Bœseken comment il a pu obtenir de grands cristaux, doués d'activité optique, du dérivé benzaldéhydrique de la pentaérythrite. Nous avons toujours obtenu cette substance en paillettes et je n'ai jamais réussi à en obtenir des cristaux qui se prêtent à un examen goniométrique.

M. BŒSEKEN. — Je n'ignore évidemment rien des beaux travaux

de Sir W. Pope, mais je n'ai pas considéré l'acide méthylcyclohexyldèneacétique comme un spirane, bien que j'avoue qu'on puisse le considérer comme tel.

En ce qui concerne la dibenzalpentaérythrite, nous l'avons obtenue une seule fois à l'état optiquement actif à partir de l'acétal de la benzaldéhyde. Nous avons ensuite répété maintes fois cette expérience, mais toujours avec des résultats négatifs.

Les beaux cristaux dont il a été question ont été obtenus à partir de la benzaldéhyde et de la pentaérythrite, mais ils étaient toujours formés par la modification inactive fusible à 162°.

M. JAEGER. — A propos du travail de Radulescu et de celui de Leuchs et Wutte sur la lactone de l'acide α -hydrindone- β -benzyl-*o*-carbonique, M. Bøseken affirme que les deux anneaux dont fait partie l'atome de carbone central se couperaient à angle droit.

Je ferai seulement remarquer que, comme la moitié de chacun de ces anneaux est constituée par des groupements différents, il est fort improbable que les deux plans de ces anneaux soient encore perpendiculaires l'un à l'autre. Comme dans la plupart des cas de ce genre, il est à présumer que les deux plans se coupent sous un angle oblique, différent de l'angle droit. Dans le cas d'un angle oblique, l'isomérisie optique de ces composés doit également être possible.

Dans son Mémoire, M. Bøseken nous dit avoir obtenu des roentgenogrammes de la benzalpentaérythrite active et inactive, ceux-ci étant absolument identiques.

Il en conclut qu'on se trouve bien en présence d'une modification active et de son racémate.

J'ai quelque difficulté à admettre cette conclusion, même si les faits avancés étaient confirmés par de nouvelles recherches.

Les racémates ayant généralement une forme cristalline tout à fait différente de celle des antipodes, donnent habituellement des spectrogrammes roentgenographiques différents. C'est seulement dans le cas d'un mélange pseudo-racémique (cristaux mixtes) à 50 pour 100 que les spectrogrammes des composants et du produit obtenu de la solution inactive pourraient être les mêmes.

Je ne vois donc pas comment M. Bøseken peut conclure de ce fait à la configuration tétraédrique, bien que, d'autre part, je sois

tout à fait d'accord avec lui, que la configuration pyramidale de la pentaérythrite et de ses dérivés proposée par Weissenberg et Marck doit être considérée comme erronée.

M. ARMSTRONG. — J'attire l'attention sur le fait remarquable et sans précédent, que la combinaison d'un acide aussi faible que l'acide borique avec un glycol, puisse donner naissance à un acide réellement fort. Une étude plus approfondie de ce processus serait désirable.

L'observation de Sir William Pope, d'après laquelle l'une des formes optiquement actives de la spirohydantoïne fournit un sel peu soluble avec une molécule de brucine, tandis que l'autre forme fournit un sel peu soluble avec deux molécules de cet alcaloïde, est un exemple frappant des effets que peut produire un faible changement de configuration.

Il est à souhaiter que ce cas soit étudié attentivement, afin d'apporter une contribution à nos connaissances sur la solubilité.

En ce qui concerne la représentation conventionnelle des spiranes en deux plans, je vous présente un modèle de tétraméthylméthane dans lequel tous les atomes de carbone sont situés dans le même plan et qui, modifié comme il convient, constituerait peut-être un modèle pour les spiranes en général.

M. BACKER. — M. Bøeseken a rappelé les recherches sur la dibenzal-pentaérythrite, faites au laboratoire de Groningue. On y a obtenu des cristaux en plaques hexagonales en laissant s'évaporer lentement une solution dans l'acétate d'éthyle en présence d'acide sulfurique. Les cristaux minces sont transparents, les autres sont opaques; il a obtenu des cristaux droits et des cristaux gauches; ils perdent leur activité lorsqu'on les dissout.

Ces cristaux ont été examinés aux rayons Röntgen. On a pu constater pour ces molécules la symétrie d'un bisphénoïde rhombique, de sorte que les deux groupes phényles doivent être situés dans l'axe de la molécule. Si cette conclusion est exacte, l'activité optique ne résulterait pas de la configuration moléculaire, mais bien de la disposition hélicoïdale de trois molécules dans la cellule du cristal. Il est donc improbable que la substance soit active en solution.

M. Lowry. — Je demanderai à M. Backer si l'on n'a pas cherché à constater de la mutarotation dans les solutions fraîchement préparées de benzalpentaérythrite.

M. Bæseken a signalé dans son rapport que j'ai isolé le sel de potassium de l'acide borotartrique. C'est là une préparation que j'ai pu présenter à la Société chimique de Londres le lendemain du jour où je l'avais entreprise. Cette préparation a été basée sur les beaux travaux de MM. Bæseken et R. Descamps de Bruxelles. Plus récemment, nous avons isolé par le même procédé le sel de potassium de l'acide boromalique. On suppose que, dans ces composés, l'acide borique remplace l'atome d'hydrogène du carboxyle et celui de l'hydroxyle.

Nous avons, à partir d'éther tartrique, obtenu un composé analogue mais de propriétés optiques tout à fait différentes, puisque l'acide borique doit y remplacer deux hydrogènes d'hydroxyle.

M. Bancroft a suggéré, il y a peu de temps, que ce composé contiendrait une molécule d'eau de plus que la formule borospiranique. Il doit avoir raison, car tous les composés de cette série sont plus hydratés que nous ne l'avions prévu.

M. BÆSEKEN. — Je répondrai aux remarques de M. Armstrong qu'un acide borodiolique doit être beaucoup plus fort que l'acide borique parce qu'il a une tout autre nature; il doit en effet, pour pouvoir former ces borocomplexes, s'emparer d'un électron d'un atome d'hydrogène et ce dernier est ainsi transformé en proton.

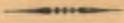
Je suis d'accord avec M. Jaeger pour admettre que la dibenzal-pentaérythrite nous offre le cas de cristaux pseudo-racémiques (ce qui permet d'expliquer l'identité des röntgenogrammes); c'est peut-être aussi la raison pour laquelle nous n'avons pu reproduire la préparation de la forme active de cette substance.

Je répondrai à M. Backer que je crois que, par dissolution, la molécule de benzalpentaérythrite redevient mobile, permettant ainsi aux groupes phényle de prendre leur place; l'activité optique deviendrait ainsi possible et subsisterait, à la condition qu'elle ne subisse pas l'action d'un acide qui pourrait l'hydrolyser.

Je répondrai enfin à M. Lowry qu'il est possible que les sels

d'acides borospiraniques cristallisent avec une molécule d'eau sans que pour cela l'un des anneaux du spirane soit rompu.

Les sels des acides borosalicyliques cristallisent avec 0, 1, 1, 1/2, 2 et 6 molécules d'eau de cristallisation, et je suis convaincu que, parmi les sels des acides tartrique et malique autres que ceux du potassium ou d'une base organique, on rencontrera une grande variété de nombres de molécules d'eau de cristallisation.



SUR

LA STRUCTURE DES COMPOSÉS

« A POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ » (1)

PAR M. H. STAUDINGER

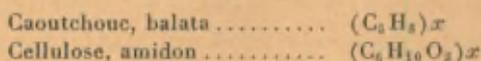
I. — INTRODUCTION.

La structure des produits naturels « à poids moléculaire élevé » est un des principaux problèmes de la Chimie organique. A ce groupe appartiennent notamment les composés les plus importants au point de vue biologique : les produits formant l'ossature des organismes, comme la cellulose, les substances cornées; ensuite et surtout, les produits contenus dans les cellules, comme les albumines, les enzymes; enfin, les substances telles que le caoutchouc et l'amidon.

On a longtemps désigné tous ces produits comme « substances à poids moléculaires élevés », sans pouvoir déterminer ces poids moléculaires, car il s'agit de substances insolubles ou colloïdales. Si l'on a estimé que les composés en question sont formés de très grosses molécules, c'est simplement parce qu'ils présentent de tout autres propriétés que les substances de faible poids moléculaire, de structure analogue. On a cherché à relier les propriétés particulières des produits naturels au poids moléculaire élevé, car les nombreuses données expérimentales de la Chimie organique ont appris que la solubilité et la volatilité diminuent avec le poids moléculaire croissant. On connaissait, il est vrai, déjà dans la période initiale de ces travaux, les constituants fonda-

(1) « Hochmolekulare Verbindungen ».

mentaux des substances « à poids moléculaire élevé ». On savait ainsi que le caoutchouc est un polymère de l'isoprène, que l'amidon et la cellulose se rattachent au glucose, de sorte que l'on pouvait représenter ces substances de la façon suivante :



On n'avait pourtant aucune idée concernant la grandeur de x , c'est-à-dire du poids moléculaire ou du degré de polymérisation. On ignorait, par exemple, si dans les cas cités plus haut x est de l'ordre de 100 ou de 1000. On verra dans la suite que les propriétés d'une substance subissent des variations extraordinaires du fait de la polymérisation et qu'il est très important, dans l'étude des polymères naturels et de ceux que fournit aujourd'hui l'industrie, de connaître exactement les valeurs de x , c'est-à-dire les degrés de polymérisation.

Comme il est impossible de déterminer les poids moléculaires de ces substances par les moyens ordinaires, on a cherché au cours des dix dernières années, pour établir leur structure, d'autres voies d'investigation. On y était encouragé par une série de nouveaux résultats et de nouvelles méthodes qui semblaient bien apporter quelque lumière au sujet de la structure de ces composés « à poids moléculaire élevé ». En premier lieu, les travaux röntgénographiques de P. Scherrer ⁽¹⁾, R. O. Herzog et Jancke ⁽²⁾ ont prouvé la structure cristalline de la cellulose, et le même résultat a été obtenu pour une série de substances fibreuses telles que la soie ainsi que pour le caoutchouc ⁽³⁾. On avait donc espéré que l'étude des röntgénogrammes donnerait des indications sur la structure et surtout sur les grandeurs moléculaires des substances « à poids moléculaire élevé ». En effet, pour les composés organiques ordinaires, il existe une relation arithmétique très simple entre les constantes du réseau et la grandeur de la molécule.

⁽¹⁾ P. SCHERRER : cf. ZSIGMONDY, *Kolloidchemie*, 2^e éd., 1920, p. 408.

⁽²⁾ R. O. HERZOG et JANCKE, *Ber. D. Ch. Ges.*, 53, 1920, p. 2162. On trouvera l'historique de cette découverte dans *Z. phys. Chem.*, 39, 1929, p. 258.

⁽³⁾ J. R. KATZ, *Chem. Ztg.*, 49, 1925, p. 353; *Z. angew. Ch.*, 38, 1925, p. 439.

D'autre part, les substances « à poids moléculaire élevé » les plus importantes possèdent la propriété de donner des solutions colloïdales, et l'on a pensé qu'il serait possible d'avoir quelques renseignements sur leur structure en étudiant celle d'autres substances colloïdales. Grâce à la découverte de l'ultramicroscope, on a fait dans cette voie des progrès importants. Toutefois, l'aperçu historique qui va suivre prouvera que cette méthode a précisément conduit, en ce qui concerne la structure des substances « à poids moléculaire élevé », à des conclusions erronées.

Au cours des dix dernières années, on a surtout discuté trois théories de cette structure :

1. Les vues de Karrer ⁽¹⁾, Hess ⁽²⁾, Bergmann ⁽³⁾ et Pummerer ⁽⁴⁾, qui admettent que les petites molécules sont réunies par des affinités résiduelles en unités plus grandes, les micelles, ce qui prive ces substances de la solubilité vraie mais leur permet de passer en solution colloïdale. Les valeurs élevées des poids moléculaires des produits naturels ne seraient donc qu'apparentes.

2. Les vues de K. H. Meyer ⁽⁵⁾, basées sur le fait prouvé que dans des produits synthétiques la combinaison de nombreuses molécules élémentaires peut donner de longues chaînes; K. H. Meyer admet que de nombreuses chaînes de ce genre peuvent être réunies en un faisceau, en une micelle.

3. Les vues de H. Staudinger ⁽⁶⁾, et de ses collaborateurs, se rattachant aux vues plus anciennes de E. Fischer, d'après lesquelles les composés en question sont réellement constitués par de très grosses molécules, ce qui détermine leurs propriétés particulières.

⁽¹⁾ P. KARRER, *Chemie der Kohlehydrate* (Leipzig, 1925).

⁽²⁾ N. HESS, *Chemie der Cellulose* (Leipzig, 1928).

⁽³⁾ M. BERGMANN, *Ber. D. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 2973.

⁽⁴⁾ R. PUMMERER, H. NIELSEN, W. GÜNDEL, *Ber. D. Chem. Ges.*, 60, 1927, p. 2167.

⁽⁵⁾ K. H. MEYER, *Z. angew. Ch.*, 41, 1928, p. 935.

⁽⁶⁾ H. STAUDINGER, *Sur les composés fortement polymérisés*, Communications 1 à 50; *Sur l'isoprène et le caoutchouc*, Communications 1 à 32.

Le point important était ici de trouver de nouvelles méthodes de détermination des poids moléculaires.

Pour pouvoir suivre la genèse de ces théories, il est nécessaire de rappeler tout d'abord, dans ses grandes lignes, le développement de la Chimie colloïdale.

II. — LE DÉVELOPPEMENT DE LA CHIMIE COLLOÏDALE.

a. Suspensoïdes. — Pendant des dizaines d'années, on ignorait tout de la nature des solutions colloïdales, jusqu'au jour où la découverte de l'ultramicroscope par Siedentopf et Zsigmondy ⁽¹⁾ a permis d'aborder le problème, plus spécialement dans le cas des métaux colloïdaux. On a pu montrer que ceux-ci contiennent des particules de grosseur déterminée, trop petites pour être visibles au microscope, mais beaucoup plus grandes que les molécules d'une solution ordinaire. C'est surtout le mérite de Wo. Ostwald d'avoir montré dans ses nombreuses publications qu'il doit exister entre le domaine de la dispersion moléculaire, correspondant à des diamètres moléculaires inférieurs à 1μ , et le domaine des suspensions grossières visibles au microscope, formées de particules de diamètre supérieur à $0\mu,1$, un domaine intermédiaire, dans lequel les particules ne sont plus visibles directement, mais possèdent toutefois des dimensions bien supérieures à celles correspondant à la dispersion moléculaire. C'est le « domaine des dimensions négligées ». C'est surtout cet auteur qui a prouvé que toute substance peut être amenée à la dispersion colloïdale dans un milieu approprié : « la Chimie colloïdale est, en premier lieu, non pas la science des propriétés d'un groupe spécial de substances, mais bien plutôt la science d'un état physico-chimique que peuvent présenter, en principe, toutes les substances ⁽²⁾. »

Cette affirmation n'est valable que pour un groupe de colloïdes : les suspensoïdes, c'est-à-dire les colloïdes lyophobes. C'est ce groupe qui a d'ailleurs été particulièrement étudié dans la suite. L'examen ultramicroscopique permet de déterminer dans ce cas

⁽¹⁾ Cf. ZSIGMONDY, *Kolloidchemie* (Leipzig).

⁽²⁾ Wo. OSTWALD, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, 9^e éd., 1927, p. 73.

le nombre et la grosseur des particules, et l'on a pu ainsi étudier l'influence de ces facteurs sur les propriétés des solutions colloïdales.

Les recherches de P. Scherrer ⁽¹⁾ ont prouvé finalement que ces suspensions colloïdales sont constituées par de petits cristaux de dimension déterminée. Cet auteur a pu montrer, en effet, que les particules colloïdales d'or fournissent le même diagramme de Debye-Scherrer que la poudre d'or. Les particules colloïdales ont, par conséquent, la même structure que les cristaux visibles au microscope.

Ces suspensoïdes se relient d'une façon continue, par des termes de passage, aux suspensions grossières. Par contre, il n'existe probablement pas de termes de transition entre les suspensoïdes et les solutions moléculaires. Une substance ne peut être dispersée que jusqu'à un certain degré, car au-dessous de certaines dimensions les particules colloïdales deviennent trop instables.

Les liquides, eux aussi, peuvent être dispersés dans des milieux appropriés. Les systèmes colloïdaux de ce genre sont désignés sous le nom d'*émulsoïdes*. Cette expression doit être limitée à ces systèmes, tandis qu'auparavant, quand on ne connaissait pas encore la structure des colloïdes moléculaires (Molekülkolloide), on désignait également ces derniers sous la même appellation d'*émulsoïdes* ⁽²⁾. C'était le cas, par exemple, des solutions colloïdales de colle, d'amidon, de caoutchouc et de viscose, colloïdes lyophiles dont les particules ont une structure toute différente de celle des émulsoïdes proprement dits.

b. Colloïdes d'association ou micellaires. — Le fait que toute substance peut être amenée à l'état colloïdal, par dispersion dans un milieu convenable, ne nous renseigne pas encore sur la structure des principaux colloïdes organiques. Ceux-ci comprennent, outre les substances « à poids moléculaire élevé », aussi les savons et certains colorants. La structure de ces particules colloïdales a été établie par les recherches de Biltz, Kraft, Mc Bain, Zsigmondy et

⁽¹⁾ Voir l'article de P. SCHERRER dans *Kolloidchemie* de ZSIGMONDY, 3^e éd., 1920, p. 387.

⁽²⁾ Cf. Wo. OSTWALD, *Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*, 9^e éd., 1927, p. 33.

autres auteurs. Ces particules se forment, par exemple, lorsqu'en solution aqueuse d'un sel d'acide gras à poids moléculaire élevé, des chaînes relativement longues s'unissent en grand nombre pour donner une particule de dimension colloïdale. Une telle particule, chargée électriquement, a été désignée par Duclaux ⁽¹⁾ sous le nom de *micelle*. Des colloïdes de ce genre ne peuvent se former qu'à partir de substances organiques de caractère hétéropolaire, dans lesquelles soit l'anion soit le cation possède un poids moléculaire élevé. Par opposition aux suspensoïdes et émulsioïdes, ces colloïdes sont lyophiles, car leurs particules, par suite de la charge des ions, sont fortement solvatées. C'est ainsi que la grande viscosité de ces solutions colloïdales, d'un savon dans l'eau, par exemple, s'explique par la formation des micelles et par leur solvation. Cela résulte du fait que les solutions vraies de savons dans l'alcool sont peu visqueuses.

La constatation que les substances à molécules relativement petites, les savons par exemple, peuvent donner dans certains solvants des solutions colloïdales doit être considérée comme un progrès important. De pareils colloïdes peuvent être appelés « colloïdes d'association » (*Assoziationskolloide*), car leurs particules se forment par union des ions organiques avec de gros radicaux, sous l'action de forces intermoléculaires importantes. On peut encore leur appliquer la désignation de « colloïdes micellaires » (*Micellkolloide*), qui rappelle leur structure.

c. Les substances organiques « à poids moléculaire élevé » ont-elles une structure micellaire ? — Il est compréhensible que les suspensoïdes aient été les premiers systèmes colloïdaux bien étudiés, car on pouvait se servir dans ce cas de l'ultramicroscope; on comprend également qu'on ait pu éclaircir dans la suite la structure des colloïdes d'association, des savons par exemple, car on connaissait ici les molécules relativement petites donnant naissance aux particules colloïdales. Il est très remarquable, à ce point de vue, que dans les séries homologues des sels d'acides gras, les premiers termes donnent de vraies solutions, mais qu'à partir d'une grandeur moléculaire déterminée, il y a passage très rapide à la solubilité

(1) J. DUCLAUX, *Les Colloïdes* (Paris, 1929).

colloïdale. Des observations analogues ont été faites pour les matières colorantes : celles à faible poids moléculaire se dissolvent normalement, celles à poids moléculaire élevé donnent des solutions colloïdales. Mais aussi longtemps que nos connaissances étaient limitées aux substances à faible poids moléculaire, les propriétés observées et les variations de la solubilité ne pouvaient conduire, sans plus, à la conclusion qu'à partir d'une grandeur moléculaire déterminée la solubilité vraie doit disparaître pour faire place à la solubilité colloïdale.

Il n'y avait qu'un pas à faire pour admettre, en se basant sur ces données, qu'éventuellement tous les colloïdes organiques ont une structure analogue à celle des savons. Ainsi, un grand nombre de savants ont conclu que les particules colloïdales d'une solution de caoutchouc ou de polysaccharides ont une structure micellaire et qu'elles se forment par l'association de molécules plus petites. On ne tenait pas compte, dans ces déductions, du fait que les particules colloïdales des hydrocarbures à grosses molécules homopolaires doivent avoir une tout autre structure que les micelles des savons hétéropolaires ⁽¹⁾.

III. — LES TROIS POSSIBILITÉS DE STRUCTURE DES SUBSTANCES « A POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ ».

1. *Structure d'après Karrer, Hess, Bergmann et Pummerer.* — Ce n'est pas par hasard que P. Karrer, un élève de A. Werner, a été le premier à envisager la possibilité d'une structure particulière des substances « à poids moléculaire élevé ». De même que Werner fit abandonner pour les ammoniacates métalliques les anciennes formules à chaînes de Blomstrand, Würtz et Jörgensen, et trouva par ses formules de coordination leur vrai principe de structure ⁽²⁾, Karrer espérait arriver d'une manière analogue à une explication simple des propriétés des produits naturels « à poids moléculaire élevé ». Comme le montre le traité de

⁽¹⁾ Cf. ZSIGMONDY, *Kolloidchemie*, 5^e éd., 1, p. 170; H. STAUDINGER, *Z. angew. Chem.*, 42, 1929, p. 70.

⁽²⁾ A. WERNER, *Neuere Anschauungen auf dem Gebiet der anorganischen Chemie* (Braunschweig, 1913).

P. Pfeiffer ⁽¹⁾, on connaît, en effet, en Chimie organique, un grand nombre de composés de coordination. Ceux des acides désoxycholiques et des acides gras en sont des exemples particulièrement remarquables ⁽²⁾. Ainsi, d'après P. Karrer, les molécules fondamentales de la cellulose et de l'amidon sont les anhydrides de bioses qui s'associent en micelles. K. Hess ⁽³⁾ et M. Bergmann ⁽⁴⁾ donnent des interprétations très analogues, quoiqu'il subsiste de légères différences formelles et touchant à des questions secondaires. C'est ainsi que K. Hess admet que la cellulose est un anhydride du glucose s'associant en micelles, tandis que M. Bergmann élimine complètement, dans ce domaine, la notion de molécule et parle, conformément aux vues de Werner, de groupements individuels qui s'agrègent en composés d'ordre supérieur. Il considère les substances « à poids moléculaire élevé » comme pseudomoléculaires, en exprimant ainsi l'inexactitude des anciennes théories, d'après lesquelles les propriétés particulières de ces substances seraient à rattacher aux dimensions de leurs molécules. En dehors de la Chimie colloïdale, dont nous avons esquissé plus haut le développement, les principaux arguments en faveur de ces vues nouvelles sont fournis par les recherches röntgénographiques. Celles-ci montrent notamment que pour tous les composés « à poids moléculaire élevé » l'élément cristallin (Elementarkörper) est relativement petit, et l'on en a déduit que l'ancienne interprétation, qui admettait l'existence de grosses molécules, était erronée. On croyait, en effet, qu'une molécule ne peut jamais être plus grande que la cellule élémentaire, de sorte que la détermination de celle-ci permettrait d'établir la limite supérieure du poids moléculaire. C'est ainsi que E. Ott a cru pouvoir déduire de recherches röntgénographiques la grandeur moléculaire des hydrates de carbone polymères, de même que celle du caoutchouc et de la gutta-percha, et il a abouti par cette voie, conformément aux vues de P. Karrer, à des poids moléculaires peu élevés. Dans la suite, à la réunion de la

(1) P. PFEIFFER, *Organische Molekülverbindungen*, 2^e éd. (Stuttgart, 1927).

(2) H. WIELAND et H. SORGE, *Z. physiolog. Ch.*, 97, 1916, p. 1.

(3) K. HESS, *Chemie der Cellulose* (Leipzig, 1928).

(4) M. BERGMANN, *Ber. D. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 2973.

Société des Sciences naturelles de Dusseldorf, en 1926, H. Mark ⁽¹⁾ a développé, au sujet de la structure de la cellulose, des vues qui concordent entièrement avec celles de M. Bergmann. Il dit à ce sujet : « La question de savoir si l'on peut envisager comme groupements définis les « microéléments de structure » d'une substance après la destruction du réseau cristallin, c'est-à-dire après le changement de l'état d'agrégation, dépend de la possibilité d'annihiler uniquement les forces qui assurent la stabilité du réseau, sans toucher aux « micro-éléments de structure ». L'existence d'actions de ce genre sera d'autant plus vraisemblable que les forces agissant à l'intérieur de ces microéléments seront plus profondément différentes de celles qui régissent la formation du cristal. Le problème est facile à résoudre dans le cas de l'hexaméthylènetétramine : par dissolution dans l'eau, on dissocie nettement les cristaux en « microéléments de structure ». Le fait que cela n'a pas réussi jusqu'ici avec les substances « à poids moléculaire élevé » indique que dans ce cas les forces du réseau sont comparables en grandeur et effets aux forces intermoléculaires : *tout le cristallite apparaît comme une grosse molécule* ⁽²⁾. Et comme il a été possible de prouver, au surplus ⁽³⁾, que les particules de cellulose dispersée (dissoute) colloïdalement ont une grosseur comparable à celle des cristallites, il semble légitime d'admettre que les propriétés attribuées aux dimensions élevées des molécules sont dues à la présence de petits cristallites de grosseur déterminée. »

2. Théorie micellaire de K. H. Meyer ⁽⁴⁾. — Dans une série de

⁽¹⁾ *Ber. D. Chem. Ges.*, 39, 1926, p. 2998.

⁽²⁾ On est arrivé très tôt à cette conclusion dans le cas des réseaux ioniques et atomiques (du diamant, par exemple : Pfeiffer, Bragg, Kossel). Dans le cas de la cellulose, elle a été formulée pour la première fois par Polanyi et reprise ensuite surtout par Herzog, *Ber. D. Chem. Ges.*, 58, 1925, p. 1254).

⁽³⁾ Voir surtout R. O. HERZOG, *Rep. of Cellulose Symposium; Dominion Convention of Chemists*, Montreal, 1916, p. 33.

⁽⁴⁾ K. H. MEYER, *Z. f. angew. Ch.*, 41, 1928, p. 935; K. H. MEYER et H. MARK, *Ber. D. Chem. Ges.*, 61, 1928, p. 593. Dans leur livre : *Der Aufbau der hochpolymeren Naturstoffe* (Leipzig, 1930), ces auteurs ont modifié sensiblement leur première interprétation, et ils se sont ralliés sur de nombreux points aux vues exposées plus haut, et notamment aux données expéri-

recherches, R. O. Herzog est arrivé au résultat remarquable que les cristallites de cellulose passent inchangés en solution sous forme de micelles. Comme cette constatation a une importance fondamentale pour la théorie micellaire de K. H. Meyer, nous reproduisons les passages correspondants du travail de Herzog ⁽¹⁾ : « Scherrer ⁽²⁾ a élaboré une méthode permettant de déterminer la grandeur moyenne des cristallites à partir des demi-largeurs ⁽³⁾ des taches d'interférence. W. Jancke ⁽⁴⁾ a examiné photométriquement un grand nombre de röntgénogrammes de fibres d'écorces, et en tenant spécialement compte de certaines complications que présentent ces diagrammes dans le cas de la cellulose, il a obtenu pour les dimensions des cristallites, dans deux directions, les valeurs 112.10^{-8} et 66.10^{-8} cm. L'examen des rapports d'intensité des diverses taches d'interférence a permis de conclure que les dimensions suivant les trois axes ne sont pas très différentes. Les valeurs obtenues doivent être considérées comme des limites supérieures.

» M^{lle} D. Krüger a commencé, il y a quelque temps, des expériences sur la diffusion de la cellulose et de ses dérivés, en solution, dans le but d'obtenir des renseignements d'orientation concernant la grosseur des micelles. Il résulte de l'étude spectro-röntgéno-graphique de la nitrocellulose et de l'acétylcellulose, préparées avec précaution, qu'il n'y a pas de différence de grosseur entre les cristallites de ces dérivés et les cristallites de la cellulose contenue dans la fibre initiale.

» Si l'on compare les dimensions des cristallites indiquées plus haut avec le diamètre des micelles, tel qu'il résulte des coefficients

mentales obtenues dans l'étude des polymères supérieurs synthétiques. Malheureusement, ni dans ce travail, ni dans les publications plus récentes, les auteurs n'ont indiqué d'une façon plus précise les raisons qui les ont amenés à abandonner leur première interprétation micellaire.

⁽¹⁾ *Ber. D. Chem. Ges.*, 38, 1925, p. 1256.

⁽²⁾ Dans *Kolloidchemie* de ZSIGMONDY, 3^e éd., 1920; voir aussi N. SELJAKOW *Chem. Centralbl.*, 1925, I, 1843.

⁽³⁾ C'est-à-dire la largeur de la tache d'interférence entre les points où l'intensité de noircissement est la moitié du noircissement maximum.

⁽⁴⁾ *Dissertation*, 1925; on y trouvera une discussion détaillée du sujet.

de diffusion, on trouve, en première approximation, que *la grosseur des micelles est du même ordre que celle des cristallites.*

» Les coefficients de diffusion de toute une série de variétés de celluloses de diverses origines, ainsi que de leurs dérivés, restent compris entre des limites relativement étroites (nous indiquerons plus loin les résultats de ces mesures). Bien que le calcul de la grosseur micellaire ne soit pas à l'abri d'incertitude ⁽¹⁾, il n'y a aucun doute concernant l'ordre de grandeur des valeurs obtenues, surtout après comparaison avec les résultats fournis par d'autres substances.

» On peut donc affirmer que pour la cellulose, en l'absence de toute action violente, ce qui constitue le cristal forme aussi la micelle.

» Ainsi est fourni un nouvel élément pour la compréhension des processus topochimiques : la conservation des particules d'agré-gation. »

Herzog ne s'explique pas au sujet de la structure de ces cristallites, c'est-à-dire sur les liaisons entre les molécules d'anhydride de glucose contenues dans la micelle. On a toutefois prouvé indirectement pour de nombreux produits synthétiques ⁽²⁾ tels que les polyoxyméthylènes ⁽³⁾, qu'un grand nombre de molécules peuvent se combiner en formant de longues chaînes. On a montré ensuite, par l'exemple des polyoxyméthylènes, que les vues anciennes, d'après lesquelles les composés « à poids moléculaire élevé » seraient incapables de cristalliser, sont erronées, et l'on a prouvé, avant tout, que la cellule cristalline élémentaire ne donne aucun renseignement sur la grandeur moléculaire de ces composés.

Tous ces résultats ont été résumés dans l'hypothèse de K. H. Meyer, d'après laquelle les cristallites de la cellulose, dont l'ordre de grandeur a été déterminé par Herzog, seraient constitués par des faisceaux de longues molécules qu'il appelle chaînes à

⁽¹⁾ L. W. ÖHOLM, *Medd. f. K. Vetenskapsak (Nobel-Institut)*, 2, n° 23, 1912.

⁽²⁾ H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 3019.

⁽³⁾ H. STAUDINGER et M. LÜTHY, *Helv. Chim. Acta*, 8, 1925, p. 41; H. STAUDINGER, *Ibid.*, p. 67; H. STAUDINGER, R. SINGER, H. JOHNER, M. LÜTHY, W. KERN, D. RUSSIDIS, O. SCHWEIZER, *Lieb. Ann.*, 474, 1929, p. 145.

valences principales (Hauptvalenzketten). Il est ainsi arrivé, avec H. Mark, à l'idée que la cellulose est formée de chaînes provenant de la combinaison de 30 à 50 molécules de glucose, et qu'il faut 40 à 60 de ces chaînes pour obtenir une particule, c'est-à-dire un cristallite ou une micelle.

K. H. Meyer a ensuite admis d'une façon générale que toutes les substances « à poids moléculaire élevé » possèdent une telle structure micellaire. Cela semble d'accord avec diverses autres données expérimentales relatives à ces substances. C'est ainsi que les observations de Pummerer (1), suivant lesquelles le caoutchouc possède dans le camphre un faible poids moléculaire, ne semblent pas en contradiction avec les mesures osmotiques portant sur les solutions de caoutchouc et aboutissant à un poids moléculaire plus élevé. D'après K. H. Meyer (2), les méthodes osmotiques conduiraient aux poids relatifs des micelles, beaucoup plus grands que ceux des chaînes à valences principales, c'est-à-dire des molécules. D'après ce qui précède, on n'arrive à la détermination de la grandeur des chaînes à valences principales qu'après avoir détruit les micelles. Il s'ensuit que les particules colloïdales des substances « à poids moléculaire élevé » seraient construites suivant le même principe que les micelles des savons.

3. *Vues de H. Staudinger et de ses collaborateurs.* — Une autre interprétation, défendue depuis de nombreuses années par mes collaborateurs et par moi-même dans toute une série de publications (3), part de l'idée que *par suite de la capacité de combinaison de carbone*, il existe en Chimie organique des *molécules* extraordinairement volumineuses et que, conformément aux vues anciennes, les substances « à poids moléculaire élevé » sont constituées par ces grosses molécules, *ce qui détermine leurs propriétés physiques et chimiques particulières.*

(1) R. PUMMERER, H. NIELSEN, W. GÜNDEL, *Ber. D. Chem. Ges.*, 60, 1927, p. 2167.

(2) K. H. MEYER et H. MARK, *Ibid.*, 61, 1928, p. 1945.

(3) *Sur les composés fortement polymérisés* : communications 1 à 50; *Sur l'isoprène et le caoutchouc* : communications 1 à 32; voir l'exposé d'ensemble dans *Ber. D. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 3019 et *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 1183.

Cela a pu être démontré, tout d'abord, par des expériences d'orientation ayant porté sur des produits synthétiques. Ces travaux ont montré dans quelle voie il fallait chercher la solution du problème de la constitution du caoutchouc, de la cellulose et d'autres produits naturels « à poids moléculaire élevé ».

On a pu prouver de cette façon qu'il existe des composés organiques à poids moléculaire de 10 000 à 300 000, et que ces molécules peuvent encore passer en solution. Ce sont les *colloïdes moléculaires* (Molekülkolloide) ⁽¹⁾. Ces solutions présentent les propriétés colloïdales, car une des dimensions des molécules dissoutes est de l'ordre de grandeur des particules colloïdales. *Il existe donc en Chimie organique des molécules de dimensions jusqu'ici insoupçonnées*, car on ne s'est occupé surtout jusqu'à présent que des composés organiques cristallisables et distillant sans décomposition, dont le poids moléculaire ne dépassait pas 2000, ce qui correspond tout au plus à 100-200 atomes par molécule. On a ignoré jusqu'ici le domaine des molécules beaucoup plus grandes, des *macromolécules*, représentant la combinaison de plus de 1000 atomes; c'est le *domaine des molécules négligées* ⁽²⁾.

Ces composés forment une suite continue entre les substances à poids moléculaire faible et le diamant, qui est la substance à poids moléculaire le plus élevé. Il existe une série illimitée de composés organiques entre le terme le plus simple, le méthane, qui peut facilement être obtenu toujours identique à lui-même, et le terme le plus élevé, le diamant, dont les « molécules » sont les plus grandes et chacune différente des autres. Les 200 000 substances organiques enregistrées jusqu'ici dans le *Richters Lexikon* sont presque sans exception des composés à poids moléculaire peu élevé, ne dépassant pas 5000 environ, et ne contenant, pour la plupart, que 1 à 100 atomes de carbone. Les substances à molécules plus grandes sont relativement peu connues, car il est plus difficile de les préparer à l'état pur. C'est à ce groupe de substances, pouvant contenir dans la macromolécule de 1000

(1) H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2893; cf. aussi A. LUMIÈRE, *La Science moderne*, 3, 1925, p. 7.

(2) H. STAUDINGER, *Kolloidzeit.*, 33, 1930, p. 19.

à 10 000 atomes de carbone, qu'appartiennent les colloïdes moléculaires organiques.

On doit ensuite y rattacher les substances insolubles « à poids moléculaire élevé » qui ont échappé jusqu'ici à l'étude du fait que l'on ne peut les préparer sous forme de polymères bien définis. C'est le cas surtout des macromolécules à 3 dimensions, par exemple des constituants insolubles du charbon, que l'on peut considérer comme des termes de passage au diamant.

Le tableau ci-dessous donne une classification des composés organiques et montre que la plupart de ces composés n'ont pas encore été étudiés jusqu'ici, faute de méthodes d'investigation appropriées.

TABLEAU 1.

Substance.	P. M.	Nombre d'atomes C dans la molécule.
Méthane.....	16	1
Composés organiques parfaitement définis à poids moléculaire peu élevé.....	16-5000	1-500
Domaine des molécules négligées : homologues de polymérisation ou de constitution.		
Semicolloïdes.....	10^3-10^4	10^2-10^2
Eu colloïdes.....	10^4-10^5	10^2-10^3
Substances insolubles « à poids moléculaire élevé ».....	10^4-10^7	$>10^2$
Diamant, 1^{st}	$6.06.10^{22}$	5.10^{22}

Pour rendre cette classification compréhensible, il est nécessaire de définir à nouveau la notion de molécule. Dans le cas des composés organiques volatils de poids moléculaire peu élevé, on entend par molécule la plus petite particule existant à l'état gazeux ou en solution. On ne peut évidemment appliquer cette définition cinétique aux composés « à poids moléculaire élevé » qui sont insolubles ou solubles colloïdalement. *On regardera dans ce cas la molécule comme l'ensemble de tous les atomes liés par covalences normales* (1). D'après cette définition, un cristal de diamant n'est qu'une seule grosse molécule et représente par suite le composé à poids moléculaire le plus élevé. Mais comme les

(1) H. STAUDINGER, *Liebigs Ann.*, 474, 1929, p. 179.

cristaux de diamant ont des grosseurs différentes, leur « poids moléculaire » est variable malgré l'identité de structure. Si donc on applique cette définition aux composés « à poids moléculaire élevé », il ne faut pas oublier que l'on considère des substances dont les molécules ont une structure identique mais différent par la grosseur, par le degré de polymérisation. Il en résulte l'importante conséquence suivante : on ne peut caractériser sans équivoque qu'une substance organique ordinaire, de faible poids moléculaire, dont toutes les molécules ont la même structure et renferment le même nombre d'atomes, c'est-à-dire sont de même grandeur ; en d'autres termes, on doit avoir affaire à un composé parfaitement défini. On sépare diverses substances de ce genre, contenues dans un mélange, à l'aide de réactions chimiques et finalement, dans tous les cas, par des opérations physiques. On se sert dans ce but de la distillation, de la cristallisation ou des différences de solubilité. Mais ces moyens ne sont applicables qu'aux composés de poids moléculaire peu élevé. On ne peut fractionner par distillation un mélange de substances « à poids moléculaire élevé », car dans ce cas la température de décomposition est bien au-dessous du point d'ébullition (1). De même, la dissolution ou la précipitation fractionnées se prêtent d'autant moins à la séparation des substances de structure analogue que celles-ci ont des poids moléculaires plus élevés. Or, la synthèse des polymères supérieurs conduit non pas à des composés bien définis, mais à des mélanges de polymères. En effet, si l'on choisit les conditions de polymérisation de façon à obtenir un produit de degré de polymérisation 100, par exemple, on obtient en même temps respectivement des produits de degré 101, 102, 99, 98, etc., car leurs conditions de formation sont très voisines. De pareilles molécules, identiques par la structure mais différentes par le poids moléculaire, seront désignées comme *polymères homologues*. Un mélange de polymères homologues ne peut fournir par dissolution ou précipitation fractionnées des composés définis, car il y a trop peu de différence entre les propriétés des divers constituants du mélange.

(1) Voir l'Introduction de l'Ouvrage *Organische Analyse* de STAUDINGER, 2^e éd., Berlin, 1929, où il est montré que le point d'ébullition du caoutchouc est loin au-dessus de son point de décomposition.

Dans le cas d'un mélange de ce genre, tout comme dans le cas des paraffines, on ne peut parler que d'un poids moléculaire moyen. Malgré cela, on a affaire ici également, dans un certain sens, à des substances définies, et l'on peut notamment les considérer comme *définies au degré de polymérisation près* (polymereinheitlich), car toutes leurs molécules obéissent à un même principe de structure et ne diffèrent que par leur longueur.

L'étude de ces composés « à poids moléculaire élevé » est donc rendue difficile d'abord par le fait qu'ils ne constituent pas, comme les produits organiques de faible poids moléculaire, des substances définies, mais se présentent toujours sous forme de *mélanges*; ensuite parce qu'il est *impossible de préparer deux substances de ce genre présentant des propriétés absolument identiques, c'est-à-dire ayant exactement le même degré moyen de polymérisation*, de même qu'il est impossible d'obtenir deux échantillons de diamant contenant le même nombre d'atomes de carbone.

Le fait qu'on ne peut s'attendre à des résultats exactement reproductibles a souvent éloigné les chercheurs de l'étude de ces substances.

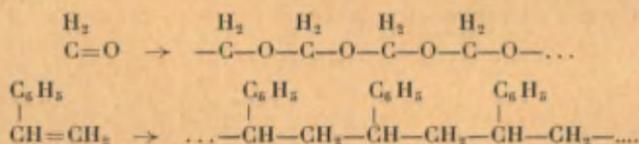
Cela s'applique spécialement aux composés synthétiques « à poids moléculaire élevé ». Il n'est pas exclu que la nature produise des macromolécules de longueur déterminée, que, par exemple, la cellulose d'une plante donnée soit formée de molécules de grandeur bien définie, différente de celle des molécules de cellulose d'autres espèces végétales. Mais on n'a pas réussi jusqu'ici à préparer des substances synthétiques « à poids moléculaire élevé » dont toutes les molécules auraient une longueur parfaitement déterminée.

Nous montrerons dans la suite comment on a pu élaborer, précisément par l'étude des polymères synthétiques, de nouvelles méthodes de travail permettant de pénétrer dans le « domaine des molécules négligées ».

IV. — IMPORTANCE DES POLYMÈRES SUPÉRIEURS SYNTHÉTIQUES
DANS L'ÉTUDE DE LA CONSTITUTION DES POLYMÈRES SUPÉRIEURS
NATURELS.

Les produits naturels « à poids moléculaire élevé » sont constitués par de très grosses molécules, des macromolécules. L'existence et les propriétés de ces macromolécules ont été mises en évidence tout d'abord dans le cas des polymères supérieurs synthétiques. Parmi ces polymères, on a choisi ceux qui se comportent d'une façon analogue aux substances naturelles et constituent par conséquent des modèles de ces dernières.

Cette voie a été suivie en raison des difficultés auxquelles on se heurte dans l'étude des produits naturels. Ceux-ci ont généralement une structure compliquée, et l'on peut obtenir par synthèse des polymères beaucoup plus simples, de constitution beaucoup plus claire que celle des produits naturels. Ainsi, dans le cas des composés non saturés, on peut se représenter facilement les liaisons dans la molécule fondamentale d'un polymère en se basant sur les formules de structure. Un polyoxyméthylène, par exemple, résulte de l'association de nombreuses molécules de formaldéhyde, avec disparition de la double liaison. De même, on obtient un polystyrol à partir du monomère, par un processus tout à fait analogue :



Comme ces polymérisations aboutissent à des substances présentant des propriétés analogues à celles des polymères supérieurs naturels, les propriétés caractéristiques d'un degré élevé de polymérisation (« hochpolymere Eigenschaften ») doivent se rattacher à la structure et à la longueur de la molécule. On peut se demander, à ce sujet, quelle doit être la longueur de la molécule à partir de laquelle apparaissent ces propriétés particulières. Ainsi, par exemple, dans le cas des polyoxyméthylènes, le problème est de

savoir quelle doit être la longueur de la chaîne polyoxyméthylénique à partir de laquelle le polymère devient insoluble. Dans le cas des polystyrols, on peut rechercher, d'une façon tout à fait analogue, quelle est la longueur de chaîne faisant apparaître les propriétés spéciales des polymères supérieurs, c'est-à-dire quelle est la grandeur de la molécule à partir de laquelle apparaît la solubilité colloïdale. Il est beaucoup plus difficile de répondre à ces questions dans le cas des produits naturels. Dans le cas du caoutchouc, par exemple, dont les propriétés sont très semblables à celles des polystyrols, on a supposé auparavant que c'est le caractère non saturé de la molécule qui entraîne la formation des micelles. Mais l'exemple des polystyrols montre que cette interprétation, soutenue par Harries et plus tard par Pummerer, est inexacte, et qu'une substance « à poids moléculaire élevé » peut se former même en l'absence de doubles liaisons provoquant la formation des micelles par le jeu des valences secondaires.

Dans l'étude des polymères supérieurs synthétiques, on sait de plus avec certitude que les propriétés caractéristiques de ces produits ne dépendent que de leur constitution et qu'elles ne sont pas dues à quelque impureté ou à une structure particulière, comme cela peut arriver dans la nature organisée. C'est ainsi qu'on a souvent émis l'opinion que les propriétés particulières du caoutchouc seraient déterminées par la présence de protéines, car on a observé fréquemment que la purification de ce produit modifie sensiblement ses propriétés. La viscosité, par exemple, d'une solution de caoutchouc est fortement diminuée par les processus de purification, ce qui semble montrer que les protéines jouent un rôle important dans les propriétés particulières d'une telle solution. On pourrait en déduire que la formation des micelles est favorisée par les protéines. Mais, en réalité, il s'agit là d'une dégradation de la molécule de caoutchouc au cours de la purification. En effet, on peut préparer par polymérisation du styrol un polystyrol à poids moléculaire très élevé, c'est-à-dire fournissant des solutions extraordinairement visqueuses ⁽¹⁾, et cette grande viscosité ne peut être attribuée dans ce cas à des impuretés. A propos de la cellulose également, il a été admis, par K. Hess

(1) En polymérisant à température suffisamment basse.

notamment, que les propriétés caractéristiques des substances « à poids moléculaire élevé » peuvent être masquées par une substance étrangère formant des pellicules qui engloberaient les cristallites. Mais ici, de nouveau, on trouve dans les polyoxyméthylènes un exemple de polymères supérieurs purs présentant à maints égards des propriétés analogues à celles de la cellulose, de sorte que l'hypothèse particulière qui précède n'est nullement nécessaire pour expliquer les propriétés de la cellulose.

L'étude des polymères synthétiques présente encore l'avantage important suivant : en faisant varier les conditions de la polymérisation, on peut obtenir dans presque tous les cas des produits de degrés moyens de polymérisation très différents. Il est possible, par exemple, de préparer des polystyrols de degré moyen de polymérisation de 50, 100, 500 ou 1000, suivant la durée plus ou moins grande de la réaction. Les produits à poids moléculaire peu élevé, dont le degré de polymérisation ne dépasse pas 100, correspondent aux produits organiques ordinaires et donnent des solutions peu visqueuses; ce sont les *semi-colloïdes*. Les produits à poids moléculaires les plus élevés, dont le degré de polymérisation atteint 1000, fournissent des solutions très visqueuses; ce sont les *eucolloïdes* ou *colloïdes macromoléculaires*.

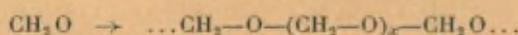
On peut ainsi obtenir par synthèse des séries homologues de polymères, et cela a été un progrès décisif dans le domaine de la Chimie des substances fortement polymérisées. Contrairement à ce que l'on admettait auparavant, il existe donc, à côté du monomère et des produits de polymérisation à faibles poids moléculaires, non pas un seul mais un grand nombre de polymères « à poids moléculaire élevé », et l'on peut préparer une série homologue de ces polymères dont les termes se différencient par l'indice x , c'est-à-dire par le degré de polymérisation. On peut étudier dans une telle série la relation entre le degré de polymérisation x et les propriétés physiques. On a ainsi établi par de nombreux exemples quel est le degré de polymérisation nécessaire pour voir apparaître chez une substance les propriétés caractéristiques des polymères supérieurs.

On peut également obtenir de telles séries homologues de polymères en partant des produits naturels, notamment en les soumettant à une dégradation progressive. C'est ainsi, par exemple, que

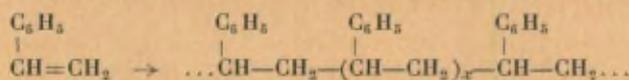
l'on obtient à partir du caoutchouc ou de la gutta-percha une série homologue de polyprènes, et à partir de la cellulose une série homologue de ses dérivés. Au cours de cette destruction progressive, au laboratoire, les longues molécules ne fournissent pas des fragments de même grosseur, mais un mélange de molécules, de sorte que ces produits de destruction des substances naturelles forment, comme dans le cas des polymères supérieurs synthétiques, des mélanges de polymères homologues. Par contre, on ne sait pas encore avec certitude si les produits naturels eux-mêmes sont constitués par de longues molécules bien définies ou par des mélanges de polymères homologues.

Dans les recherches fondamentales sur les produits synthétiques, on a étudié jusqu'ici uniquement des substances *non saturées, fournissant par polymérisation des molécules filiformes, c'est-à-dire à une dimension*. On a choisi les polyoxyméthylènes ⁽¹⁾ comme types de substances insolubles, telles que la cellulose; les polystyrols ⁽²⁾ comme types de substances solubles colloïdalement, telles que le caoutchouc; les polymères de l'alcool et de l'acétate vinylique ⁽³⁾ comme types de polysaccharides et des esters correspondants; enfin, les polymères de l'acide acrylique ⁽⁴⁾ pour voir clair dans la structure des albumines, etc. On a étudié de la sorte des représentants des colloïdes moléculaires homopolaires, hétéropolaires et à covalences de coordination ⁽⁵⁾.

TABLEAU 2.

Types de molécules filiformes.

Polyoxyméthylènes. Substances « à poids moléculaire élevé » insolubles.



Polystyrols. Colloïdes moléculaires homopolaires.

(1) Cf. H. STAUDINGER et M. LÜTHY, *Helv. Chim. Acta.*, 8, 1925, p. 41.

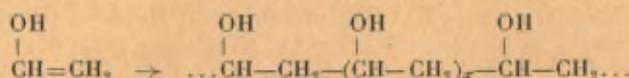
(2) Cf. H. STAUDINGER, M. BRUNNER, K. FREY, P. GARBSCH, R. SINGER, S. WEHRLI, *Sur le polystyrol, un modèle du caoutchouc* (*Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 241).

(3) Cf. H. STAUDINGER, K. FREY, W. STARCK, *Ibid.*, 60, 1927, p. 1782.

(4) Cf. H. STAUDINGER et E. ÜRECH, *Helv. Chim. Acta.*, 42, 1929, p. 1107.

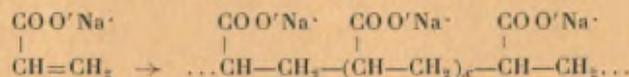
(5) H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2898.

TABLEAU 2 (suite).



Polymères de l'alcool vinylique.

Colloïdes moléculaires à covalences de coordination.



Polymères de l'acide acrylique.

Colloïdes moléculaires hétéropolaires.

Il est évident que l'enchaînement des molécules peut se faire aussi dans plusieurs directions. Cela peut se produire lorsqu'il existe plusieurs groupements différents capables de réagir, comme c'est le cas, par exemple, dans la polymérisation d'une acroléine. Le processus de polymérisation aboutit alors à des *macromolécules à trois dimensions*, qui sont insolubles (1). On n'a pas encore étudié convenablement des exemples de ce genre, en raison de la structure compliquée de ces molécules. *Les considérations qui suivent s'appliquent presque exclusivement à la constitution des substances « à poids moléculaire élevé » dont les molécules sont filiformes.*

Les molécules polymérisées filiformes peuvent également prendre naissance par condensation, comme le montrent les recherches de W. Carothers (2). Mais il ne se forme alors, en règle générale, que des produits de caractère semi-colloïdal, de sorte que l'étude de ces produits ne peut contribuer que dans une faible mesure à l'éclaircissement du problème particulier de la constitution des substances macromoléculaires naturelles, telles que la cellulose ou le caoutchouc.

Les processus de condensation conduisent très souvent à des molécules à trois dimensions (condensation de la formaldéhyde avec l'urée ou les phénols, par exemple). C'est pour cette raison qu'il n'a pas été tenu compte jusqu'ici de ces exemples dans l'étude qui nous occupe (3).

(1) H. STAUDINGER, *Z. f. angew. Ch.*, 42, 1929, p. 72.(2) Cf. W. H. CAROTHERS et ARVIN, *J. Am. Ch. Soc.*, 51, 1929, p. 2560; W. H. CAROTHERS et G. L. DOROUGH, *Ibid.*, 52, 1930, p. 711.(3) Voir au sujet de la formation des bakélites : KÖBNER, *Chem. Ztg.*, 54, 1930, p. 619.

V. — LE PROBLÈME DE LA CONSTITUTION DES SUBSTANCES
« A POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ ».

Les recherches sur les produits synthétiques ont montré que les substances « à poids moléculaire élevé » sont constituées par des macromolécules, au sens de la théorie de structure de Kékulé. Pour éclaircir cette constitution, il faut répondre aux trois questions suivantes :

1. Il faut discerner le *principe de leur structure* (Aufbauprinzip); il faut démontrer notamment que les molécules élémentaires des substances « à poids moléculaire élevé » sont reliées entre elles par des valences chimiques normales, par des covalences normales, et que ces combinaisons de petites molécules fondamentales peuvent aboutir à des macromolécules de grosseur inconnue jusqu'ici.

2. Il faut déterminer *les poids moléculaires* de ces produits. C'est le problème le plus important, car les propriétés remarquables des composés « à poids moléculaire élevé » dépendent de la grandeur des molécules. Ainsi, le gonflement, la viscosité des solutions et la dureté des substances solubles colloïdalement varient sensiblement avec le poids moléculaire. On peut s'en rendre compte le plus facilement par l'exemple de la série homologue des polystyrols, car on connaît dans ce cas tous les termes correspondant aux divers degrés de polymérisation.

Il faut chercher de nouvelles méthodes permettant d'établir les poids moléculaires des composés « à poids moléculaire élevé », et cela aussi bien pour les substances tout à fait insolubles que pour celles qui se dissolvent colloïdalement.

On peut dire, d'une façon tout à fait générale, que la détermination des poids moléculaires est toujours possible lorsqu'on peut préparer une série de polymères homologues. On peut alors établir, par les procédés ordinaires, les poids moléculaires des termes inférieurs présentant encore des propriétés normales. On étudiera pour ces premiers termes les relations entre le poids moléculaire et les propriétés physiques, et les régularités observées pourront

ensuite être utilisées à la détermination des poids moléculaires inconnus des termes supérieurs. Il est donc impossible de fixer les poids moléculaires des termes les plus élevés sans connaître la série correspondante des polymères homologues.

3. Si l'on considère le cas le plus simple, notamment celui des molécules filiformes, la solution complète du problème de la constitution exige aussi la détermination de la nature des *groupements terminaux* des molécules. Cela devient de plus en plus difficile à mesure qu'augmente le poids moléculaire, car les groupements terminaux deviennent de plus en plus petits par rapport à la molécule totale. Cette étude est pourtant indispensable, car les groupements terminaux peuvent être le siège de réactions importantes.

VI. — SOLUTION DE LA PREMIÈRE QUESTION : LES LIAISONS ENTRE MOLÉCULES ISOLÉES.

Dans toute une série de cas, on peut résoudre le problème de la constitution des substances « à poids moléculaire élevé » à l'aide des méthodes usuelles de la Chimie organique. Par exemple, lorsqu'il s'agit de substances solubles colloïdalement, on peut fréquemment décider par l'étude de la solubilité si l'on a affaire à des colloïdes d'association ou à des colloïdes moléculaires. Pour ces derniers, une transformation chimique ne supprime pas les propriétés colloïdales. Dans le cas des colloïdes micellaires, au contraire, une telle transformation détruit souvent les micelles et fait disparaître le caractère colloïdal. Comparons, par exemple, les cas suivants : la nature colloïdale des savons disparaît quand on transforme l'acide gras en ester; par contre, si l'on estérifie un polyacrylate de sodium, qui, comme les savons, est soluble colloïdalement, on obtient un ester d'acide polyacrylique qui, lui aussi, se dissout sous forme colloïdale. Dans ce dernier cas, un colloïde moléculaire s'est transformé en un autre colloïde moléculaire. Le fait que le caoutchouc est constitué par de grosses molécules et ne possède pas une structure micellaire résulte de ce qu'il peut fournir des dérivés solubles colloïdalement. On peut obtenir, par exemple, un sel de phosphonium du caout-

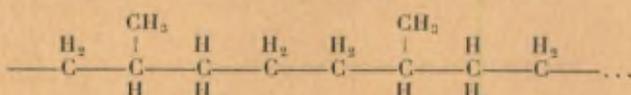
chouc, soluble colloïdalement dans l'eau, en traitant le dibromure de caoutchouc par la triéthylphosphine.

TABLEAU 3.

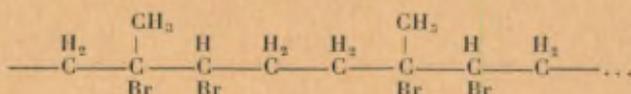
Caoutchouc.



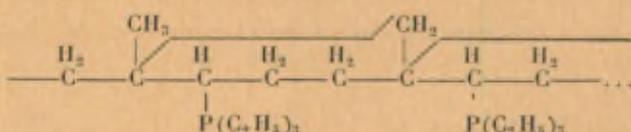
Caoutchouc soluble dans les solvants organiques.



Hydrocaoutchouc; hydrocarbures paraffiniques
« à poids moléculaire élevé ».



Dibromure de caoutchouc.

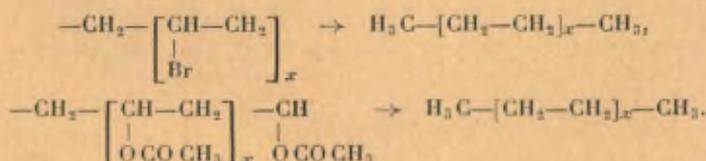


Sel de phosphonium du caoutchouc; soluble colloïdalement dans l'eau,
insoluble dans les solvants organiques.

La préparation des séries homologues de polymères a eu une importance capitale pour l'étude de la constitution des substances « à poids moléculaire élevé ». On a prouvé que les termes inférieurs de ces séries possèdent la même constitution que les substances organiques ordinaires, d'où l'on a déduit que les termes les plus élevés ne peuvent avoir une constitution essentiellement différente, car les propriétés varient d'une façon tout à fait continue lorsqu'on passe progressivement des produits à poids moléculaire peu élevé aux produits à grosses molécules. On connaît ainsi des polystyrols dont le degré de polymérisation s'échelonne entre 2 et 1000 et dont les propriétés varient progressivement avec la longueur de la chaîne. Les premiers termes se comportent comme les composés organiques ordinaires, tandis que les derniers présentent les propriétés typiques des substances « à poids molé-

culaire élevé » : on voit apparaître, par exemple, la solubilité colloïdale. On a préparé un assez grand nombre de séries homologues de ce genre, par exemple celles des polyoxyméthylènes ⁽¹⁾, des polystyrols ⁽²⁾, des polymères de l'acétate vinylique ⁽³⁾, celles du caoutchouc ⁽⁴⁾ et de la cellulose ⁽⁵⁾. Pour ces deux derniers produits naturels, on arrive aux séries de polymères homologues par dégradation progressive, en dissociant dans diverses conditions les grosses molécules en plus petites.

Pour pénétrer plus avant dans la constitution des substances « à poids moléculaire élevé », on peut les soumettre à des réactions appropriées, aboutissant à des substances dont on connaît la constitution et le poids moléculaire, et l'on déduit ensuite le mode des liaisons entre les atomes du produit inconnu en se basant sur la nature de la transformation qu'on lui a fait subir. C'est ainsi que l'on peut passer par réduction des bromures ⁽⁶⁾ et des acétates ⁽⁷⁾ polyvinyliques aux hydrocarbures paraffiniques à grosses molécules, contenant dans une chaîne normale au moins 60 atomes de carbone. Cela prouve que la polymérisation des dérivés éthyléniques aboutit à l'union des molécules primaires en longues rangées :



Au cours de ces transformations chimiques des substances

⁽¹⁾ *Helv. Chim. Acta.*, 8, 1925, p. 41.

⁽²⁾ *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 341.

⁽³⁾ *Ibid.*, 60, 1927, p. 1782.

⁽⁴⁾ H. STAUDINGER et H. F. BONDY, *Lieb. Ann.*, 468, 1929, p. 1.

⁽⁵⁾ H. STAUDINGER et H. FREUDENBERGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 2331; H. STAUDINGER et O. SCHWEITZER, *Ibid.*, 63, 1930, p. 3132.

⁽⁶⁾ H. STAUDINGER, M. BRUNNER et W. FEISST, *Helv. Chim. Acta*, 13, 1930, p. 805.

⁽⁷⁾ A. SCHWALBACH, *Dissertation*, Fribourg en B., 1929. *Cl. Z. J. Kautchuk*, 1929, p. 128.

« à poids moléculaire élevé », la longueur des chaînes peut rester inchangée, à condition d'utiliser des réactions très douces, ne provoquant pas la rupture des chaînes. On trouve des exemples de transformations de ce genre dans l'hydrogénation catalytique. On a réussi notamment à hydrogéner les séries homologues des polystyrils ⁽¹⁾ et des polyindènes ⁽²⁾, de poids moléculaire moyen compris entre 1000 et 5000, et cela de façon à ne pas modifier la grandeur moléculaire au cours de la transformation chimique. On a ainsi obtenu, à partir d'un polystyrol de poids moléculaire moyen de 1500, un hydropolystyrol du même poids moléculaire.

Le caoutchouc lui aussi peut être hydrogéné de façon à obtenir un hydrocaoutchouc à poids moléculaire très élevé. Il résulte de ces expériences que les grosses molécules peuvent prendre part telles quelles aux réactions chimiques. Cela prouve que leurs molécules fondamentales sont reliées en longues chaînes par des valences principales. En effet, s'il s'agissait d'une structure micellaire, on observerait au cours des réactions une destruction des micelles, comme cela se produit pour les micelles de savons quand on transforme le sel de sodium de l'acide gras en ester correspondant.

Beaucoup de réactions des substances fortement polymérisées semblent parler en faveur de cette dernière interprétation. C'est ainsi qu'on obtient des produits à faible poids moléculaire en traitant le caoutchouc par le nitrobenzène ⁽³⁾. Il y a, en apparence, destruction des micelles, mais en réalité c'est la macromolécule très vulnérable du caoutchouc qui se scinde en fragments plus petits. Cette réaction ne peut donc servir à la solution du problème de la constitution du caoutchouc ⁽⁴⁾.

Enfin, la question la plus importante était de savoir *si les particules colloïdales primaires des composés organiques « à poids moléculaire élevé », c'est-à-dire les particules existant en solutions très diluées, sont des macromolécules ou des micelles.* On a admis jusqu'ici, sous l'influence de la Chimie colloïdale, une structure

⁽¹⁾ H. STAUDINGER et V. WIEDERSHEIM, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2406.

⁽²⁾ H. STAUDINGER, H. JOHNER, G. SCHIEMANN, V. WIEDERSHEIM, *Helv. Chim. Acta.*, 12, 1929, p. 962.

⁽³⁾ R. PUMMERER et W. GRÜNDEL, *Ber. D. Chem. Ges.*, 61, 1928, p. 1592.

⁽⁴⁾ H. STAUDINGER et H. JOHNER, *Ibid.*, 63, 1930, p. 2888.

micellaire de ces particules ⁽¹⁾, par exemple dans le cas des solutions de caoutchouc ou d'acétate de cellulose dans les solvants organiques, ou de la cellulose dans la liqueur de Schweizer. Mais en réalité ces particules colloïdales primaires sont les macromolécules elles-mêmes. On arrive à cette conclusion, pour diverses substances, à partir des mesures de viscosité, et cela de la façon suivante :

La viscosité relative η_r d'une solution est reliée à la concentration par la formule d'Einstein ⁽²⁾

$$(1) \quad \eta_r = 1 + K \frac{N\varphi}{V},$$

où K est une constante, N le nombre de particules en suspension dans le volume V, φ le volume propre des particules. Si η_c est le coefficient de viscosité de la solution de concentration c, et η_0 celui du solvant, on a ⁽³⁾

$$\eta_r = \frac{\eta_c}{\eta_0},$$

et si l'on pose $\eta_0 = 1$, l'expression $\eta_r - 1$ ou $\eta_c/\eta_0 - 1$ représente l'augmentation du coefficient de viscosité produite dans un solvant donné par la substance dissoute. C'est pourquoi on a proposé de désigner cette expression sous le nom de viscosité spécifique = η_{sp} ⁽⁴⁾. Cette grandeur est caractéristique pour chaque substance. Elle dépend aussi de la nature du solvant, mais d'une façon peu marquée lorsqu'il s'agit de colloïdes moléculaires homopolaires. D'après la formule d'Einstein, la viscosité spécifique est proportionnelle, pour un volume donné, au nombre N de particules :

$$(2) \quad \eta_{sp} = K \frac{N\varphi}{V}$$

et l'on a, en désignant par a le poids de la substance dissoute, par N_L le nombre de Loschmidt et par M le poids moléculaire :

$$(3) \quad N = \frac{a N_L}{M}, \quad \eta_{sp} = K \frac{a N_L}{VM} \varphi$$

(1) Cf. les Traités de Chimie colloïdale.

(2) *Ann. d. Phys.*, (4), 19, 1906, p. 301.

(3) On désigne souvent η_r par le symbole z.

(4) H. STAUDINGER et W. HEUER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 222.

ou bien, en désignant par c la concentration :

$$(4) \quad c = \frac{\alpha}{V}, \quad \eta_{sp} = K \frac{c N_L}{M} \bar{\tau}.$$

On voit que η_{sp}/c est une constante pour une même substance contenue dans des solutions de concentrations différentes :

$$(5) \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = K'.$$

Cela est vrai également pour les suspensoïdes, par exemple pour la gomme-gutte ⁽¹⁾. Le rapport η_{sp}/c est encore constant pour les solutions des colloïdes moléculaires, mais seulement si les mesures portent sur des solutions très diluées, des solutions-sols, dans lesquelles les molécules peuvent se déplacer librement ⁽²⁾. Les écarts que l'on constate dans le cas des solutions plus concentrées, les solutions-gels, sont dus en partie au fait que les longues molécules ne sont plus libres dans leur mouvement, en partie à l'association.

Il est particulièrement important de souligner que pour les colloïdes moléculaires la grandeur η_{sp}/c ne dépend pas — ou très peu — de la température. En d'autres termes, le volume φ des particules en solution est indépendant entre de larges limites de la concentration et de la température. *Cette constance de φ prouve que les particules colloïdales primaires, celles qui existent en solutions très diluées, sont des macromolécules, car dans le cas d'une structure micellaire φ devrait varier avec la concentration et la température, les « chaînes à valences principales » n'étant reliées dans une micelle que par des forces relativement faibles.* Ainsi, par exemple, les valeurs de φ des solutions de savons sont très différentes suivant qu'on élève ou abaisse la température ou la concentration. Les micelles, qui s'identifient ici avec les particules colloïdales, ne sont maintenues que par des forces relativement faibles. Ces particules

⁽¹⁾ Voir à ce sujet les valeurs de M. BANCELIN, *C. R. Acad. Sc.*, 132, 1911, p. 1382, recalculées d'après cette formule par H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 929.

⁽²⁾ Sur la notion des « solutions-sols », voir H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 929.

colloïdales de structure micellaire sont par conséquent sensiblement disloquées aux températures élevées, et de même ces micelles de savons sont dissoutes (dispersées) aux fortes dilutions.

La preuve que les particules colloïdales s'identifient aux macromolécules a pu être fournie tout d'abord dans le cas des polystyrols ⁽¹⁾, les macromolécules de ces substances représentant des chaînes saturées paraffiniques particulièrement stables. Dans des expériences analogues relatives à des solutions de caoutchouc ou de cellulose, on trouve pour η_{sp}/c des valeurs variables avec la température et la concentration, ce qui semblerait en faveur d'une structure micellaire des particules colloïdales. Mais il n'en est rien en réalité : les macromolécules de ces substances sont si vulnérables qu'on ne peut observer l'invariabilité de η_{sp}/c que dans des conditions très particulières, notamment en éliminant complètement tout contact avec l'air ⁽²⁾.

On a ainsi la preuve que les substances « à poids moléculaire élevé » telles que le caoutchouc et la cellulose ont une constitution moléculaire et non pas micellaire ⁽³⁾. En ce qui concerne la constitution des particules colloïdales des albumines, il faut attendre, avant de se prononcer, une étude expérimentale plus précise. C'est dans ce domaine tout particulièrement que l'on doit se méfier des généralisations.

⁽¹⁾ Cf. H. STAUDINGER et W. HEUER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 222.

⁽²⁾ Expériences inédites de H. F. Bondy. Voir aussi H. STAUDINGER et E. O. LEUPOLD, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 730; H. STAUDINGER et O. SCHWEIZER, *Ibid.*, p. 3132.

⁽³⁾ La preuve est plus difficile à fournir dans le cas des dérivés de la cellulose, car on a ici des liaisons de coordination entre les molécules en solutions et le solvant. Il en résulte que les valeurs de η_{sp}/c ne sont pas indépendantes de la température. Mais dans ces cas également on a pu prouver que les particules colloïdales primaires ne sont pas des micelles mais des macromolécules, car la variation de η_{sp}/c avec la température est la même pour des solutions de concentrations différentes (cf. H. STAUDINGER et O. SCHWEIZER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 2317).

VII. — SOLUTION DU DEUXIÈME PROBLÈME :
DÉTERMINATION DES POIDS MOLÉCULAIRES.

1. *Détermination des poids moléculaires des substances insolubles.*

— Il existe un grand nombre de substances fortement polymérisées qui sont complètement insolubles et qui subissent une décomposition marquée lorsqu'on cherche à les dissoudre ou à les transformer en dérivés solubles. Ces substances peuvent être désignées sous le nom de « mono-agrégats » (einaggregatige Stoffe). Il paraît tout à fait illusoire de vouloir déterminer le poids moléculaire de telles substances, c'est-à-dire de chercher quel est, dans la grosse molécule, le nombre d'atomes liés par covalences de coordination. On pourrait supposer que la méthode röntgénographique serait tout indiquée dans ce domaine, car les distances entre atomes reliés par covalences normales sont sensiblement plus faibles que celles entre atomes unis par les forces intermoléculaires. L'écartement des atomes combinés chimiquement est d'environ 1-2 Å pour le carbone, l'oxygène et l'azote, tandis que les atomes les plus rapprochés, maintenus par les forces du réseau cristallin, sont à des distances de 3-4 Å. Mais nous verrons dans la suite que justement dans ce domaine on ne peut se servir de l'analyse par les rayons de Röntgen, car les molécules des substances telles que la cellulose sont beaucoup trop longues pour qu'on puisse déterminer leur grandeur par l'examen röntgénographique suivant la technique actuelle. Une autre difficulté réside dans le fait que pour beaucoup de substances les longues molécules ne sont pas toutes identiques, car on a affaire à des mélanges de polymères homologues, de sorte qu'on n'obtient pas des röntgénogrammes nets indiquant la longueur des molécules. Il est toutefois possible de fixer, dans certains cas, le degré moyen de polymérisation de ces substances insolubles, notamment lorsqu'on dispose de séries de polymères homologues. On peut alors étudier pour les termes inférieurs la variation des propriétés physiques telles que le point de fusion, la solubilité, le poids spécifique, à mesure qu'on passe

d'un terme au suivant (1). Les données expérimentales générales de la Chimie organique montrent que l'augmentation des forces intermoléculaires avec la longueur croissante de la chaîne entraîne une élévation du point de fusion et une diminution de la solubilité. D'autre part, le poids spécifique augmente avec le degré de polymérisation, car le nombre des grandes distances intermoléculaires diminue au profit des liaisons plus serrées par valences principales. On peut donc estimer approximativement le degré moyen de polymérisation d'un terme supérieur insoluble en se basant sur ses propriétés physiques et sur la variation de ses propriétés avec le degré de polymérisation, par exemple en utilisant la courbe représentant l'élévation du point de fusion avec le degré de polymérisation.

Dans le cas de la série homologue des polyoxyméthylènes, la comparaison des propriétés physiques des termes inférieurs, dont on peut déterminer les poids moléculaires, avec les propriétés des termes insolubles les plus élevés conduit ainsi au résultat que, dans ces derniers, les molécules renferment au moins 100 groupements de formaldéhyde (2).

L'exemple suivant montre qu'un polymère insoluble peut avoir un très faible degré de polymérisation. Pour un polycyclopentadiène insoluble, on a trouvé un degré de polymérisation 6, en comparant ses propriétés physiques avec celles des composés solubles de degré de polymérisation 2 à 5 (3). Les grandes différences de solubilité des polycyclopentadiènes et des polyoxyméthylènes se rattachent à des différences de structure de leurs molécules. Les polyoxyméthylènes de degré de polymérisation 100 ont des molécules filiformes, tandis que les molécules des polycyclopentadiènes de degré de polymérisation 6 sont lamellaires et possèdent par suite des forces intermoléculaires plus notables. Il existe pourtant encore une deuxième série de polycyclopentadiènes (4) dont les molécules sont filiformes et beaucoup moins compactes. Ces substances sont encore facilement solubles dans

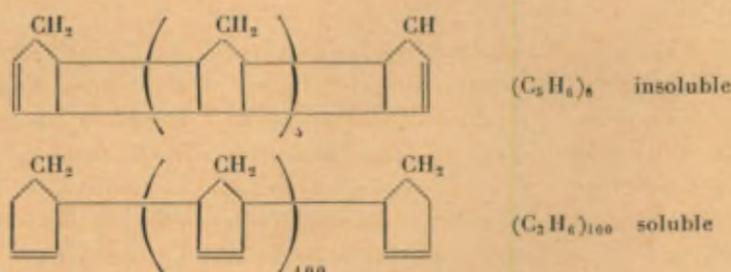
(1) Cf. H. STAUDINGER et R. SIGNER, *Lieb. Ann.*, 474, 1929, p. 172.

(2) Cf. H. STAUDINGER et M. LÜTHY, *Helv. Chim. Acta*, 8, 1925, p. 41; *Lieb. Ann.*, 474, 1929, p. 145.

(3) Cf. H. STAUDINGER et H. A. BRUSON, *Lieb. Ann.*, 447, 1926, p. 97.

(4) H. STAUDINGER et H. A. BRUSON, *Ibid.*, p. 110.

les solvants organiques, même lorsque le degré de polymérisation atteint 100 (1) :



La détermination des poids moléculaires se présente sous un aspect particulièrement favorable lorsque les molécules filiformes portent à leurs extrémités des groupements caractéristiques (2), comme c'est le cas des polymères insolubles de l'éther diméthylque de l'oxyméthylène (γ -polyoxyméthylènes) et du diacétate de l'oxyméthylène. Dans les séries homologues de ces polymères, on peut établir que les termes inférieurs solubles contiennent aux extrémités des chaînes des groupements méthoxyle ou acétyle, et il suffit dès lors de déterminer la teneur en ces groupements des termes insolubles pour trouver les degrés de polymérisation de ces derniers. On arrive ainsi de nouveau à ce résultat qu'il y a environ 100 groupements de formaldéhyde réunis en une chaîne.

Les méthodes qui précèdent n'ont pu être utilisées avec succès que dans un petit nombre de cas favorables. Pour la cellulose, elles ne fournissent aucune réponse à la question principale qui est de savoir si la chaîne renferme, par exemple, 100 ou 1000 unités de glucose. Les résultats ont été beaucoup plus satisfaisants dans les déterminations des poids moléculaires des composés solubles

(1) Il est important, en Chimie organique, de tenir compte des relations entre la forme des molécules et la solubilité. Cela fournit, par exemple, des renseignements précieux dans l'étude des problèmes que soulève la constitution des alcaloïdes. Les molécules des alcaloïdes à poids moléculaire élevé, qui sont liquides, ne peuvent avoir un aspect lamellaire, mais doivent présenter des ramifications. La forme lamellaire est par contre probable dans le cas des alcaloïdes à points de fusion élevés.

(2) *Helv. Chim. Acta*, 8, 1925, p. 41; *Lieb. Ann.*, 474, 1929, p. 175.

colloïdalement. On a pu établir notamment le poids moléculaire moyen de la cellulose dissoute dans le réactif de Schweizer (1).

2. Détermination des poids moléculaires des colloïdes moléculaires.

— Nous avons montré au Chapitre VI comment on peut prouver, par des mesures de viscosité, que les particules colloïdales primaires des solutions de polystyrols, de caoutchouc, de cellulose et de ses dérivés doivent être considérées comme des macromolécules et non pas comme des micelles. Le problème capital est dès lors de trouver des méthodes permettant de fixer les dimensions de ces macromolécules.

On a d'abord essayé de déterminer la grandeur des particules du caoutchouc, de la cellulose et de ses dérivés en mesurant la *pression osmotique* et la *vitesse de diffusion* en solutions colloïdales. Les valeurs ainsi obtenues ont été considérées dans le temps non pas comme les poids moléculaires, mais comme les poids relatifs des micelles, car on ne savait pas que les particules colloïdales primaires de ces substances étaient des molécules. De toute façon, ces mesures ont été faites en solutions trop concentrées, dans le domaine des solutions-gels (2), c'est-à-dire dans le domaine où les molécules ne peuvent plus se déplacer librement (3). Or, la détermination des poids moléculaires par ces deux méthodes ne peut aboutir qu'avec des solutions-sols. Pour les produits « à poids moléculaire élevé » dont le degré de polymérisation est de l'ordre de 1000, on doit travailler en solutions dont la concentration ne dépasse pas 0,1 pour 100, de façon à conserver une dilution suffisante. Par suite de la grosseur des molécules, une telle solution en contient très peu; les effets observés sont par conséquent très faibles et les mesures très peu précises. D'autre part, le calcul du poids moléculaire est basé dans ces deux méthodes sur l'hypothèse que les molécules sont à peu près sphériques. Or,

(1) Cf. H. STAUDINGER et O. SCHWEITZER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 3132.

(2) Voir au sujet de cette notion H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 929.

(3) Pour le calcul des mesures osmotiques en solutions concentrées, d'après l'équation générale de solvation de Wo. Ostwald, voir *Koll. Z.*, 49, 1929, p. 60.

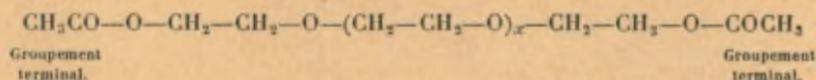
les macromolécules sont filiformes, une de leurs dimensions étant 1000 fois plus grande que les deux autres, et il en résulte probablement de très forts écarts aux lois simples. On peut donc se demander si les résultats obtenus par la méthode osmotique conduisent réellement aux grandeurs moléculaires (1).

Pour les produits semi-colloïdaux, dont les molécules sont relativement petites, de poids moléculaire de 1000 à 10 000, on peut par contre déterminer les vrais poids moléculaires par la méthode cryoscopique. En effet, dans ce cas, une concentration de 1 à 5 pour 100 correspond encore à des solutions-sols, contenant des molécules se mouvant librement (2). Le nombre de molécules contenues dans ces solutions est beaucoup plus grand que dans le cas considéré précédemment, de sorte que l'on obtient ici des effets mesurables. De plus, comme la longueur des molécules n'est pas très considérable, il n'en résulte aucune erreur importante dans la déduction du poids moléculaire. Cela apparaît dans le fait qu'on obtient d'une façon reproductible, pour les polystyrols semi-colloïdaux, les mêmes valeurs en opérant avec des solutions de concentrations différentes et dans des solvants différents. Ce sont surtout les expériences relatives aux polymères de l'oxyde d'éthylène qui ont démontré la possibilité de déterminer des poids moléculaires allant jusqu'à 9000, quoiqu'il s'agisse déjà de molécules filiformes de longueur notable. En effet, ces poids moléculaires ont pu être établis non seulement par la méthode cryoscopique, mais aussi par le dosage des groupements terminaux, notamment par la détermination des acétyles de l'hydrate d'oxyde d'éthylène polymérisé, après estérification par

(1) D'après les recherches de W. Frost, les poids moléculaires des polystyrols déterminés par la méthode osmotique sont plus élevés que ceux établis par les mesures de viscosité. Les limites supérieures des « poids moléculaires » du caoutchouc et du balata, calculées par Wo. Ostwald (*Koll. Z.*, 49, 1929, p. 60), concordent comme ordre de grandeur avec les valeurs obtenues par les mesures de viscosité. Mais on ne peut tirer aucune conclusion de cette concordance, car il s'agit visiblement, dans les expériences de Caspari (*Journ. Chem. Soc.*, 405, 1924, p. 2139) qui sont à la base de ces calculs, de mesures effectuées sur des produits dissociés, cet auteur n'ayant pas travaillé à l'abri de l'air. Cf. H. STAUDINGER et H. F. BONDY, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 734; H. STAUDINGER et E. O. LEUPOLD, *Ibid.*, p. 730.

(2) Voir le Chapitre XI.

l'anhydride acétique (1) :



On a ensuite déterminé la viscosité des solutions de divers semi-colloïdes, en opérant non pas sur des solutions à 1 pour 100, comme on le faisait souvent auparavant, mais en dissolvant par litre respectivement une molécule-gr. fondamentale, une fraction ou un multiple de molécule-gramme. De pareilles solutions (2) ont la même concentration pour les divers termes d'une même série de polymères homologues. On a trouvé, dans ces conditions, que la viscosité spécifique des solutions également concentrées des polymères homologues varie très fortement avec le poids moléculaire, et qu'un petit nombre de grosses molécules produit une augmentation beaucoup plus grande de la viscosité qu'un grand nombre de petites molécules. Pour les produits semi-colloïdaux de poids moléculaires connus, on est arrivé à la relation simple suivante (3)

$$(6) \quad \frac{\eta_{sp}}{C} = K_m M,$$

où K_m est une constante caractéristique pour une série homologue et un solvant déterminés. Cette relation n'est valable que si l'on reste dans le domaine des solutions diluées, dans lesquelles les molécules peuvent se mouvoir librement. Comme le montre le tableau qui suit, elle a été vérifiée dans le cas des paraffines supérieures, dont les molécules, elles aussi filiformes, ont une longueur de 30 à 70 Å et une largeur de 1,3 Å (4).

(1) Expériences inédites de H. Lohmann; cf. aussi H. STAUDINGER et O. SCHWEITZER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2395.

(2) « Grundmolare Lösungen »; ces solutions seront désignées dans la suite comme molaires.

(3) Cf. H. STAUDINGER et W. HEUER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1929, p. 222; H. STAUDINGER, *Koll. Z.*, 31, p. 71, 1930.

(4) Cf. H. STAUDINGER et R. NODZU, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 721.

TABLEAU 4.

Fraction.	Point de fusion.	Poids moléculaire.	Composition.	η_{sp} en solution molaire dans C Cl_4 .	$K_m = \frac{\eta_{sp}}{cM}$.
I.....	48-50 ^o	336	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}$ *	0,039	$1,1 \cdot 10^{-4}$
II.....	54-62	435	$\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ *	0,046	1,0 "
III.....	63-71	521	$\text{C}_{37}\text{H}_{76}$ *	0,058	1,1 "
IV.....	73-78	744	$\text{C}_{53}\text{H}_{108}$ *	0,079	1,0 "
Dotriacontane....	70-71	450	$\text{C}_{32}\text{H}_{66}$	0,056	1,2 "
Pentatriacontane.	73-74	492	$\text{C}_{35}\text{H}_{72}$	0,059	1,1 "

* approximativement.

Déjà auparavant on a souvent admis l'existence d'une relation entre le poids moléculaire et la viscosité, spécialement dans les séries d'hydrocarbures polymères (1). C'est ainsi que W. Biltz (2), a démontré pour divers échantillons d'amidon que les produits à grosses molécules fournissent des solutions très visqueuses. Dans la suite, on doit surtout à H. Ost (3) l'étude viscosimétrique de la décomposition progressive de la cellulose. E. Berl (4), Duclaux et Wollmann (5) ont également cherché une relation entre la viscosité et le poids moléculaire, notamment dans le cas des nitrates de cellulose. Mais c'est précisément parmi les chimistes s'occupant des colloïdes que ces premiers travaux n'ont pas été suffisamment remarqués, car on attribuait aux particules colloïdales une structure micellaire et l'on rattachait les variations de la viscosité à une solvation des micelles. *Ces premiers essais ne pouvaient conduire à des conclusions concernant les rapports entre la viscosité et le poids moléculaire, et cela aussi longtemps que l'on n'était pas renseigné sur la structure des particules colloïdales.* Ce n'est que l'étude des paraffines (6) et des polymères synthétiques

(1) Voir la Revue générale de la bibliographie concernant la cellulose, par J. SAKURADA, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 2027.

(2) W. BILTZ, *Z. phys. Chem.*, 83, 1913, p. 703; *Ber. D. Chem. Ges.*, 46, 1913, p. 1535.

(3) H. OST, *Z. angew. Ch.*, 24, 1911, p. 1892; 32, 1919, p. 68.

(4) E. BERL, *Centralbl.*, 1, 1907, p. 1381, et 1, 1909, p. 1275.

(5) J. DUCLAUX et E. WOLLMANN, *Bull. Soc. Chim.*, 27, 1920, p. 414.

(6) Il sera question plus loin des recherches viscosimétriques relatives aux acides gras et aux esters gras supérieurs.

« à poids moléculaire élevé » qui a démontré l'existence réelle de cette relation, entrevue auparavant. Cette relation est d'ailleurs très remarquable, car on pouvait s'attendre, d'après la loi d'Einstein, à ce que la viscosité soit indépendante du degré de dispersion, c'est-à-dire la même pour des solutions de même concentration, que celles-ci contiennent un petit nombre de grosses molécules ou un grand nombre de petites. Et, en effet, pour certains suspensoides le degré de dispersion est sans influence sur la viscosité, comme cela a été observé par M. Bancelin ⁽¹⁾ dans le cas des suspensions de gomme-gutte. On arrive également à ce résultat dans l'étude des solutions vraies, quand les molécules sont à peu près sphériques : les solutions de même concentration des monosaccharides et des disaccharides ont à peu près la même viscosité spécifique, quoique dans le premier cas les solutions contiennent presque deux fois plus de molécules que dans le deuxième.

TABLEAU 5 (²).

	η_{sp} en solution à 1 %.
Glucose.....	0,027
Galactose.....	0,027
Maltose.....	0,034
Lactose.....	0,029
Saccharose.....	0,026

Les écarts à la loi d'Einstein présentés par les solutions des colloïdes moléculaires doivent être attribués à la structure filiforme de leurs molécules. Il faut donc modifier la formule d'Einstein, de manière à tenir compte de cette structure particulière. On peut admettre que le volume d'une molécule filiforme est égal à celui d'un cylindre de rayon r et de hauteur h , et que dans une série de polymères homologues le poids moléculaire est propor-

⁽¹⁾ M. BANCELIN, *C. R. Acad. Sc.*, 452, 1911, p. 1382. Par contre, dans le cas des hydrosols du soufre, S. ODEN (*Z. ph. Ch.*, 80, 1912, p. 709) a montré que la viscosité n'est pas indépendante du degré de dispersion; les solutions contenant des particules plus petites sont plus visqueuses que celles à particules plus grandes.

⁽²⁾ Ce tableau contient les valeurs de O. PULVERMACHER (*Z. angew. Ch.*, 113, 1920, p. 141) convenablement recalculées.

tionnel à la longueur de la molécule, c'est-à-dire à h . On peut alors écrire la formule (4) sous la forme

$$(7) \quad \eta_{sp} = K \frac{c N_L}{M} r^2 \pi h.$$

Dans une série homologe, comme dans une série de polymères homologues, le rayon r des molécules reste constant, tandis que la longueur h croît proportionnellement au poids moléculaire. On peut donc simplifier la formule en incorporant N_L et $r^2 \pi$ dans la constante K :

$$(5) \quad \eta_{sp} = K c.$$

L'équation ainsi transformée indique qu'également pour les molécules filiformes la viscosité spécifique ne devrait dépendre que de la concentration, sans être influencée par la longueur h de la chaîne. Les solutions « molaires » de divers polystyrols homologues devraient donc présenter la même viscosité, qu'il y ait en solution beaucoup de petites molécules ou un petit nombre de grosses molécules.

Or, comme il a été indiqué plus haut, la viscosité spécifique des solutions de même concentration croît proportionnellement au poids moléculaire, c'est-à-dire à la longueur de la chaîne. Cela montre qu'une molécule filiforme occupe en solution un volume plus grand que son volume propre. Ce volume supérieur a été désigné sous le nom de *sphère d'action* ou *domaine d'action*. Les mesures de viscosité indiquent que ce domaine d'action ⁽¹⁾ des molécules filiformes croît proportionnellement au carré de la longueur des molécules.

Le volume apparent d'une molécule filiforme est ainsi représenté par celui d'un cylindre plat ayant pour hauteur le diamètre $2r$ de la molécule et pour base $\left(\frac{h}{2}\right)^2 \pi$. La formule (7) peut donc s'écrire :

$$(8) \quad \eta_{sp} = K \frac{c N_L}{M} \left(\frac{h}{2}\right)^2 \pi \cdot 2r.$$

Comme dans une série de polymères homologues h croît propor-

(1) H. STAUDINGER et W. HEUER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 222.

tionnellement au poids moléculaire, on a

$$(9) \quad \tau_{sp} = K \frac{c N_L}{4} h \pi \cdot 2 r.$$

$\frac{K \cdot N_L \cdot \pi \cdot 2 r}{4}$ peut être englobé dans une nouvelle constante K_m , appelée « constante moléculaire de viscosité » (Viskositäts-Molekulargewichtskonstante). La formule devient

$$(10) \quad \tau_{sp} = K_m c h$$

ou bien, puisque h est proportionnel à M ,

$$(11) \quad \frac{\tau_{sp}}{c} = K_m M.$$

Cette formule n'est pas vérifiée dans le cas des polymères homologues à très faible poids moléculaire, dont les molécules ne sont pas encore nettement filiformes ⁽¹⁾. On a pu toutefois démontrer la validité de la formule pour un grand nombre de produits semi-colloïdaux de poids moléculaire compris entre 1000 et 10 000, c'est-à-dire pour des molécules de 30 à 300 Å de longueur, environ 10 à 100 fois plus longues que larges.

Nous indiquons dans les tableaux suivants, à titre d'exemples, les résultats des déterminations de la constante K_m dans les séries homologues des polystyrols, des polyprènes et des polymères du diacétate de triacétylcéloglucane (produits de dégradation des acétates de cellulose). Les valeurs obtenues pour la constante ne sont pas très concordantes dans certains cas, mais il ne faut pas perdre de vue qu'il ne s'agit pas de substances bien définies, mais de mélanges de polymères homologues. La viscosité et le poids moléculaire moyen d'un tel mélange sont influencés d'une façon très différente par la présence des produits à petites molécules. Le poids moléculaire moyen est notamment fortement abaissé, tandis que la viscosité de la solution peut rester relativement très élevée si le mélange contient aussi des constituants à très grosses molécules. En étudiant des séries de polymères homologues

(1) Par exemple dans le cas des termes inférieurs des polymères de l' α -méthylstyrol, de degré de polymérisation 2 à 8; cf. H. STAUDINGER et F. BREUSCH, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 445.

TABLEAU 6. — *Polystyrols* (1).

POLYSTYROLS polymérisés par SnCl_4 .	POIDS moléculaire moyen.	τ_v de la solution 0,24 mol. dans le benzène.	$\tau_{sp} = \tau_v - 1.$	$\frac{\tau_{sp}}{c}$.	$K_m = \frac{\tau_{sp}}{c \cdot M}$.
Mélange non fractionné (a).	2900	1,195	0,195	0,78	$2,7 \cdot 10^{-4}$
Fraction I	1750	1,123	0,123	0,49	2,8 "
" II.....	3000	1,174	0,174	0,69	2,3 "
" III.....	4550	1,239	0,239	0,95	2,1 "
" IV.....	5450	1,261	0,261	1,04	1,9 "
Mélange non fractionné (b).	2500	1,205	0,205	0,82	3,3 "
Fraction I	1100	1,115	0,115	0,46	4,2 "
" II.....	3000	1,165	0,165	0,66	2,2 "
" III.....	5300	1,263	0,263	1,05	2,0 "
" IV.....	7600	1,353	0,353	1,41	1,9 "
" V.....	env. 13000	1,568	0,568	2,27	1,7 "

(a) Préparé par W. Heuer (cf. *Dissertation*, Fribourg en. B., 1930 et *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 222).

(b) Préparé par M. Brunner (*Dissertation*, Zurich, 1926).

TABLEAU 7 (2). — *Polyprènes* (3).

SUBSTANCE.	POIDS moléculaire moyen.	τ_v de la solution 0,24 mol. dans le benzène.	$\tau_{sp} = \tau_v - 1.$	$\frac{\tau_{sp}}{c}$.	$K_m = \frac{\tau_{sp}}{c \cdot M}$.
Caoutchouc dégradé dans la tétraline.....	3400	1,262	0,263	1,052	$3,1 \cdot 10^{-4}$
Caoutchouc dégradé dans le xylol.....	4250	1,285	0,285	1,140	2,7 "
Gutta-percha dégradée dans la tétraline.....	6400	1,500	0,500	2,00	3,1 "
Gutta-percha dégradée dans le xylol	2700	1,195	0,195	0,78	2,9 "

(1) Cf. H. STAUDINGER, *Koll. Z.*, 31, 1930, p. 77.(2) Cf. H. STAUDINGER, *Koll. Z.*, 31, 1930, p. 78.(3) H. STAUDINGER et H. F. BONDY, *Lieb. Ann.*, 468, 1929, p. 1; *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 727.

TABLEAU 8. — Diacétates de polytriacétylcelloglucane (1)
préparés au moyen du $ZnCl_2$ (acétates de cellulose dégradés).

POIDS MOLÉCULAIRE par iodométrie (a).	DEGRÉ MOYEN de polymérisation.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$ (b).	$K_m = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot M}$.
à 60° : 18200	80	36,8	20. 10 ⁻⁴
12500	45	21,1	17 "
10300	40	18,3	18 "
7700	28	13,2	17 "
6600	21	9,5	14 "
5100	15	7,1	14 "
4200	16	7,5	18 "
3900	10	4,3	15 "
à 80° : 8800	26	12,0	14 "
6800	31	9,8	14 "
-	22	10,0	- "
3800	9	4,0	14 "
1980	7	3,2	16 "
			Moy. 16. 10 ⁻⁴

(a) D'après BEROMANN et H. MACHEMEN, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 310.
(b) Les mesures ont été faites à 20°, en solution dans le m-crésol, à l'aide du viscosimètre d'Ostwald.

de ce genre, on constate souvent que les produits de même poids moléculaire moyen présentent de grands écarts de viscosité, et inversement, les substances dont les solutions de même concentration ont la même viscosité peuvent avoir des poids moléculaires moyens différents. On l'observe notamment dans les cas où les polymères homologues ont été préparés par des procédés différents. La relation réelle entre la viscosité et le poids moléculaire n'apparaît que si les produits étudiés ont été préparés et purifiés par une même méthode bien déterminée.

(1) H. STAUDINGER et H. FREUDENBERGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 2336.

On a déterminé jusqu'ici l'ordre de grandeur de la constante K_m pour les produits suivants :

TABLEAU 9.

SUBSTANCE.	MOLÉCULE fondamentale.	POIDS moléculaire de la molécule fondamentale.	SOLVANT.	K_m .	η du monomère à 20°.
Paraffines.....	CH ₂	14	CCl ₄	$1,1 \cdot 10^{-4}$	-
Polypranes (hydrocaoutchoucs) (1).....	C ₅ H ₁₀	70	C ₆ H ₆	3 "	-
Polyprènes (1).....	C ₅ H ₈	68	"	3 "	-
Polyindènes.....	C ₉ H ₈	116	"	2,1 "	0,018200
Polystyrols.....	C ₈ H ₈	104	"	2,5 "	0,007633
Polyanéthols.....	C ₁₀ H ₁₂ O	148	"	4,5 "	0,029316
Polymères de l'oxyde d'éthylène.....	C ₂ H ₄ O	44	"	2,0 "	-
Diacétates du polytriacétylcelloglucane (acétylcelluloses).....	C ₇ H ₈ O ₄ (COCH ₃) ₄	288	<i>m</i> -crésol	16 "	-
Dihydrates du polycelloglucane. Polymères du celloglucane (celluloses dégradées).....	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	solution de Schweizer	6 "	-

(1) Il est intéressant de remarquer que les polypranes et les polyprènes, c'est-à-dire les hydrocaoutchoucs et les caoutchoucs, fournissent une constante K_m du même ordre de grandeur. Les doubles liaisons dans le caoutchouc, qui se manifestent très nettement au point de vue chimique, ne jouent donc aucun rôle au point de vue de la viscosité. Les phénomènes de viscosité ne dépendent en réalité que de la longueur des molécules.

Comme l'équation (6) s'applique spécialement aux molécules filiformes, on peut l'utiliser pour déterminer les poids moléculaires inconnus des substances « à poids moléculaire élevé » qui sont solubles colloïdalement, à condition de connaître les séries correspondantes de polymères homologues et d'avoir établi au préalable la constante K_m , en se servant des termes inférieurs.

Pour arriver aux poids moléculaires inconnus des polystyrols les plus polymérisés, du caoutchouc, de la cellulose, on détermine la viscosité des solutions très diluées de ces substances macro-

moléculaires. Comme le caoutchouc dissous dans le benzène ou la tétraline, de même que la cellulose dissoute dans le réactif de Schweizer, se décomposent facilement au contact de l'oxygène atmosphérique, *les mesures doivent être conduites à l'abri complet de l'air*. D'autre part, il faut opérer en solutions assez diluées pour que les valeurs η_{sp} soient comprises entre 0,1 et 0,5 tout au plus. De telles solutions seulement, dont la viscosité est un peu supérieure à celle du solvant, sont des solutions-sols, et ce n'est que dans ce cas que les molécules se meuvent librement et que l'on peut comparer les mesures de viscosité portant sur divers produits d'une même série de polymères homologues.

Pour les semi-colloïdes, de poids moléculaire 1000 à 10 000, on mesure la viscosité des solutions 0,1 à 1 molaire tout au plus. Par contre, pour les substances à très grosses molécules, mentionnées plus haut, dont le poids moléculaire est d'environ 100 000, il faut utiliser des solutions beaucoup plus diluées, 0,01 molaire environ.

Si la viscosité des solutions est trop grande, c'est-à-dire si les valeurs de η_{sp} dépassent 0,5, on a affaire à des solutions-gels, pour lesquelles la relation entre la viscosité et le poids moléculaire, exprimée par l'équation (6), n'est plus valable.

La plupart des mesures de viscosité que l'on trouve dans la bibliographie, de même que la plupart des mesures industrielles, ont été effectuées sur des solutions trop concentrées, de sorte que ces anciens résultats ne peuvent servir au calcul des poids moléculaires, indépendamment du fait que, dans la plupart des cas, les solutions de caoutchouc et de cellulose n'ont pas été étudiées à l'abri complet de l'air.

Si l'on voulait comparer les viscosités des solutions *de même concentration* de produits à grosses et à petites molécules, on obtiendrait des résultats très erronés, car on travaillerait avec des solutions-sols pour les produits à faible poids moléculaire et avec des solutions-gels pour les produits à poids moléculaire élevé. Étant donné que, dans ce dernier cas, la viscosité n'augmente pas proportionnellement à la concentration, mais beaucoup plus vite, on aurait ici des valeurs de η_{sp}/c beaucoup trop élevées et l'on en déduirait des poids moléculaires beaucoup trop forts.

On opère donc sur des solutions ayant autant que possible la

même viscosité, et l'on détermine dans chaque cas la valeur de η_{sp}/c d'après la dilution nécessaire. Ces valeurs sont caractéristiques pour chaque terme d'une série de polymères homologues et elles augmentent proportionnellement au poids moléculaire. Pour les hydrocarbures semi-colloïdaux, η_{sp}/c est généralement compris entre 0,3 et 3; pour les eu colloïdes, entre 10 et 50. La valeur la plus élevée, observée pour un polystyrol, est 80. La grandeur de η_{sp}/c peut donc varier entre de très larges limites lorsqu'on considère les divers termes d'une même série de polymères homologues, et cela correspond à des variations du poids moléculaire moyen de 100 000 à 300 000. Le poids moléculaire des termes les plus élevés peuvent alors être déterminés à partir de la valeur expérimentale de η_{sp}/c , en utilisant la constante K_m . On suppose dans ce calcul que la relation observée avec les semi-colloïdes reste valable sans écarts trop sensibles pour les produits à poids moléculaires les plus élevés.

Cette généralisation se trouve justifiée par le fait que *précisément pour ces substances macromoléculaires, les molécules ont un aspect filiforme particulièrement prononcé, leur longueur étant environ 1000 fois plus grande que la largeur.*

En utilisant convenablement les mesures de viscosité, on arrive, dans le cas des solutions du caoutchouc et des solutions de cellulose dans le réactif de Schweizer, à ce résultat intéressant que le degré de polymérisation de ces produits est très élevé et à peu près du même ordre de grandeur : il y a environ 1000 molécules fondamentales combinées en une longue chaîne.

TABLEAU 10 (1).

SUBSTANCE.	MOLARITÉ de la solution.	η_{sp} .	$\frac{\eta_{sp}}{c}$.	$M = \frac{\eta_{sp}}{c} K_m$. ($K_m = 3,0 \cdot 10^{-4}$).	DÉGRÉ de polymérisation.
Caoutchouc Hevea brut	0,0125	0,68	54,9	180 000	2500
Caoutchouc purifié, d'après Pummerer :					
Difficilement soluble	0,025	0,543	21,8	73 000	1000
Facilement soluble	0,025	0,389	15,5	52 000	750
Balata	0,025	0,386	15,4	51 000	750
Caoutchouc malaxé	0,025	0,19	7,6	25 000	400

(1) Cf. H. STAUDINGER, *Kautchukzeit*, n° 7, 1930, p. 155.

TABLEAU 11 (1). — Poids moléculaires de diverses préparations de cellulose.

SUBSTANCE.	η_{sp} (1/200 mol.).		$\frac{\eta_{sp}}{c}$.		P. M. $M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$.	DEGRÉ de polymérisation.
	I.	II.	I.	II.		
Coton purifié.....	0,66	0,56	112	112	190 000	1200
Coton mercerisé (1 heure et demie à 0° dans Na OH à 12 p. 100)...	0,41	0,41	82	82	140 000	850
Coton mercerisé (1 demi-heure à 0° dans Na OH à 12 p. 100)...	0,41	0,37	82	74	135 000	850
Cellulose au sulfite (Wuppermann).	0,28	0,23	56	46	80 000	500
Cellulose au sulfite (Neustadt)...	0,185	0,195	37	39	65 000	400
Cellulose Bemberg (solution pour la filière).....	0,16	0,13	32	26	50 000	200
Soie Bemberg V (résistance 120/24, desséchée 141).....	0,11	0,085	22	17	35 000	200
Soie Bemberg ED (résist. 120/100, desséchée 107).....	0,11	—	22	—	350 00	200

Il résulte ensuite de ces tableaux que les celluloses dégradées, de même que le caoutchouc, possèdent réellement, conformément à l'ancienne terminologie, des poids moléculaires plus faibles. Lors du malaxage du caoutchouc, ce n'est pas la structure micellaire qui est détruite, mais il se produit une attaque chimique, une rupture des grosses molécules. Les soies artificielles, c'est-à-dire les celluloses ayant subi un travail de transformation, sont constituées par des molécules plus petites que la cellulose brute. L'usage a provoqué notamment une *dégradation par oxydation*.

Les poids moléculaires des produits macromoléculaires peuvent encore être déterminés par une autre voie. On sait depuis les travaux d'Arrhénius (2), Berl et Büttler (3), Duclaux et Wollmann (4), que les viscosités relatives des solutions de diverses

(1) Cf. H. STAUDINGER et O. SCHWEIZER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 3146.

(2) *Biochem. J.*, 11, 1917, p. 112; *Centralbl.*, 1917, II, p. 790.

(3) *Centralbl.*, 1907, I, p. 1381; 1909, I, p. 1275; 1910, I, p. 2074. *Cellulose-chemie*, 1929, p. 47.

(4) *Bull. Soc. chim.*, 27, 1920, p. 414.

concentrations d'une même substance satisfont à la relation

$$\eta_r = 10^{K_c c},$$

c'est-à-dire

$$(11) \quad K_c = \frac{\log \eta_r}{c}.$$

Cette relation est valable non seulement pour les solutions-sols, mais aussi pour les solutions-gels, aussi longtemps qu'il n'y a pas d'association notable. Dans le cas des solutions-gels très concentrées, on voit apparaître des écarts dus à l'association. La constante K_c est caractéristique pour chaque terme d'une série de polymères homologues. Elle croît avec le poids moléculaire moyen, comme cela a déjà été observé par Berl et Duclaux ⁽¹⁾. On a proposé de désigner cette constante sous le nom de *constante de viscosité et de concentration* (Viskositätskonzentrationskonstante) ⁽²⁾.

Si l'on détermine la constante K_c dans une série de polymères homologues, pour divers termes semi-colloïdaux de poids moléculaires connus, on trouve de nouveau une relation simple entre le poids moléculaire et cette constante, relation pouvant être représentée, en première approximation, par l'équation

$$(12) \quad M = K_{cm} K_c.$$

K_{cm} , la *constante moléculaire de concentration* (Molekulargewichtskonzentrationskonstante), est égale à 10^{-4} dans les séries ⁽³⁾ des polyprènes ⁽⁴⁾, polypranes ⁽⁵⁾ et polystyrols ⁽⁶⁾, à $1,6 \cdot 10^{-3}$ dans la série des acétylcelluloses ⁽⁷⁾.

⁽¹⁾ J. DUCLAUX et E. WOLLMANN désignent cette constante comme viscosité spécifique, tandis que dans ce travail et dans les travaux antérieurs la viscosité spécifique figure sous le symbole η_{sp} .

⁽²⁾ H. STAUDINGER, *Koll. Z.*, 51, 1930, p. 80.

⁽³⁾ Il n'est pas étonnant que la constante K_{cm} ait la même valeur dans des séries différentes. La constante K_m est elle aussi à peu près la même pour les trois séries.

⁽⁴⁾ H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 921.

⁽⁵⁾ H. STAUDINGER et R. NODZU, *Helv. Chim. Acta*, 13, 1930, p. 1350.

⁽⁶⁾ H. STAUDINGER, *Koll. Z.*, 51, 1930, p. 80.

⁽⁷⁾ H. STAUDINGER et H. FREUDENBERGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 2331.

Si l'on a déterminé la constante K_c pour des produits macromoléculaires, en solutions de diverses concentrations, par exemple pour les polystyrols, le caoutchouc et les acétylcelluloses dans des solvants organiques ou pour les celluloses dans le réactif de Schweizer, on peut ensuite calculer les poids moléculaires de ces produits en se servant de la constante K_{em} . On trouve ainsi, comme le montrent les tableaux suivants, à peu près les mêmes valeurs que celles calculées d'après la constante K_m .

Cette concordance indique que l'ordre de grandeur des poids moléculaires de ces produits « à poids moléculaire élevé » a été déterminé correctement. On ne peut donc adopter pour ces substances des degrés de polymérisation de 50 à 100, valeurs admises jusqu'ici par K. H. Meyer pour le caoutchouc et la cellulose, en se basant principalement sur les recherches röntgénographiques; en effet, ces degrés de polymérisation correspondent à des produits semi-colloïdaux. Un caoutchouc de degré de polymérisation 100 est un caoutchouc fortement dégradé ⁽¹⁾, obtenu par rupture de la longue chaîne sous l'action d'une élévation de la température. De même, une cellulose de degré de polymérisation 100 est une cellulose hydratée ayant subi une dégradation très avancée.

TABLEAU 12. — *Polystyrols* ⁽²⁾.

Substance.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ K_m (tétraline) = $3 \cdot 10^{-4}$.	$M = K_c K_{em}$ $K_{em} = 10^4$.
Produit le plus élevé obtenu par fractionnement.....	88	290 000	350 000
Produit obtenu par polymérisation à t. o.....	42	140 000	170 000
A 65° pendant 17 jours.....	30	100 000	94 000
A 100° " 53 "	23	77 000	75 000
A 150° " 12 heures.....	12	40 000	36 000
A 260° " 6 "	3,4	13 000	9 700

⁽¹⁾ H. STAUDINGER et H. F. BONDY, *Lieb. Ann.*, 468, 1939, p. 1.

⁽²⁾ H. STAUDINGER et W. HEUER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 222.

TABLEAU 13. — *Polyprènes* (1).

Substance.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$.	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ $K_m = 3.10^{-4}$.	$M = K_e K_{em}$ $K_{em} = 10^4$.
Gaoutchouc Hevea brut	54,9	180 000	160 000
Gaoutchouc purifié, d'après Pummerer, difficilement soluble...	21,8	73 000	77 000
Id. facilement soluble.....	15,5	52 000	56 000
Balata	15,4	51 000	52 000
Gaoutchouc malaxé.....	7,6	25 000	30 000

TABLEAU 14. — *Triacétates de celluloses* (2).

Substance.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$.	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ $K_m = 6.10^{-4}$.	$M = K_e K_{em}$ $K_{em} = 5.10^4$.
D'après Ost, à t. o., 4 mois	81,4	51 000	47 000
Produit fibreux, Röhring Waldhof.....	69,2	43 000	41 000
D'après Ost, 30°, 7 jours	62,6	39 000	38 000
» 30°, 10 »	53,6	33 000	39 000
Produit technique, J.-G. Farbenindustrie.....	47,0	39 000	39 000
Produit technique Rhodiaseta ...	44,5	28 000	26 000

TABLEAU 15. — *Celluloses* (3).

Substance.	$\frac{\eta_{sp}}{c}$.	$M = \frac{\eta_{sp}}{c \cdot K_m}$ $K_m = 6.10^{-4}$.	$M = K_e K_{em}$ $K_{em} = 5.10^4$.
Ramie	132	220 000	220 000
Coton purifié.....	110	188 000	190 000
Coton mercerisé, 30 minutes, 0°, solution à 12 pour 100	82	140 000	147 000
Cellulose au sulfite Wuppermann.	48	80 000	95 000
Cellulose de Bemberg à partir de solution pour la filière.....	30	50 000	60 000
Dextrine de cellulose, supérieure.	23,9	40 000	38 700
» inférieure..	2,1	5 000	6 250

(1) H. STAUDINGER et H. F. BONDY, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 734.(2) H. STAUDINGER et H. FREUDENBERGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 2331.(3) H. STAUDINGER et O. SCHWEITZER, *Ibid.*, p. 2132.

D'après ces mesures, les substances « à poids moléculaire élevé » contiennent des molécules extraordinairement grandes, de longueur inconnue jusqu'ici. Cette longueur peut atteindre 5000 Å, c'est-à-dire les longueurs d'onde de la lumière visible. Le diamètre moléculaire reste, par contre, compris entre 3 et 10 Å. *Ces molécules filiformes ne possèdent donc la grosseur des particules colloïdales que pour une seule de leurs dimensions, les deux autres étant de l'ordre de grandeur des petites molécules ordinaires.*

Il est à remarquer que ces *macromolécules*, qui constituent des édifices si remarquables, *sont les derniers termes des séries de polymères homologues, et que toutes les molécules d'une même série présentent le même type de structure et ne diffèrent que par la longueur de la chaîne. Ces macromolécules se rattachent donc d'une façon continue aux plus petites molécules possédant les propriétés des composés organiques simples.*

Nous montrerons au Chapitre IX que cette structure des macromolécules permet d'expliquer les propriétés physiques des substances « à poids moléculaire élevé », aussi bien à l'état solide qu'en solutions colloïdales. On comprendra également à quoi est due l'instabilité remarquable de ces substances.

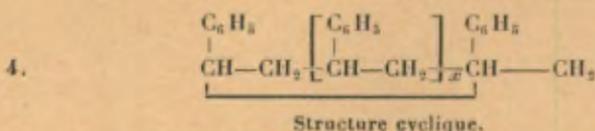
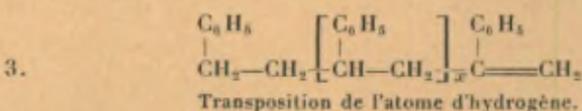
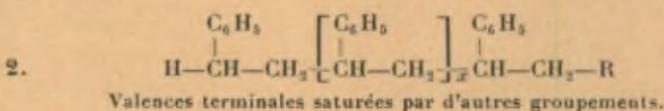
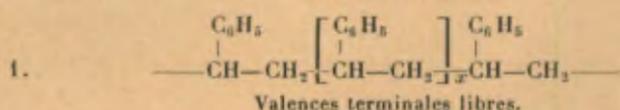
VIII. — TROISIÈME PROBLÈME :

DÉTERMINATION DES GROUPEMENTS TERMINAUX.

Après avoir élucidé la structure des macromolécules, c'est-à-dire après avoir montré que les molécules fondamentales constituant les substances polymérisées sont reliées par des covalences normales, et après avoir déterminé dans une série de cas le poids moléculaire de ces substances, il y a lieu de rechercher comment sont constituées ces molécules à leurs extrémités. On peut envisager à ce sujet les quatre possibilités suivantes, dans le cas des polystyrols ⁽¹⁾ :

(1) Cf. *Ber. D. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 3035.

TABLEAU 16.

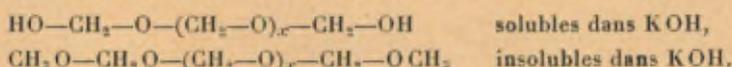


1. Il était à prévoir qu'il serait difficile de déceler les atomes de carbone trivalent dans les composés « à poids moléculaire élevé », car le pouvoir réactionnel de ces atomes rétrograde avec le poids moléculaire croissant. On a pu démontrer toutefois, par des mesures de viscosité, que les solutions des polystyrols ne contiennent pas de ces molécules à carbone trivalent, et il est dès lors peu vraisemblable que celles-ci existent dans le caoutchouc ou la cellulose (1).

2. Aux extrémités des longues chaînes de certaines molécules filiformes, de celles des polyoxyméthylènes et des polymères de l'oxyde d'éthylène, il existe des groupements étrangers qui saturent les valences terminales : groupements hydroxyle, éther, etc. (voir la formule 2). Il est remarquable que dans ces cas une petite portion de la molécule puisse avoir une importance capitale au point de vue des propriétés chimiques d'une substance « à poids moléculaire élevé ». Ainsi, les éthers diméthyliques des polymères

(1) H. STAUDINGER, K. FREY, P. GARNSCH, S. WEHRLI, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2912.

de l'oxyméthylène se comportent d'une façon tout différente que les dihydrates des polymères de l'oxyméthylène, par exemple sous l'action de la potasse caustique. Les premiers sont stables, car le groupement éther n'est pas attaqué par l'alcali, tandis que les deuxièmes sont facilement dégradés à l'endroit des groupements hydroxyles ⁽¹⁾ :



Cette différence d'action d'un réactif ne peut se manifester que si la réaction porte sur l'extrémité de la longue molécule. Par contre, on ne doit plus s'attendre à une influence des groupements terminaux sur les propriétés chimiques lorsque l'on considère des actions plus violentes, aboutissant à la rupture des longues chaînes en divers endroits ⁽²⁾. C'est ainsi, par exemple, que les divers polyoxyméthylènes sont tous décomposés de la même façon par l'acide chlorhydrique ou sulfurique, car dans ce cas on peut avoir la rupture de toutes les liaisons de l'oxygène dans la chaîne.

Il est probable que la décomposition et la reconstitution des grosses molécules des produits naturels se poursuivent aux extrémités des longues chaînes. Ces molécules se forment visiblement par l'incorporation progressive de petites molécules fondamentales à une longue molécule. Lors de la destruction, ces petites molécules se séparent de la chaîne. Les grosses molécules, ne se forment donc pas par l'union de fragments volumineux, mais progressivement, par combinaison de molécules isolées. De même, en règle générale, la décomposition ne se produit pas brusquement, mais a lieu, elle aussi, progressivement. L'exemple des polyoxyméthylènes montre comment les réactions constructives ou destructives de ce genre peuvent être très sensiblement influencées par une petite molécule terminale. Il peut en être de même dans la nature : la formation et la destruction des molécules

⁽¹⁾ *Lieb. Ann.*, 474, 1929, p. 145; voir aussi O. SCHWEITZER, *Dissertation*, Fribourg en B., 1929.

⁽²⁾ K. H. MEYER et H. MARK, dans leur ouvrage : *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*, p. 70, ont mal compris les considérations qui précèdent, relatives au rôle des groupements terminaux (cf. *Lieb. Ann.*, 474, 1929, p. 159). Nous y reviendrons à un autre endroit.

d'ovalbumine peuvent être très fortement influencées par une petite molécule fixée à l'extrémité de la longue chaîne. Comme un tel groupement terminal ne représente que 0,1 ou même 0,01 pour 100 de la molécule totale, il faut admettre qu'une très petite fraction de substance peut modifier notablement la formation et la destruction des grosses molécules. Cela peut expliquer l'action des hormones, c'est-à-dire l'influence surprenante de très petites quantités de substances organiques sur diverses réactions importantes au point de vue physiologique.

3. On n'a pas réussi à déceler les groupements terminaux dans le cas de certaines substances synthétiques « à poids moléculaire élevé », telles que les polystyrols et les polyindènes. Il n'y a pas davantage dans ces substances de groupements terminaux non saturés, correspondant à la formule 3. Nous n'avons pas réussi à confirmer les expériences de Whitby et M. Katz (1) qui croyaient avoir décelé chez les polyindènes une double liaison à l'extrémité de la chaîne (2).

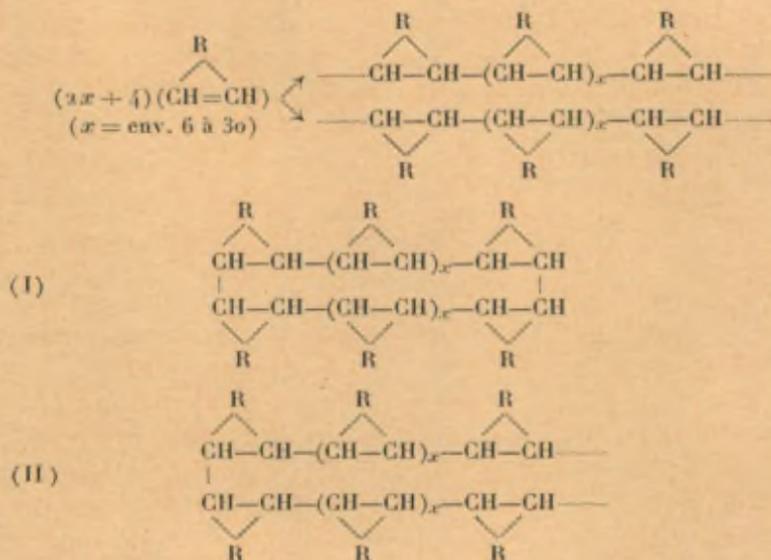
4. Les polyindènes, comme les polystyrols, sont probablement constitués par de grosses molécules cycliques. Cette interprétation s'appuie sur le fait qu'on a réussi à préparer, par polymérisation de l' α -méthylstyrol, les termes inférieurs de la série des polymères homologues, et l'on a pu démontrer avec certitude leur constitution cyclique (3). La polymérisation de l'indène se produit d'une façon analogue, par formation de longues chaînes dont les valences terminales se saturent mutuellement, soit par union de deux chaînes (I), soit par cyclisation unilatérale (II) :

(1) *Am. Soc.*, 50, 1928, p. 1160.

(2) Cf. H. STAUDINGER, A. A. ASHDOWN, M. BRUNNER, K. A. BRUSON et S. WEHRLI, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 934.

(3) Cf. H. STAUDINGER et F. BREUSCH, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 442.

TABLEAU 17.

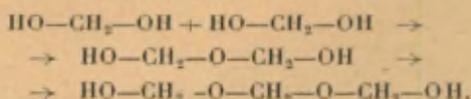


Cette interprétation est devenue très vraisemblable à la suite des travaux récents de J. R. Katz ⁽¹⁾, prouvant que les cétones cycliques « à poids moléculaire élevé », préparées par Ruzicka, se forment à partir de deux demi-anneaux qui se placent parallèlement. Il n'y a donc aucune différence essentielle entre ces anneaux à termes multiples et les longues chaînes. Il ne faut évidemment pas les confondre avec les produits d'association, car les deux moitiés de chaque anneau sont reliées chimiquement. Ainsi, ces polyindènes restent stables à température modérément élevée, par exemple à 100-150°, tandis que des produits d'association seraient détruits dans ces conditions. Le mode de formation et le principe de structure que nous venons d'indiquer s'appliquent sans doute à un grand nombre de substances à grosses molécules.

Ces différences de structure des substances synthétiques fortement polymérisées résultent de différences profondes dans leurs

⁽¹⁾ Voir la Communication présentée à la *Versammlung Sudwestdeutscher Chemiedozenten* (Z. angew. Chemie, 42, 1929, p. 828).

modes de formation. Les polyoxyméthylènes s'obtiennent par union d'une molécule de formaldéhyde avec une molécule d'hydrate de méthylène ou d'oxyméthylène ⁽¹⁾, c'est-à-dire par un *processus de polymérisation par condensation* ⁽²⁾. Chaque nouvelle molécule est par conséquent une molécule complète, pouvant exister telle quelle, mais pouvant aussi continuer à s'accroître. Ce mode de polymérisation conduit à des chaînes dont les valences terminales sont saturées par d'autres groupements, conformément à la formule 2 :



Dans la polymérisation du styrol, au contraire, une molécule activée s'empare d'autres molécules, ce qui conduit à de longues chaînes dont les valences terminales restent libres. Ces valences seaturent finalement par cyclisation, ce qui arrête l'accroissement de la molécule. On a alors un exemple de *polymérisation vraie*, conduisant à des polymères répondant à la formule 4. Une polymérisation rapide à température élevée ou sous l'action d'un catalyseur conduit à des anneaux de poids moléculaire plus faible que dans le cas d'une polymérisation lente à froid. Une forte tendance à la polymérisation va donc de pair avec une forte tendance à la cyclisation ⁽³⁾.

On ne peut encore décider si les produits naturels « à poids moléculaire élevé », tels que le caoutchouc ou la cellulose, sont constitués suivant la formule 2 ou 4 (voir Tableau 16). Il est possible que ces substances contiennent de simples molécules filiformes, du type indiqué par la formule 1, car la combinaison des molécules fondamentales se poursuit lentement dans les processus naturels. Les groupements terminaux de ces molécules filiformes sont restés inconnus jusqu'ici.

⁽¹⁾ Cf. *Lieb. Ann.*, 474, 1929, p. 239; voir pour les détails : W. KERN, *Dissertation*, Freiburg i. B., 1931.

⁽²⁾ Sur la classification des processus de polymérisation, voir H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 1073.

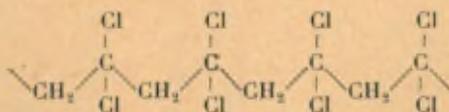
⁽³⁾ Cf. M. BRUNNER, *Dissertation*, Zurich, 1926 (*Ueber hochpolymere organische Stoffe*).

Dans le cas de la cellulose, l'accroissement des macromolécules se poursuit de telle sorte que des radicaux de glucose sont introduits dans un germe cristallin, et cette pénétration dans le réseau est accompagnée d'une combinaison chimique des radicaux. *L'accroissement du cristal progresse ainsi pas à pas avec l'accroissement de la molécule* (1).

IX. — SUBSTANCES « A POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ »
A L'ÉTAT SOLIDE.

Les substances synthétiques « à poids moléculaire élevé » sont en partie amorphes, en partie cristallisées. Il n'existe pas ici de différence tranchée entre ces deux états (2), car aussi bien à l'état amorphe qu'à l'état cristallisé les molécules filiformes de ces substances sont disposées parallèlement. Si les longues molécules ont une structure symétrique, leurs atomes isolés se rangent en réseau, comme c'est le cas des paraffines, des polyoxyméthylènes, des polymères de l'oxyde d'éthylène et du dichloréthylène (3). Les polystyrols et les polymères de l'acétate vinylique n'ont été obtenus jusqu'ici qu'à l'état amorphe. Des irrégularités dans la structure des longues molécules de ces substances empêchent sans doute la cristallisation. Ces irrégularités résultent de l'existence de nombreux diastéréoisomères, suivant la position spatiale des substituants dans la chaîne :

TABLERAU 18.



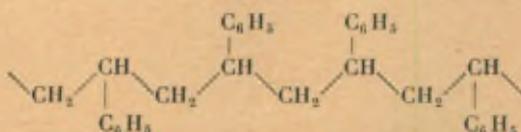
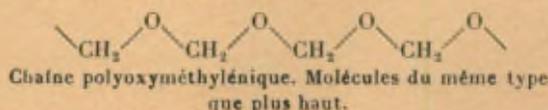
Chaîne des polymères du dichloréthylène. Molécules filiformes de structure régulière; cristallisable.

(1) H. STAUDINGER, K. FREY, R. SINGER, *Lieb. Ann.*, 474, 1929, p. 267.

(2) Cf. H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2902.

(3) Voir *Helv. Chim. Acta*, 13, 1930, p. 832.

TABLEAU 18 (suite).



La structure cristalline des composés fortement polymérisés devient compréhensible si l'on établit ici également une distinction entre les forces de valence principales et les forces de valence du réseau (Hauptvalenzgitterkräften und Kristallvalenzgitterkräften) ⁽¹⁾. Dans les chaînes, les atomes sont reliés par les forces de valence principales, et les chaînes sont maintenues dans le cristal par des forces moléculaires (Molekülgitterkräfte).

Il est important de remarquer que les molécules filiformes de longueurs différentes peuvent, elles aussi, s'ordonner en réseau, exactement de même que l'on peut grouper en faisceau des barres de longueurs différentes. Un tel réseau, constitué par des molécules de même espèce mais de longueur variable, a été appelé *réseau macromoléculaire* ⁽²⁾. Les vues anciennes de la Chimie organique, d'après lesquelles ne pourraient cristalliser que les substances dont toutes les molécules ont la même grandeur, sont inexactes. La formation d'un cristallite à partir de molécules de grosseurs différentes entraîne une irrégularité de la surface ⁽³⁾. Cela est à rattacher au grand pouvoir adsorbant de beaucoup de substances « à poids moléculaire élevé ».

Cette structure cristalline des substances « à poids moléculaire

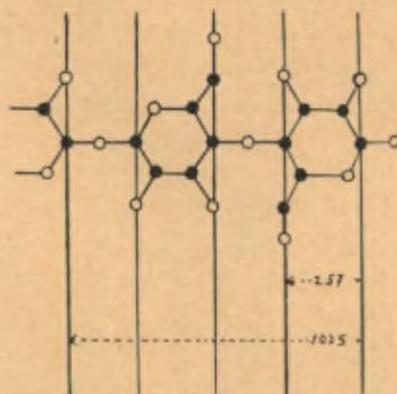
⁽¹⁾ Voir au sujet de la différence entre ces deux types de forces de valence : H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 3027.

⁽²⁾ Voir au sujet de la structure cristalline des substances « à poids moléculaire élevé » : H. STAUDINGER et R. SIGNER, *Z. f. Kristallogr.*, 70, 1929, p. 193.

⁽³⁾ Cf. K. HERRMANN, O. GERNGROSS, W. ABITZ, *Z. phys. Ch.*, B., 10, 1930, p. 371, où ces auteurs ont développé pour les albumines des vues tout à fait analogues.

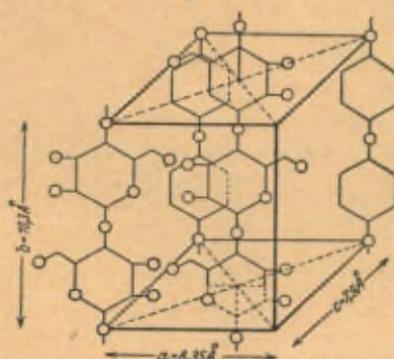
élevé » a été démontrée en premier lieu dans le cas des polyoxyméthylènes. L'étude de ces composés a permis de prouver que les

Fig. 1.



Chaines de la cellulose, d'après Sponzler et Dore (1926).

Fig. 2.



Chaines de la cellulose, d'après K. H. Meyer et H. Mark (1928).

grosses molécules émergent loin au dehors de la cellule élémentaire ⁽¹⁾. Cela conduit à abandonner l'idée suivant laquelle on pourrait déterminer les grandeurs moléculaires de ces substances d'après les dimensions de la cellule élémentaire, idée aboutissant

⁽¹⁾ Cf. H. STAUDINGER, H. JORNER, R. SIGNER, G. MIE et J. HEUGSTENBERG, *Z. phys. Ch.*, 426, 1927, p. 425.

à la conclusion que les produits naturels seraient formés par de petites molécules.

Après que l'on eut établi la constitution chimique de la chaîne polyoxyméthylénique et mis au clair sa structure cristalline, K. H. Meyer et H. Mark ont admis un principe de structure tout à fait semblable pour la cellulose ⁽¹⁾, le caoutchouc ⁽²⁾, et les albumines ⁽³⁾. Ils ont modifié à ce sujet les idées de Sponser et Dore ⁽⁴⁾, en tenant compte des expériences chimiques plus récentes, comme le montrent les schémas ci-dessus.

En ce qui concerne la formation des composés cristallisés « à poids moléculaire élevé », elle peut avoir lieu suivant deux processus tout à fait distincts. Premièrement, à partir de molécules filiformes contenues dans une solution : si ces molécules sont symétriques, on obtient par dépôt une substance cristallisée. Cela a été prouvé dans le cas des polymères de l'oxyde d'éthylène et aussi dans le cas du balata. Pour les substances insolubles « à poids moléculaire élevé », les polyoxyméthylènes ou les celluloses, par exemple, la création du réseau macromoléculaire s'effectue par une autre voie, de telle sorte que *l'incorporation d'une molécule fondamentale dans le cristal est accompagnée de la liaison des atomes par covalences normales dans une direction unique, pour former une molécule en chaîne. Dans les deux directions normales à la première, ces longues molécules filiformes subissent alors des attractions réciproques, sous l'influence des forces moléculaires du réseau* ⁽⁵⁾.

X. — SIGNIFICATION DES RECHERCHES RÖNTGÉNOGRAPHIQUES DANS L'ÉTUDE DES SUBSTANCES « A POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ ».

Il existe déjà de nombreuses études röntgénographiques de polymères supérieurs, surtout de la cellulose. Il est intéressant de voir dans quelle mesure ces recherches ont contribué à l'éclaircissement de la constitution de ces substances. Il y a lieu de voir,

⁽¹⁾ *Ber. D. Chem. Ges.*, 61, 1928, p. 593.

⁽²⁾ *Ibid.*, p. 1939.

⁽³⁾ *Ibid.*, p. 1932.

⁽⁴⁾ *Colloid Symposium Monograph*, 1926, p. 174. Voir la traduction dans *Cellulosechemie*, 11, 1930, p. 186.

⁽⁵⁾ *Cf. H. STAUDINGER et R. SIGNER, Z. f. Kristallogr.*, 70, 1929, p. 193.

notamment, si l'on peut trouver dans ces travaux la solution de l'un ou l'autre des trois problèmes fondamentaux qui se posent à ce sujet.

1. *Principe de structure.* — Dans le cas des substances « à poids moléculaire élevé » de structure compliquée, des produits naturels notamment, les recherches röntgénographiques ne permettent pas de décider si les molécules fondamentales sont réunies en chaînes par des covalences de coordination par exemple. C'est ce qui ressort déjà des résultats négatifs anciens concernant la structure et la grandeur moléculaire de la cellulose, résultats obtenus dans les premières recherches röntgénographiques ⁽¹⁾. Après avoir démontré l'existence des longues chaînes par des études chimiques, spécialement dans le cas des produits synthétiques, on a étendu ce résultat à la cellulose et au caoutchouc, en admettant qu'ici également on a affaire à de longues molécules en chaînes.

2. *Grandeur moléculaire.* — H. Mark et K. H. Meyer ⁽²⁾ croyaient pouvoir déterminer la grosseur des molécules de cellulose et du caoutchouc à partir des dimensions de cristallites, déduites des formules de Scherrer ⁽³⁾ et Laue ⁽⁴⁾, en se basant sur la largeur des anneaux de diffraction des röntgénogrammes, comme cela avait été fait par R. O. Herzog ⁽⁵⁾ pour les micelles. Mais il n'est nullement prouvé que cette méthode, utilisable dans le cas des sels d'or, pouvait être appliquée également à la détermination des dimensions des cristallites de cellulose ou d'autres produits « à poids moléculaire élevé ». Il faudrait le justifier en appliquant d'abord cette méthode à des produits de poids moléculaires connus.

⁽¹⁾ Cf. E. OTT, *Ph. Z.*, 27, 1926, p. 174; *Centralbl.*, 1926, I, p. 3028; H. MARR, *Ber. D. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 2398.

⁽²⁾ K. H. MEYER, *Z. angew. Ch.*, 41, 1928, p. 935; K. H. MEYER et H. MARK, *Ber. D. Chem. Ges.*, 61, 1928, p. 593. Voir aussi J. HEUGSTENBERG et H. MARK, *Z. f. Kristall.*, 62, 1928, p. 271.

⁽³⁾ ZSIGMONDY, *Lehrbuch der Kolloidchemie*, 4^e édition, 1920, p. 387.

⁽⁴⁾ *Z. f. Kristall.*, 64, 1926, p. 115.

⁽⁵⁾ R. O. HERZOG, *Ber. D. Chem. Ges.*, 58, 1925, p. 1254; *J. ph. Ch.*, 30, 1927, p. 457; *Centralbl.*, 1926, III, p. 387.

D'autre part, les auteurs admettent qu'un cristallite est constitué par des chaînes à valences principales — hypothèse de travail qui, elle aussi, n'a pas encore été justifiée expérimentalement. Ils arrivent ainsi à la conclusion qu'une micelle de caoutchouc ou de cellulose est formée par des chaînes à valences principales contenant environ 100 à 150 molécules fondamentales. Cette conclusion est basée uniquement sur la constatation que dans les polyoxyméthylènes et autres produits synthétiques fortement polymérisés, il y a environ 100 molécules fondamentales combinées en une longue chaîne. Une telle généralisation est pourtant injustifiée, car les polymères constitués par des chaînes de cette longueur ont un caractère semi-colloïdal, tandis que le caoutchouc et la cellulose donnent, par opposition aux semi-colloïdes, des solutions très visqueuses et possèdent des poids moléculaires beaucoup plus élevés (1). On ne tient pas suffisamment compte, dans les travaux röntgénographiques, des données d'ordre chimique, et l'on trouve de ce fait dans la bibliographie moderne (2) des renseignements erronés concernant les grandeurs moléculaires du caoutchouc et de la cellulose.

3. *Groupements terminaux.* — La méthode röntgénographique ne peut donner aucun renseignement sur la nature des groupements terminaux. Ces groupements constituent dans le cristal de faibles irrégularités qui échappent à l'examen röntgénographique.

Ainsi, les *principaux problèmes* concernant la constitution des composés « à poids moléculaire élevé » ne peuvent être résolus par les recherches röntgénographiques. Le rôle de ces recherches est dans un autre domaine : elles servent avant tout à décider si une substance « à poids moléculaire élevé » est cristallisée ou non. C'est ainsi, par exemple, que les polystyrols et les polydichloréthylènes semi-colloïdaux (3) ont un aspect extrêmement semblable : les uns comme les autres sont des substances pulvérulentes. Mais l'étude röntgénographique montre que les premiers seuls sont

(1) Cf. H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 3036.

(2) Cf. WITTIG, *Stereochemie*, Leipzig, 1930, p. 332; RICHTER-ANSCHÜTZ, *Chemie der Kohlenstoffverbindungen*, I, 12^e édition, p. 809.

(3) D'après les recherches de H. HERTLEIN et E. SAUTER, *Helv. Chim. Acta*, 13, 1930, p. 807.

amorphes. Les polyoxyméthylènes, qui sont pulvérulents en règle générale, peuvent pourtant être préparés sous une forme vitreuse ou à l'état de pellicules (d'après les recherches de W. Kern); mais ces modifications sont, elles aussi, cristallisées, comme la variété pulvérulente (1).

La röntgénographie peut ensuite fournir des renseignements précieux sur les modifications de la structure cristalline, par exemple au cours des réactions topochimiques, telles qu'elles ont été observées par H. Ambronn (2) et R. O. Herzog (3) dans le cas de la cellulose, notamment pendant la mercerisation, la nitration, l'acétylation de cette substance. Mais l'examen röntgénographique constitue avant tout un moyen auxiliaire important dans l'étude des relations entre la structure cristalline et les propriétés mécaniques de diverses substances, des textiles en particulier.

XI. — COLLOÏDES MOLÉCULAIRES EN SOLUTION.

Pour expliquer la viscosité extraordinaire des solutions colloïdales des substances « à poids moléculaire élevé », telles que le caoutchouc ou la cellulose, on a d'abord admis que ces solutions contiennent des micelles fortement solvatées (4). En effet, les solutions de savons sont, elles aussi, très visqueuses, et l'on a rattaché ce fait à la solvation des micelles. Mais on a prouvé pour des produits synthétiques, surtout par l'étude viscosimétrique des divers termes des séries de polymères homologues, que les substances fortement polymérisées se dissolvent non pas sous forme de micelles mais sous forme de molécules. H. Finkentscher et H. Mark (5) se sont ralliés à cette manière de voir dans un travail plus récent. Ils admettent que les solutions d'acétates ou de nitrates de cellulose, ainsi que celles de caoutchouc,

(1) Recherches de E. SAUTER. Les cristallites sont ici beaucoup plus petits que dans les modifications pulvérulentes.

(2) H. AMBRONN, *Koll. Z.*, 13, 1923, p. 200.

(3) R. O. HERZOG, *Ber. D. Chem. Ges.*, 57, 1924, p. 329 et 750; *J. phys. Chem.*, 30, 1926, p. 457.

(4) Au sujet de la comparaison des micelles de savons avec le caoutchouc, voir K. H. MEYER et H. MARK, *Ber. D. Chem. Ges.*, 61, 1928, p. 1945.

(5) H. FIKENTSCHER et H. MARK, *Koll. Z.*, 49, 1929, p. 935.

contiennent des molécules et non pas des micelles, contrairement aux vues antérieures de K. H. Meyer et H. Mark ⁽¹⁾. Pour expliquer la grande viscosité de ces solutions, ces auteurs ont développé une théorie basée sur la solvatation, théorie suivant laquelle la couche solvatée augmenterait proportionnellement à la longueur des molécules. On peut pourtant montrer par des mesures viscosimétriques que cette théorie n'est pas exacte, car une couche solvatée de cette importance devrait se modifier notablement avec la température, les molécules du solvant ne pouvant être fixées que d'une façon très lâche, ce qui entraînerait des variations de φ . Or, comme il a été montré au Chapitre VI, les valeurs de φ restent indépendantes de la température dans le cas des colloïdes moléculaires ⁽²⁾. La couche solvatée est seulement monomoléculaire et ne varie pas sensiblement avec la température. La solvatation peut être comparée à l'adsorption, et il est prouvé que l'adsorption d'un gaz ou d'un solvant aboutit à des pellicules monomoléculaires.

Nous avons montré au Chapitre IX qu'à l'état solide les longues molécules ont un aspect filiforme. Cet aspect doit subsister également après dissolution. Ces molécules filiformes contenues dans un solvant sont animées de mouvements, par suite de la libre rotation de leurs atomes. Les diverses parties d'une telle molécule oscillent ainsi de part et d'autre d'une position moyenne. Cette position moyenne correspond à l'aspect filiforme de la molécule, car on ne trouverait pas autrement la relation simple, indiquée plus haut, entre la longueur moléculaire et la viscosité. Les expériences de R. Signer ⁽³⁾ relatives à la double réfraction des colloïdes moléculaires en voie d'écoulement (Strömungsdoppelbrechung) sont très démonstratives à cet égard. Enfin, cela résulte également du fait que les substances « à poids moléculaire élevé » peuvent cristalliser d'une solution. Si les molécules étaient sphériques ou en spirale ⁽⁴⁾, cette facilité de cristallisation serait inexplicable.

(1) Cf. *Ber. D. Chem. Ges.*, 61, 1928, p. 593 et la remarque finale dans *Ibid.*, 62, 1929, p. 2943.

(2) Cf. H. STAUDINGER et W. HEUER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2933.

(3) R. SIGNER, *Z. phys. Ch.*, A, 150, 1930, p. 257.

(4) Voir au sujet du modèle en spirale du caoutchouc : KIRCHHOFF, *Koll. Z.*, 30, 1922, p. 176; voir aussi H. FIKENTSCHER et H. MARK, *Kautschuk*, 6, 1930, p. 2; KIRCHHOFF, *Ibid.*, p. 31.

Les premiers exemples probants de cette tendance marquée à la cristallisation d'une substance soluble « à poids moléculaire élevé » ont été donnés par les polymères de l'oxyde d'éthylène, dont les solutions laissent déposer des cristaux sphéroïdes (1). Ces substances cristallisent donc d'une façon très semblable aux paraffines, constituées par des mélanges de molécules filiformes. Mais on peut faire cristalliser de leurs solutions des substances à molécules encore beaucoup plus grandes, par exemple la gutta-percha et le balata, et aussi la cellulose dissoute dans le réactif de Schweizer. On ne peut donc considérer la faculté de cristalliser d'une substance « à poids moléculaire élevé » comme preuve de sa structure micellaire.

Le fait que les grosses molécules ont une existence réelle conduit à une explication simple des valeurs anormalement élevées de la viscosité des solutions contenant des substances « à poids moléculaire élevé », ainsi qu'à l'explication des phénomènes de gonflement qui caractérisent ces substances et qui ont conduit à leur attribuer une structure particulière. D'après les résultats expérimentaux indiqués au Chapitre VII, la viscosité spécifique des solutions de même concentration d'une série de polymères homologues croît proportionnellement au poids moléculaire, en même temps que décroît le nombre des molécules. Cette relation s'explique par le fait que le domaine d'action des molécules n'augmente pas proportionnellement à leur longueur $h = M$, mais proportionnellement au carré de cette longueur. On a donc

$$(13) \quad \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{M_1^2}{M_2^2}.$$

On calcule ainsi le domaine d'action d'une molécule filiforme en admettant que son volume est égal à celui d'un cylindre plat dont la hauteur correspond au diamètre de la molécule et le rayon à la demi-longueur $\frac{xI}{2}$ de la chaîne, où x est le degré de polymérisation et I la longueur d'une molécule fondamentale. Le domaine d'action W_i d'une molécule filiforme est donc donné par la formule

$$(14) \quad W_i = \left(\frac{xI}{2}\right)^2 \pi d.$$

(1) H. STAUDINGER et O. SCHWEIZER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, 2395.

Les Tableaux 19 à 22 montrent sur deux exemples comment varie le domaine d'action global des molécules avec le degré de polymérisation, en solution 0,1 molaire.

On voit d'après ces tableaux que pour les substances à petites molécules, du degré de polymérisation 10, le domaine d'action global des molécules, en solution 0,1 mol., est très petit par rapport au volume de la solution, c'est-à-dire que ces molécules, comme celles des autres substances à faible poids moléculaire, peuvent se déplacer librement dans la solution. Dans le cas des substances à très grosses molécules, du degré de polymérisation 1000, le domaine d'action global des molécules est plus grand que le volume disponible de la solution. Les molécules sont bien dissoutes, mais ne peuvent plus se mouvoir librement. *Ces solutions colloïdales de substances « à poids moléculaire très élevé » constituent donc un état de dissolution très particulier, que l'on ne rencontre pas chez les substances à faible poids moléculaire.* On a proposé d'appeler ces solutions *solutions-gels* (Gellösungen), car elles forment un état intermédiaire entre les gels et les solutions véritables, les *solutions-sols* (Sollösungen), dans lesquelles les molécules ou les particules de dimensions colloïdales sont animées de mouvements libres. Ces dernières solutions se rattachent à leur tour, par des termes de transition, aux solutions normales des substances à petites molécules.

Il est très intéressant de calculer, dans une série de polymères homologues, pour les divers termes de degrés de polymérisation différents, les concentrations pour lesquelles le domaine d'action global de la substance dissoute devient égal au volume disponible de la solution. Cette concentration est désignée sous le nom de *concentration limite*. On a trouvé que pour les substances fortement polymérisées cette concentration limite correspond à des solutions tout à fait diluées. Les solutions à 1-5 pour 100 de caoutchouc dans le benzène et de cellulose dans le réactif de Schweizer, que l'on utilise généralement, sont des solutions-gels. Étant donné que les solutions des substances « à poids moléculaire élevé » doivent être très diluées pour constituer des solutions-sols comparables aux solutions diluées des substances à petites molécules, on conçoit qu'il est très difficile de déterminer ces poids moléculaires élevés par les méthodes ordinaires, basées sur des mesures

TABLEAU 19. — *Polystyrols.*

SUBSTANCE.	P. M. moyen.	DEGRÉ de polymérisation moyen.	NOMBRE de molécules dans 1 cm ³ de solution 0,1 mol.	DOMAINE D'ACTION			CONCENTRATION LIMITE. Passage de la solution vraie à la solution-gel pour concentration :	
				d'une molécule en Å ³ (1).	de toutes les molécules dans 1 cm ³ de solution 0,1 mol., en Å ³ .	comme % du volume total.	en molarité.	en %.
Produit le plus polymérisé, obtenu par fractionne- ment.....	320000	3200	$1,91 \cdot 10^{14}$	$7,5 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^{28}$	1400	0,0071	0,074
Polymérisé à t. o.....	150000	1500	$4 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^8$	$6,8 \cdot 10^{24}$	680	0,015	0,16
A 65°, 17 jours.....	97000	970	$6,3 \cdot 10^{13}$	$6,9 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10^{27}$	430	0,023	0,24
A 100°, 50 jours.....	76000	760	$7,9 \cdot 10^{14}$	$4,3 \cdot 10^7$	$3,4 \cdot 10^{27}$	340	0,029	0,30
A 150°, 12 heures.....	38000	380	$1,6 \cdot 10^{17}$	$1,1 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^{27}$	180	0,056	0,58
A 260°, 6 heures.....	11000	110	$5,5 \cdot 10^{17}$	$8,9 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^{25}$	49	0,20	2,08
Semi-colloïde, polymérisé par SnCl ₄	1100	11	$5,5 \cdot 10^{18}$	$8,9 \cdot 10^5$	$4,9 \cdot 10^{25}$	4,9	2,0	20,8

(1) Calculé en admettant des molécules filiformes doubles (anneaux α à P. M. élevé α). Diamètre de ces molécules : 15 Å; longueur de la molécule fondamentale : 2,5 Å.

TABLEAU 20. — Polyprènes.

SUBSTANCE.	P. M. moyen.	DEGRÉ de polymérisation moyen.	NOMBRE de molécules dans 1 cm ³ de solution 0,1 mol.	DOMAINE D'ACTION			CONCENTRATION LIMITE. Passage de la solution vraie à la solution-gel pour concentration :	
				d'une molécule, en Å ³ (1).	de toutes les molécules dans 1 cm ³ de solution 0,1 mol., en Å ³ .	comme % du volume total.	en molarité.	en %.
Caoutchouc purifié : Poly- prène « à P. M. élevé ».	68000	1000	$6 \cdot 10^{16}$	$4 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^{24}$	240	0,014	0,27
Polyprène semi-colloïdal. Caoutchouc dégradé.....	6800	100	$6 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^8$	$2,4 \cdot 10^{23}$	24	0,14	2,7
Polyprène à petites molé- cules.....	680	10	$6 \cdot 10^{18}$	$4 \cdot 10^9$	$2,4 \cdot 10^{22}$	2,4	1,4	27

(1) Longueur du radical d'isoprène : 4,2 Å; diamètre : 3 Å. Ces valeurs diffèrent un peu de celles publiées dans le premier tableau (*Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 931). On avait admis alors que la molécule de caoutchouc était formée par une double chaîne. Mais cela n'est pas exact, car le caoutchouc soluble se forme par décomposition du caoutchouc insoluble, et cela aboutit à des molécules simples.

TABLEAU 21. — Acétates de cellulose (diacétates de polytriacétylcelloglucane).

SUBSTANCE.	P. M. moyen.	DEGRÉ de polymérisation moyen.	NOMBRE de molécules dans 1 cm ³ de solution 0,1 mol.	DOMAINE D'ACTION			CONCENTRATION LIMITE. Passage de la solution vraie à la solution-gel pour concentration :	
				d'une molécule, en Å ³ (1).	de toutes les molécules dans 1 cm ³ de solution 0,1 mol., en Å ³ .	comme % du volume total.	en molarité.	en %.
Inconnue.....	290000	1000	6 · 10 ¹⁶	2,1 · 10 ⁸	1,3 · 10 ²⁵	1300	0,0075	0,22
Acétates de cellulose natu- relle.....	145000	500	1,2 · 10 ¹⁷	5,3 · 10 ⁷	6,4 · 10 ²⁴	640	0,016	0,45
Préparée d'après Ost, à t. o., 4 mois.....	43000	150	4 · 10 ¹⁷	4,8 · 10 ⁶	2,0 · 10 ²⁴	200	0,05	1,4
Acétates techniques d'après Ost, 30 ^o , 10 jours.....	29000	100	6 · 10 ¹⁷	2,1 · 10 ⁶	1,3 · 10 ²⁴	130	0,075	2,2
D'après Ost, 61 ^o , 6 heures.	17000	60	1 · 10 ¹⁸	7,6 · 10 ⁵	7,6 · 10 ²³	76	0,13	3,7
D'après Ost, 60 ^o , 31 heures.	5800	20	3 · 10 ¹⁸	8,5 · 10 ⁴	3,5 · 10 ²³	25	0,4	11,5
D'après Ost, 80 ^o , 4 heures.	2900	10	6 · 10 ¹⁸	2,1 · 10 ⁴	1,3 · 10 ²³	13	0,75	22,0

(1) Longueur de la molécule fondamentale : 5,2 Å, d'après SPONSLER et DORE, *Colloid Symposium Monograph*, 1926, p. 174. Diamètre de la molécule fondamentale : environ 10 Å. Voir aussi H. STAUBINGER et H. FREUDENBERGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 2341.

TABLEAU 22. — Celluloses.

SUBSTANCE.	P. M. moyen.	DEGRÉ de polymérisation moyen.	NOMBRE de molécules dans 1 cm ³ de solution 0,1 mol.	DOMAINE D'ACTION			CONCENTRATION LIMITE. Passage de la solution vraie à la solution-gel pour concentration :	
				d'une molécule. en Å ³ (1).	de toutes les molécules dans 1 cm ³ de solution 0,1 mol., en Å ³ .	comme % du volume total.	en molarité.	en %.
Cellulose du coton	162000	1000	$6 \cdot 10^{16}$	$1,6 \cdot 10^8$	$9,6 \cdot 10^{24}$	960	0,01	0,16
Cellulose mercerisée	81000	500	$1,2 \cdot 10^{17}$	$4 \cdot 10^7$	$4,8 \cdot 10^{24}$	480	0,02	0,32
Cellulose dégradée	16200	100	$6 \cdot 10^{17}$	$1,6 \cdot 10^8$	$9,6 \cdot 10^{23}$	96	0,1	1,6
Cellodextrine supérieure . . .	8100	50	$1,2 \cdot 10^{18}$	$4,0 \cdot 10^8$	$4,8 \cdot 10^{22}$	48	0,2	3,2
Cellodextrine inférieure . . .	1620	10	$6 \cdot 10^{18}$	$1,6 \cdot 10^8$	$9,6 \cdot 10^{22}$	9,6	1,0	16

(1) Longueur du radical de glucose : 5,2 Å; diamètre : 7,5 Å, d'après SPONSLER et DONN. Dans les calculs, on n'a pas tenu compte du fait que la dissolution de la cellulose dans le réactif de Schweizer est accompagnée de la formation d'un sel complexe du cuivre. Le domaine d'action des molécules est donc encore plus grand que dans le tableau.

osmotiques ou de diffusion. C'est pour cette raison que les mesures de viscosité ont une importance particulière dans ce domaine. En effet, déjà en solutions extrêmement diluées, la présence des grosses molécules de la substance dissoute produit une élévation sensible de la viscosité du solvant, malgré le petit nombre de ces molécules. Dans le cas du caoutchouc, par exemple, de degré de polymérisation 1000, une solution dans laquelle le domaine d'action global des molécules atteint 10 pour 100 du volume disponible est de 0,027 pour 100 seulement, car la concentration limite d'une solution de caoutchouc est de 0,27 pour 100. Ce n'est qu'en solution aussi diluée que les molécules sont suffisamment espacées pour qu'on puisse comparer cette solution avec celles à 10 pour 100 des substances à petites molécules. Le nombre des molécules de caoutchouc est si faible dans une solution de ce genre que les effets osmotiques sont à peine décelables.

Le fait que les solutions concentrées des substances « à poids moléculaire élevé » constituent un état de dissolution très particulier permet également d'expliquer divers phénomènes observés dans l'étude de ces solutions. Ce n'est que dans le domaine des solutions-sols, donc pour de très grandes dilutions, que la viscosité croît proportionnellement à la concentration. Dans le domaine des solutions-gels, au contraire, la viscosité croît beaucoup plus vite que la concentration ⁽¹⁾. La viscosité notable des solutions de caoutchouc à 1,5 pour 100 est due aux très fortes actions mutuelles qui s'exercent entre les molécules, le domaine d'action global de celles-ci étant plusieurs fois supérieur au volume disponible. L'ancienne interprétation, qui supposait la formation de micelles ou une forte solvation des molécules, doit donc être considérée comme inexacte.

La concentration limite qui amène cet accroissement de la viscosité varie avec la grosseur des molécules. Pour les molécules les plus grandes, elle se trouve dans le domaine des solutions tout à fait diluées; pour les semi- colloïdes, dans le domaine des solutions déjà relativement concentrées. Nous avons réuni dans le Tableau 23 les écarts à la loi d'Einstein présentés par les solutions de divers polyprènes, pour diverses concentrations. On constate

(1) Cf., par exemple, *Ber. D. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 3019.

que ces écarts sont toujours d'environ 50 pour 100 lorsqu'on atteint la concentration limite, c'est-à-dire lorsque la solution-sol passe à l'état de solution-gel. Comme le montrent les courbes publiées précédemment ⁽¹⁾, l'accroissement de la viscosité est beaucoup plus grand pour les substances « à poids moléculaire élevé » que pour celles à petites molécules, et cela se traduit par des valeurs différentes de la constante de viscosité et de concentration. Pour les substances à petites molécules, il faut passer à des concentrations très élevées pour quitter l'état des solutions-sols. D'autres phénomènes se produisent alors dans ces solutions très concentrées, tels que des associations de molécules (Schwarmbildung). Dans le cas des substances macromoléculaires, l'association n'a lieu qu'aux concentrations auxquelles il n'existe plus de solution normale, c'est-à-dire dans le domaine des solutions-gels. C'est pour cette raison que dans l'étude des propriétés anormales de ces substances, l'association est un phénomène moins important que le fait remarquable de l'apparition des solutions-gels.

TABLEAU 23.

PRODUIT,	DEGRÉ de polymérisation (valeurs arrondies).	PASSAGE de la solution vraie à la solution-gel pour concentration en molarité.	ÉCART DE $\frac{\eta_{sp}}{c}$ en pour 100 pour concentration en molarité.					
			0,025.	0,05.	0,1.	0,25.	0,5.	1,0.
Caoutchouc brut.....	2500	0,03	21	100	230	—	—	—
Caoutchouc purifié, d'après Pummerer :								
Difficilement soluble...	1000	0,067	—	31	63	—	—	—
Facilement soluble....	800	0,09	—	16	54	—	—	—
Balata.....	750	0,10	—	—	17	90	—	—
Caoutchouc laminé.....	400	0,18	—	13	33	226	—	—
Polyprène semi-colloïdal :								
1.....	100	0,67	—	—	—	—	15	65
2.....	50	1,4	—	—	—	—	6	24

On s'est beaucoup occupé dans la suite des écarts à la loi de

⁽¹⁾ H. STAUDINGER, *Ibid.*, p. 3031.

Hagen-Poiseuille présentés par les substances à « poids moléculaire élevé ». Ici également l'explication est très simple. Ces écarts n'apparaissent que dans le domaine des solutions-gels. Ils sont dus à ce que les longues molécules se gênent mutuellement. Pendant l'écoulement, ces molécules se disposent parallèlement, comme cela a été démontré principalement par les expériences de R. Signer ⁽¹⁾ relatives à la double réfraction des colloïdes moléculaires pendant leur écoulement (Strömungsdoppelbrechung) : les molécules se gênent moins lorsqu'elles se disposent parallèlement. Cela apparaît dans le fait que la vitesse d'écoulement croît plus vite que la pression. Les écarts à la loi de Hagen-Poiseuille dépendent donc des dimensions des molécules, et on ne les observe que pour les substances à très grosses molécules. D'après les données expérimentales actuelles, dans le cas des molécules filiformes, ces écarts apparaissent quand la longueur des molécules atteint ou dépasse 1000 Å environ, et ils sont d'autant plus marqués que cette longueur est plus grande ⁽²⁾.

XII. — SUR LE GONFLEMENT DES PRODUITS

« A POIDS MOLÉCULAIRE ÉLEVÉ ».

La théorie d'après laquelle les substances « à poids moléculaire élevé » sont formées de macromolécules donne une explication simple des phénomènes de gonflement. Celui-ci dépend de la grosseur des molécules, car dans les séries de polymères homologues des polyprènes par exemple (diverses espèces de caoutchouc), de même que des polystyrolènes ⁽³⁾ et des acétylcelluloses, on observe de grandes différences dans le pouvoir de gonflement. Les produits semi-colloïdaux, dont le poids moléculaire est compris entre 1000 et 10 000, se dissolvent sans gonfler. A mesure qu'augmente la longueur des molécules, la dissolution est accompagnée de phénomènes de gonflement de plus en plus nets, et ces phénomènes

⁽¹⁾ *Z. phys. Ch.*, A, 150, 1930, p. 257.

⁽²⁾ Cf. H. STAUDINGER et H. MACHEMER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2922; voir aussi H. STAUDINGER, *Koll. Z.*, 51, 1930, p. 87; H. STAUDINGER et H. F. BONDY, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 728.

⁽³⁾ *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 241.

deviennent très marqués chez les produits à molécules les plus grosses, de poids moléculaire moyen de 100 000 à 200 000.

Ces observations peuvent être interprétées de la façon suivante : dans le cas des produits semi-colloïdaux, les molécules relativement petites passent rapidement en solution, avant que le solvant ait pu pénétrer à l'intérieur de la substance. Dans le cas des eucolloïdes, les macromolécules ne passent que lentement en solution, de sorte que le solvant peut s'introduire entre les longues molécules avant la dissolution complète de la couche périphérique. Cette différence résulte de l'action combinée de toute une série de facteurs. Les forces intermoléculaires sont beaucoup plus grandes dans les substances à grosses molécules que dans celles à petites molécules, et par suite les premières sont plus difficilement solubles. Dans le cas d'une molécule très longue, une portion peut être solvatée, c'est-à-dire entourée d'une pellicule monomoléculaire de solvant, l'autre portion restant encore reliée directement aux molécules voisines par les forces intermoléculaires (1).

D'autre part, la vitesse avec laquelle les molécules complètement solvatées diffusent dans le solvant devient de plus en plus faible à mesure qu'augmente la longueur des molécules. Dans le cas des substances semi-colloïdales, les molécules solvatées se séparent rapidement. Dans le cas des eucolloïdes, au contraire, la diffusion des molécules solvatées est très lente, de sorte qu'il se forme autour de la substance solide « à poids moléculaire élevé » une couche de solution très concentrée, ne perdant que lentement par diffusion les molécules qu'elle contient.

Ce processus de diffusion est surtout ralenti du fait que les solutions relativement concentrées (à 5 pour 100) des substances macromoléculaires sont des solutions-gels, tandis qu'on a des solutions-sols dans le cas des produits semi-colloïdaux. Dans une

(1) D'après les recherches de H. STAUDINGER et W. HEUER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2933, la pellicule de solvation est constituée, dans le cas des composés homopolaires, par une couche à peu près monomoléculaire de solvant qui englobe la molécule filiforme. H. FIKENTSCHER et H. MARK, *Koll. Z.*, 49, 1929, p. 135, admettent, au contraire, une pellicule très importante, augmentant avec la longueur de la molécule.

solution-gel, les mouvements libres des molécules sont entravés, d'où diffusion plus lente.

Ces trois facteurs : l'augmentation des forces intermoléculaires avec le poids moléculaire, la diminution de la diffusion et enfin l'augmentation du domaine d'action des molécules ralentissent le processus de dissolution, de sorte que le solvant a le temps de pénétrer entre les molécules de la substance « à poids moléculaire élevé » en produisant le gonflement. Dans le premier stade du gonflement, l'orientation parallèle des molécules n'est pas encore détruite. On a, par conséquent, un gel encore solide, qui se transforme ensuite progressivement en solution-gel, dans laquelle les molécules se meuvent librement, mais en se gênant toutefois mutuellement, leur domaine d'action étant plus grand que le volume disponible. Ce n'est qu'après très forte dilution qu'on obtient des solutions véritables, des solutions-sols.

Le gonflement des substances « à poids moléculaire élevé » est ainsi un processus intermoléculaire, ce qui a déjà été admis par Katz ⁽¹⁾ dans son travail bien connu sur ce sujet. Le gonflement n'est donc pas une preuve de la structure micellaire des substances « à poids moléculaire élevé », contrairement à ce qui a été admis fréquemment. Ces considérations ne s'appliquent d'ailleurs qu'aux colloïdes moléculaires homopolaires, qui gonflent indéfiniment, comme le caoutchouc. Dans le cas des substances à gonflement limité, de même que dans celui des colloïdes moléculaires hétéropolaires ⁽²⁾, les relations sont beaucoup plus compliquées.

XIII. — SENSIBILITÉ DES MACROMOLÉCULES.

La propriété la plus importante des macromolécules, au point de vue de la connaissance de la nature des substances « à poids moléculaire élevé », est leur grande sensibilité comparativement à celle des petites molécules de même structure, faisant partie d'une même série de polymères homologues ⁽³⁾. Le mode de liaison

⁽¹⁾ *Kolloidchem. Beihefte*, 9, 1917, p. 1.

⁽²⁾ H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 3893.

⁽³⁾ *Ber. D. Chem. Ges.*, 59, 1926, p. 3042; 62, 1929, p. 2897.

des atomes dans des chaînes de longueurs différentes est le même pour des polymères homologues. On ne devrait donc observer aucune variation de la stabilité de ces composés avec la longueur croissante des molécules. Or, ce n'est pas le cas, comme le montrent déjà les exemples les plus simples. On sait que l'instabilité des paraffines augmente également avec la longueur croissante des molécules. Les liaisons du carbone dans l'éthane et le propane ne sont rompues qu'à des températures beaucoup plus élevées que dans le dimyricyle, qui subit facilement une décomposition. Également dans les séries homologues des polyoxyméthylènes ⁽¹⁾, des polystyrols ⁽²⁾, des polyprènes ⁽³⁾, et des celluloses ⁽⁴⁾, on observe une forte diminution de la stabilité des molécules avec la longueur croissante de la chaîne.

Ces longues molécules résistent donc beaucoup plus difficilement à l'action des réactifs chimiques, des oxydants par exemple, et aussi à l'action de la chaleur, que les petites molécules de même structure. Elles se dissocient notamment en molécules plus courtes. Ces réactions de fragmentation sont décelées par des variations de viscosité, et c'est pour cette raison que la viscosimétrie constitue le moyen le plus simple pour mettre en évidence les transformations des macromolécules. Étant donnée leur grosseur, il suffit d'une très petite quantité d'oxydant, d'oxygène atmosphérique, par exemple, pour provoquer une oxydation destructive. Dans le cas du caoutchouc ou du balata, la très faible quantité d'oxygène dissous dans le solvant suffit déjà pour provoquer une dégradation avancée des molécules ⁽⁵⁾.

Les variations de viscosité liées à une dégradation des molécules ont d'abord conduit à admettre une structure micellaire, dans le cas du caoutchouc notamment, car on rattachait ces variations

(1) C'est ainsi que W. KERN a pu montrer que les molécules des polyoxyméthylènes de degré de polymérisation 1000 ne peuvent plus exister en solution, car elles sont trop peu stables. Les solutions cucolloïdales de polyoxyméthylènes sont donc impossibles.

(2) *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2912.

(3) *Lieb. Ann.*, 468, 1929, p. 1.

(4) *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 3152.

(5) Cf. H. STAUDINGER et E. O. LEUPOLD, *Ber. D. Chem. Ges.*, 63, 1930, p. 731

à une destruction des micelles. Le fait que les variations de la viscosité des solutions de caoutchouc et de cellulose sont bien dues à une dégradation par oxydation, ressort de ce que les valeurs de η_{sp}/c , c'est-à-dire les valeurs de $\bar{\varphi}$, restent constantes dans diverses conditions lorsqu'on travaille à l'abri complet de l'oxygène.

La différence de stabilité des molécules de même structure, selon leur longueur, peut être rendue compréhensible par la comparaison suivante. On sait que de longues barres minces de même diamètre mais de diverses longueurs ont des résistances très différentes. Or, les dimensions d'une molécule de cellulose du degré de polymérisation 1000 correspondent à des barres de 10^m de longueur et seulement 1^{cm} d'épaisseur; une molécule de semi-colloïde du degré de polymérisation 100 serait, par contre, représentée par une barre du même diamètre, mais de 1^m seulement de longueur. La grande différence de solidité de ces deux barres donne une image de la différence de stabilité des macromolécules et des molécules semi-colloïdales. L'analogie est naturellement très grossière. L'arrangement des atomes en bâtonnets constitue la disposition la plus stable, et celle-ci se rétablit constamment quand une partie de la molécule filiforme est déviée de sa position initiale, par suite de la libre rotation des atomes de carbone à liaisons simples. Mais plus la molécule est longue, plus facilement de telles oscillations peuvent aboutir à la rupture de la chaîne.

Les transformations des macromolécules ne se produisent pourtant qu'en solution, non pas dans la substance solide. Cela a déjà été constaté pour les polystyrols et le caoutchouc. Dans les substances solides, telles que les fibres de cellulose, le caoutchouc ou les polystyrols, les molécules ne sont pas mobiles ⁽¹⁾ : elles sont disposées parallèlement, ce qui leur confère la stabilité. C'est pour cette raison que la sensibilité des substances macromoléculaires apparaît moins nettement à l'état solide.

Comme les molécules deviennent de plus en plus instables avec leur longueur croissante, on peut se demander quelles sont les molécules les plus grandes pouvant encore exister en solution

(1) Cf. H. STAUDINGER, *Ber. D. Chem. Ges.*, 62, 1929, p. 2901.

sous forme de molécules colloïdales. Dans la série des polystyrols, on a préparé des produits de poids moléculaires moyens de 300 000 qui sont encore stables à 100°. Il existe donc des polystyrols de degré de polymérisation 500, c'est-à-dire des produits dans lesquels 5000 molécules individuelles se trouvent réunies en une chaîne. La limite d'existence de ces molécules filiformes, à l'état dissous, doit se trouver, dans la série des polystyrols, entre un poids moléculaire de 500 000 et un poids moléculaire de 10⁶. Pour des dimensions encore plus grandes, les molécules deviennent si instables en solution qu'elles se détruisent déjà à la température ordinaire.

Cette augmentation de l'instabilité avec les dimensions croissantes des molécules ne s'applique qu'aux molécules filiformes. Celles à trois dimensions, qui existent peut-être dans les albumines, peuvent présenter des rapports de stabilité tout différents et avoir des dimensions d'un autre ordre de grandeur. Mais comme les albumines qui interviennent dans les phénomènes vitaux n'existent que dans un domaine de température très restreint, il est probable qu'ici également on a des molécules se dissociant par faible élévation de la température, ce qui supprime les possibilités de vie liées aux transformations de ces grosses molécules labiles. Une connaissance plus approfondie des substances macromoléculaires et de leurs transformations apparaît ainsi comme absolument indispensable pour pénétrer plus avant dans les phénomènes biologiques.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. STAUDINGER.

M. DUCLAUX. — Parmi les résultats exposés dans les nombreux travaux de M. Staudinger, la plupart me paraissent à l'abri de toute objection, et leur ensemble forme une des plus précieuses contributions à la chimie colloïdale apportées dans ces dernières années. Sur quelques points seulement, les raisonnements de M. Staudinger me paraissent soulever quelques objections :

La relation établie par Einstein entre la viscosité η d'une suspension et la viscosité η_0 du solvant pur est la suivante :

$$\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi),$$

φ étant la fraction du volume total occupée par les particules en suspension. Cette relation se déduit des équations générales de l'hydrodynamique : elle est rigoureuse lorsque les particules sont sphériques, rigides et de rayon beaucoup plus grand que les dimensions moléculaires et le libre parcours moyen des molécules du solvant. Quand ces conditions ne sont pas réalisées, *il n'y a plus d'équation d'Einstein* : il ne reste qu'une relation empirique de la forme

$$\eta = \eta_0 (1 + kc),$$

k étant une constante expérimentale et c la concentration. La relation d'Einstein ne peut donc servir en aucune manière de guide dans l'étude de la viscosité des solutions lorsque les molécules du corps dissous diffèrent beaucoup de la forme sphérique. Pour donner une idée des erreurs auxquelles peut conduire son application, je citerai l'hydrosol d'or, récemment étudié par M^{lle} Sachs : la valeur expérimentale de la constante k a été trouvée égale à 36. Cependant, cet hydrosol est un de ceux qui se rapprochent le plus des conditions théoriques exigées par le mode de calcul d'Einstein.

Il n'est pas douteux que la valeur du coefficient k est en rapport avec la grosseur et la forme des molécules, et que, par suite, la détermination expérimentale de ce coefficient peut donner des

renseignements sur cette grosseur et cette forme. On ne peut donc qu'approuver, d'une manière générale, l'initiative prise dans ce sens par M. Staudinger. Mais il ne semble pas que des équations empiriques telles que celles qu'il emploie puisse conduire directement au but. Il sera sans doute nécessaire, pour pouvoir exploiter complètement ce domaine, d'avoir comme guide une théorie mathématique de la viscosité pour des solutions de molécules de forme géométrique déterminée. En attendant, il ne semble pas que l'hypothèse des molécules filiformes très longues suffise à expliquer les valeurs très élevées du coefficient k : il semble qu'à mesure que les molécules s'allongent, k doit passer par un maximum, pour décroître ensuite vers un nombre voisin de 2.

M. Staudinger ne paraît pas avoir eu recours dans ses expériences à l'ultrafiltration, qui cependant a donné de si précieux résultats dans l'étude des produits colloïdaux. L'ultrafiltration ne donne pas de résultats favorables à l'hypothèse de molécules filiformes très longues. En effet, il est facile de préparer des membranes qui laissent passer des matières colorantes à grosses molécules, et même des colorants colloïdaux (rouge Congo), et qui sont complètement imperméables à certains esters de cellulose (nitrates, acétates). Ceci est très difficile à comprendre si les molécules sont filiformes et flexibles, et semble plutôt indiquer que certains produits cellulosiques existent sous des formes étendues suivant deux dimensions au moins (macromolécules à deux dimensions).

La même conclusion résulte de la possibilité de préparer des membranes cellulosiques d'épaisseur très faible, bien inférieure à la longueur donnée par M. Staudinger pour les molécules filiformes les plus longues ($0^{\mu},5$). Ces pellicules sont imperméables à l'eau et aux gaz : elles n'ont donc pas une structure lacunaire. Et l'on ne peut remplir un plan avec des bâtonnets, sans laisser de lacunes, qu'en les disposant parallèlement. Mais dans ce cas, la membrane doit avoir une symétrie comportant un axe dans la direction commune des bâtonnets. L'expérience montre, au contraire, ou bien que l'axe est perpendiculaire à la surface de la membrane, ou bien que la membrane est isotrope.

M. Staudinger pense que l'étude de la pression osmotique ne peut pas donner beaucoup de résultats, parce que les concentrations

utilisables (0,1 pour 100) sont trop faibles. Cependant, la pression osmotique d'une solution à 0,1 pour 100 d'un corps de poids moléculaire 50 000 est égale à $0^{\text{cm}},5$, quantité encore mesurable. Il existe d'ailleurs déjà plusieurs mesures de pression osmotique de dérivés cellulosiques (nitrates et acétates).

Ces mesures ont donné des nombres allant de 20 000 à 50 000 environ, mais on observe dans la plupart des cas que, comme il arrive aussi le plus souvent avec les colloïdes minéraux, le poids moléculaire apparent diminue quand la concentration augmente. En interprétant ce phénomène à la manière ordinaire, on devrait conclure qu'une association se produit en solution diluée, et cela montre bien la difficulté de définir et de mesurer le poids moléculaire d'une substance à l'état colloïdal.

M. PERRIN. — En ce qui regarde l'application de la formule d'Einstein à la viscosité des émulsions, je pense avec M. Duclaux qu'il faut prendre garde que cette formule a été établie seulement pour les émulsions diluées constituées par des grains rigides sphériques (ou du moins de forme ramassée) et n'a été vérifiée que pour de telles émulsions. Cette vérification a eu au reste l'intérêt de révéler une inadvertance dans le calcul primitif d'Einstein, qui indiquait une variation 2,5 fois trop faible de la viscosité. A chaque forme de grain correspond sans doute une valeur particulière de l'influence qu'exerce sur la viscosité la fraction du volume occupée par les grains.

D'autre part, je voudrais savoir comment se terminent à chacune de leurs extrémités les molécules filiformes de M. Staudinger (on pourrait imaginer que le fil se referme sur lui-même en se doublant). En connexion avec cette question, je voudrais qu'on pût analyser les causes qui font que le filament se rompt ou se prolonge, en déterminant ainsi le degré moyen de polymérisation.

Enfin, ceci n'ayant que l'importance d'une question de langage, je pense qu'il faut éviter de donner au mot *molécule* deux sens différents qui, peut-être, ne sont pas conciliables. On peut et l'on doit, je pense, réserver le nom de molécules aux individus matériels identiques, distincts et dénombrables (nombre d'Avogadro) dont se compose toute espèce chimique pure qui, au besoin, grâce à un solvant, se répand uniformément dans un volume limité par des

parois imperméables à cette substance. Mais cette définition, adoptée dans tous les cas où l'on peut mesurer la molécule-gramme d'une espèce chimique, comme M. Staudinger le rappelle lui-même, ne préjuge absolument rien de la nature des forces qui maintiennent assemblés les atomes constituant la molécule. Et il n'est aucunement certain, ni aisément vérifiable, que ces forces aient toutes la nature de ce qu'on nomme une « covalence » normale. Je pense donc qu'il faut rejeter une proposition qui verrait une « molécule » dans tout assemblage où les seules forces de liaison sont des covalences. Molécule et « assemblage covalentiel » ne sont pas synonymes.

M. BRUNI. — Je désirerais présenter quelques remarques en me plaçant sur le terrain de la technologie du caoutchouc. Je suis en principe d'accord avec les vues de M. Staudinger, d'après lesquelles les molécules du caoutchouc sont filiformes et constituées par un très grand nombre de radicaux d'isoprène.

Je constate avec satisfaction que M. Staudinger admet que tout traitement mécanique du caoutchouc, tel que le malaxage, entraîne une diminution du poids moléculaire : tous les techniciens seront du même avis. Je voudrais savoir seulement si selon M. Staudinger cette dégradation correspond à la rupture des chaînes isolées en chaînes plus courtes, ou bien simplement à l'éloignement des chaînes les unes des autres. Je rappellerai que, dans la pratique, il y a différentes façons de plastifier le caoutchouc : 1° par malaxage ; 2° par échauffement ; 3° par addition de substances plastifiantes. Laissant de côté ce dernier moyen, il est à considérer que l'on peut rendre le caoutchouc très plastique par malaxage, même à basse température, et que cette transformation est beaucoup plus profonde et plus durable que celle obtenue par l'échauffement seul : dans ce cas, le caoutchouc reprend très rapidement sa texture antérieure. On pourrait expliquer ces faits en admettant que le traitement mécanique produit la rupture des longues chaînes, tandis que l'échauffement ne fait qu'éloigner les chaînes les unes des autres.

Je ferai encore remarquer qu'admettre l'existence des molécules filiformes n'entraîne pas nécessairement la conclusion que ces molécules sont rectilignes. M. Staudinger rejette l'hypothèse de

Kurt Meyer et de Mark, d'après laquelle ces molécules seraient enroulées en spirales. Or, je crois que cette hypothèse est très satisfaisante, du moins dans le cas du caoutchouc vulcanisé, car elle explique le comportement de cette substance pendant l'étirement. On sait, en effet, que si l'on porte en abscisses les élongations et en ordonnées les tractions, en grammes par millimètre carré, par exemple, on obtient une courbe d'étirement qui présente trois parties distinctes. La première, qui s'étend jusqu'à l'élongation 1 tout au plus, monte assez rapidement, c'est-à-dire qu'il faut un effort considérable pour amener un accroissement de longueur. Dans cette région de la courbe, le caoutchouc étiré absorbe de la chaleur, comme le font toutes les autres substances. La deuxième portion de la courbe monte beaucoup plus lentement, c'est-à-dire qu'une faible augmentation de la traction donne lieu à une grande élongation. Enfin, lorsque l'élongation dépasse 6 environ, la courbe remonte de nouveau de plus en plus vite, et par conséquent l'effort nécessaire pour produire une élongation donnée devient de plus en plus considérable. Dans ces deux dernières régions de la courbe, et surtout dans la troisième, le caoutchouc étiré dégage de la chaleur. Ce phénomène singulier d'échauffement n'a pas été expliqué jusqu'ici d'une façon satisfaisante.

Or, si l'on admet que les molécules filiformes du caoutchouc sont enroulées en spirales, dont chacune est constituée par plusieurs radicaux C_6H_8 , on conçoit que les valences résiduelles des doubles liaisons qui subsistent dans chaque radical puissent donner naissance à des « forces de van der Waals » et produire des attractions entre les spires. La première portion de la courbe correspondrait dès lors à l'écartement des spires, ce qui exige un travail pour vaincre les forces de van der Waals et explique la montée rapide de la courbe et le refroidissement du caoutchouc étiré. Quand les spires ont atteint un certain écartement, les forces en question deviennent très faibles, et il suffit d'un très petit effort pour redresser la molécule qui devient filiforme; cela correspond à la deuxième portion de la courbe. Mais quand la molécule est devenue rectiligne, l'effort nécessaire pour produire l'allongement devient de nouveau de plus en plus considérable, et l'on a la troisième portion de la courbe. Le caoutchouc se présente alors à l'état cristallisé, et la chaleur développée par l'étirement doit

être interprétée surtout comme chaleur de cristallisation, et en petite partie seulement comme chaleur de frottement.

Je ne sais pas si c'est la vulcanisation qui amène cet enroulement des longues chaînes en spirales. Je désirerais beaucoup connaître l'opinion de M. Staudinger sur ce phénomène de vulcanisation. Il s'agit ici toujours, à l'origine, d'une réaction chimique, car tous les vulcanisants sont des réactifs de la double liaison, et les hydrocaoutchoucs ne sont pas vulcanisables. Mais on ne peut admettre que le caoutchouc vulcanisé, la variété souple tout au moins, soit un composé défini. En effet, il suffit d'un très petit nombre d'atomes de soufre, en comparaison avec le nombre de radicaux C_5H_8 , pour produire une vulcanisation appréciable.

J'ai fait exécuter de nombreuses séries d'expériences dans le but de déterminer la quantité minimum de soufre suffisante pour amorcer la vulcanisation. Ces expériences seront exposées en détail ultérieurement. Elles ont permis de conclure que ce minimum existe et reste compris entre 0,12 et 0,15 pour 100, ce qui correspond à 1 atome de soufre pour 400 à 300 radicaux C_5H_8 .

Le caoutchouc fortement malaxé (« totgewalzt »), fortement dépolymérisé, demande plus de soufre pour être vulcanisé. On peut en conclure que la vulcanisation commence par une réaction aux extrémités libres des chaînes.

Je voudrais encore faire une remarque au sujet du pouvoir adhésif de certaines substances organiques. Je pense qu'il serait intéressant de rechercher les relations possibles entre le pouvoir adhésif et le poids moléculaire ou la forme des molécules.

M. BRINER. — M. Staudinger a-t-il soumis les termes successifs des séries de polymères à des mesures de vitesse de réactions ou de spectres d'absorption ?

Il serait peut-être intéressant également d'étudier les conditions de visibilité des termes les plus élevés des polystyrols (5000 molécules individuelles par chaîne); ces grosses molécules devraient avoir des dimensions tombant dans le domaine de visibilité microscopique.

Sir WM POPE. — Je désirerais savoir si M. Staudinger a eu l'idée d'étendre aux cristaux liquides ses conceptions relatives aux grosses molécules.

Ces deux questions — celle des composés à poids moléculaire très élevé et celle des cristaux liquides — semblent pouvoir être rapprochées assez étroitement.

M. DELÉPINE. — M. Staudinger signale l'influence de l'oxygène sur les mesures de la viscosité des solutions de caoutchouc. S'agit-il dans ce cas de la fixation de petites quantités d'oxygène, comparables à celles de soufre qui, d'après M. Bruni, suffisent pour vulcaniser le caoutchouc ? L'effet de diminution du poids moléculaire est-il dû à un fractionnement régulier de la grosse molécule ou au départ de fragments terminaux ?

Quoi qu'il en soit, il est curieux de constater un effet de dégradation de la molécule par l'action de l'oxygène sur le caoutchouc, alors qu'en d'autres circonstances, la condensation de l'acroléine par exemple, ce sont précisément de très petites quantités d'oxygène qui provoquent la polymérisation. Ce double effet de l'oxygène est cependant bien conforme aux idées de Moureu et Dufraisse sur les catalyses pro- ou antioxygènes.

A propos des polymères de l'oxyméthylène, ou plus exactement des paraformaldéhydes, la dégradation des termes supérieurs s'effectue-t-elle par enlèvement d'une molécule terminale qui reste en équilibre avec les produits condensés ? Je crois avoir montré autrefois que pour les termes inférieurs il y a bien un équilibre de ce genre, qui a été également retrouvé par Auerbach et Barschall.

Ceci ramène encore à la question de savoir si la diminution du poids moléculaire du caoutchouc par l'oxygène, en solution, est due à la séparation d'un peu de monomère ou à la fragmentation en molécules de dimensions à peu près égales.

M. RUZICKA. — Je crois que la structure des polystyrols et des polyindènes proposée par M. Staudinger, qui admet des anneaux à grand nombre d'atomes de carbone, n'est pas très vraisemblable en l'état actuel de nos connaissances; elle exigerait en tout cas une démonstration plus précise. Il est à remarquer, notamment, qu'on n'a pas observé jusqu'ici qu'une réaction chimique puisse conduire à la formation d'anneaux à grand nombre d'atomes de carbone, à l'exception de la décomposition à haute température de certains sels métalliques d'acides dicarboniques. On obtient

plutôt des chaînes aliphatiques de poids moléculaire égal ou plusieurs fois supérieur à celui de la substance de départ. M. Staudinger invoque à l'appui de ses formules de structure le caractère saturé des polystyrols et des polyindènes. Mais on peut objecter que les composés à poids moléculaire élevé renferment souvent des doubles liaisons dont le pouvoir réactionnel est relativement faible et qui ne peuvent guère être décelées par hydrogénation catalytique. On pourrait donc admettre que les polystyrols et les polyindènes ont une structure en chaînes ouvertes, avec doubles liaisons terminales.

M. LOWRY. — J'ai lu avec grand plaisir le rapport de M. Staudinger. Comme physico-chimiste, j'admire les procédés d'investigation qu'il a mis en œuvre et je suis d'accord, en principe, avec les conclusions auxquelles il est arrivé. J'ai constaté avec satisfaction que M. Staudinger a admis pour les molécules de cellulose une structure filiforme, car je n'ai jamais pu accepter la théorie d'après laquelle la cellulose serait constituée par des agrégats de petites molécules. Les expériences qui ont conduit à de faibles valeurs du poids moléculaire des acétates de cellulose doivent être, je pense, entachées d'erreurs, probablement parce qu'on a utilisé des solutions trop concentrées. Il serait très désirable que ce point fût élucidé d'une façon définitive.

En ce qui concerne le terme « micelle » (page 106 du Rapport), je crois qu'il a été introduit dans la science des colloïdes par Mc. Bain en 1920 (*Proc. Roy. Soc., (A)*, t. 97, 1920, p. 44-65).

A la page 116, M. Staudinger parle de la difficulté de préparer des produits synthétiques ayant un degré de polymérisation uniforme. Je rappellerai à ce sujet le travail de T. Midgley (*J. Am. Ch. Soc.*, t. 51, 1929, p. 1294), qui a montré que dans le caoutchouc naturel les groupes méthyle sont distribués uniformément le long de la chaîne, tandis que cette distribution est irrégulière dans le caoutchouc synthétique, tel qu'il résulte de la polymérisation des molécules d'isoprène orientées irrégulièrement.

M. STAUDINGER. — Le temps limité dont je dispose ne me permet pas de répondre à toutes les nombreuses et intéressantes questions et suggestions soulevées au cours de la discussion sur la structure

des composés à poids moléculaire élevé. Je dois me limiter aux quelques remarques suivantes :

En ce qui concerne l'intervention de M. Duclaux, je dirai qu'il n'est pas indispensable de s'appuyer sur la formule d'Einstein pour pouvoir déterminer les poids moléculaire à partir des mesures de viscosité. De nombreuses recherches expérimentales ont conduit à la relation

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = KM,$$

et cette relation a été vérifiée non seulement pour de nombreuses séries de polymères homologues, mais aussi pour des composés dont la structure est connue. Elle est valable pour des substances à molécules nettement filiformes, de poids moléculaire moyen de 1000 à 10 000. L'existence des séries de polymères homologues conduit, d'autre part, à admettre que les termes supérieurs, dont les poids moléculaires sont inconnus et ne peuvent être déterminés par les méthodes ordinaires, par les mesures osmotiques par exemple, sont eux aussi constitués par des molécules filiformes. Les poids moléculaires inconnus de ces termes supérieurs peuvent être déterminés en se basant sur la relation précédente, après avoir établi dans chaque série la valeur de la constante K.

Dans mon Rapport, j'ai fait intervenir la formule d'Einstein pour rattacher le problème à des cas connus, en particulier aux expériences de Bancelin. Celles-ci ont montré que le degré de dispersion des suspensoïdes n'influe pas sur la viscosité, tandis que la viscosité des solutions de colloïdes moléculaires varie très sensiblement avec la longueur des molécules filiformes, c'est-à-dire avec le degré de dispersion. Comme la formule d'Einstein a été établie en partant de prémisses tout différentes, on peut, pour éviter toute confusion, faire abstraction de cette formule et considérer la relation indiquée entre la viscosité des solutions et la longueur des molécules filiformes comme une formule empirique, bien vérifiée par l'expérience. Je pense répondre ainsi également à l'objection formulée à ce sujet par M. Perrin.

Les mesures osmotiques et l'ultrafiltration n'ont été que très peu utilisées jusqu'ici dans l'étude de la constitution des colloïdes moléculaires, car il était à prévoir que l'aspect filiforme des molécules doit conduire à de grandes difficultés dans l'application de

ces méthodes. Ainsi, si les longues molécules filiformes doivent traverser les pores d'une membrane, les conditions et la possibilité du passage seront tout différentes suivant que la molécule se présente à la membrane par son extrémité ou par son axe. De plus, le problème de l'ultrafiltration se complique du fait que les pores ne sont pas des tubes rectilignes, mais présentent de nombreuses courbures.

Une précieuse confirmation des vues développées dans mon Rapport au sujet de la structure des colloïdes moléculaires est donnée par l'étude de la double réfraction que présentent pendant l'écoulement les solutions de ces substances (Strömungsdoppelbrechung), phénomène étudié à Freiburg par R. Signer.

Je n'ai pas étudié jusqu'ici les spectres d'absorption des composés à poids moléculaire élevé. Cette méthode d'investigation, suggérée par M. Briner, de même que l'étude de la réfraction, ne pourrait donner des indications que sur le mode des liaisons entre les molécules fondamentales dans la macromolécule. Mais le problème principal, celui de la grosseur des molécules, ne peut être résolu par des mesures de ce genre; celles-ci ne peuvent donc servir à distinguer les divers termes d'une série de polymères homologues.

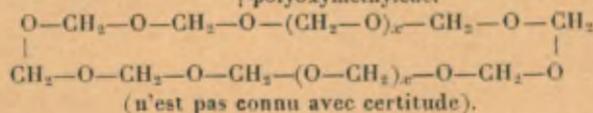
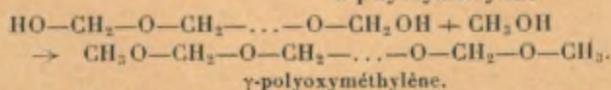
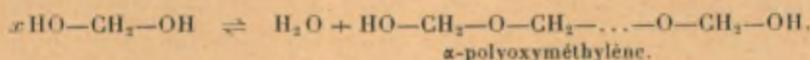
En ce qui concerne la question de visibilité des molécules filiformes, soulevée également par M. Briner, il est vrai que les plus grandes de ces molécules ont 500^µ à 1^µ de longueur. Mais les très faibles dimensions dans les deux autres directions empêchent qu'elles soient visibles au microscope et même à l'ultramicroscope. Dans les agrégats ayant les dimensions d'une gouttelette de latex, il faut admettre que les macromolécules traversent la gouttelette de part en part.

Pour ces remarquables systèmes filiformes de longueur considérable, *je désirerais conserver la notion de molécule*. Je touche ici à une question importante posée par M. Perrin. Ces molécules ont la même structure que les petites molécules des substances organiques ordinaires. Dans les composés homéopolaires, tels que le caoutchouc, dont les molécules contiennent 10 000 à 15 000 atomes, ceux-ci sont reliés par des covalences normales, exactement comme les 13 atomes de la molécule d'isoprène. Au cours des réactions chimiques, les liaisons entre les atomes de carbone peuvent rester inchangées aussi bien dans le cas des substances à poids moléculaire élevé que de celles à faible poids

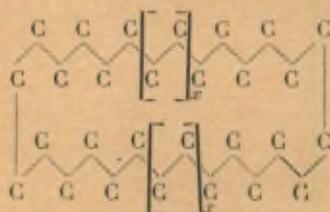
moléculaire. Quand on transforme l'isoprène en pentane ou le dipentane en menthane, l'ossature carbonée reste inchangée. De même, cette ossature n'est pas modifiée lorsqu'on transforme avec beaucoup de précautions le balata en hydrobalata. C'est ainsi que E. O. Leutpold a réussi, dans les laboratoires de l'Université de Freiburg, à transformer le balata, correspondant à l'hydrocarbure $(C_{11}H_{18})_{750}$, en hydrobalata de formule $(C_5H_{10})_{750}$. Ces grosses molécules constituent elles-mêmes les particules colloïdales primaires, tandis que dans le cas des savons ces particules se forment par l'association de petites molécules, et les micelles de ce genre ne se conservent pas au cours des réactions chimiques.

Les substances à poids moléculaire élevé constituent des mélanges de polymères homologues. Elles ne possèdent pas, par conséquent, de point de fusion bien déterminé. C'est pour cette raison que les phases cristallines liquides, mentionnées par Sir William Pope, n'ont pas été observées jusqu'ici dans ce domaine.

Pour ce qui est de la constitution réelle des molécules, je répondrai à MM. Delépine et Perrin qu'elle a été établie avec certitude dans les séries suivantes des dérivés des polyoxyméthylènes. L' α -polyoxyméthylène est un dihydrate de polyoxyméthylène, formé par condensation des molécules du dihydrate de méthylène. Il s'établit un équilibre entre les formes polymères et le monomère, comme cela a été prouvé par M. Delépine dans le cas des solutions de formaldéhyde. En présence d'alcool méthylique, on obtient les éthers correspondants, les γ -polyoxyméthylènes, composés stables ne subissant pas la dégradation. Il n'est pas encore prouvé avec certitude que les polyoxyméthylènes à poids moléculaire élevé existent sous forme d'anneaux à très grand nombre d'atomes de carbone. De tels anneaux pourraient se former au cours de la polymérisation de la formaldéhyde pure :



M. Ruzicka a exprimé des doutes au sujet de l'existence d'anneaux à très grand nombre d'atomes de carbone, car la plupart des réactions chimiques étudiées jusqu'ici ne donnent pas naissance à des anneaux de ce genre. Il croit, d'autre part, que de longues chaînes ouvertes peuvent porter à leurs extrémités des doubles liaisons qui échappent à l'observation. Il n'est pourtant pas exclu que la polymérisation puisse aboutir à des anneaux de poids moléculaire très élevé. Dans le cas de la polymérisation du styrol, par exemple, on peut imaginer que de nombreuses molécules viennent s'associer à une molécule activée, en formant une longue chaîne. Deux chaînes de ce genre, disposées parallèlement, peuvent se saturer mutuellement à leurs extrémités, ce qui aboutit à des chaînes doubles, c'est-à-dire à des anneaux à grand nombre d'atomes de carbone :



Que dans des molécules de ce genre les deux moitiés de l'anneau sont disposées parallèlement, cela est prouvé précisément par les travaux de Ruzicka et Katz.

M. Lowry a soulevé des questions relatives au caoutchouc. La polymérisation de l'isoprène au laboratoire est un processus plus compliqué que celui qui se poursuit dans la nature. C'est pourquoi le caoutchouc synthétique n'est pas identique au produit naturel. Dans le premier, les groupes méthyles occupent des positions dissymétriques, comme cela a été prouvé par T. Midgley et Hopf. De plus, le caoutchouc synthétique est insoluble, ce qui est dû au fait que les molécules filiformes qui le constituent sont reliées entre elles en macromolécules à trois dimensions.

Le caoutchouc en solution peut déjà être sensiblement dégradé par les petites quantités d'oxygène dissous dans le solvant. C'est pourquoi il est indispensable d'éliminer complètement l'oxygène, par distillation du solvant dans un courant d'azote, si l'on veut obtenir des mesures reproductibles de la viscosité. Le calcul

suisant montre qu'il suffit de traces d'oxygène pour modifier très sensiblement la viscosité d'une solution de caoutchouc : pour dédoubler les molécules dans 100^{cm³} d'une solution 0,1 molaire (0,68 pour 100) de caoutchouc de degré de polymérisation 1000, il faut 0^{cm³},22 d'oxygène, et ce dédoublement produit déjà une diminution très marquée de la viscosité. En ce qui concerne l'endroit où s'effectue la rupture de la molécule, je peux répondre à M. Delépine qu'elle a toujours lieu au milieu de la chaîne, de sorte qu'il n'y a pas de séparation de radicaux isolés d'isoprène. Je remarquerai encore que la stabilité du caoutchouc naturel doit résulter de la présence de certains anticatalyseurs qui empêchent l'autoxydation.

En ce qui concerne la vulcanisation du caoutchouc, dont a parlé M. Bruni, il est lié à un processus chimique. Cela est démontré par le fait que l'hydrocaoutchouc ne se laisse pas vulcaniser. La vulcanisation produit d'ailleurs des transformations très compliquées, car il provoque, d'une part, la rupture des molécules filiformes en fragments plus courts, d'autre part l'union de ces fragments en molécules à trois dimensions, ce qui entraîne la disparition de la solubilité.

Je ne partage pas l'opinion de M. Bruni que l'élasticité du caoutchouc puisse s'expliquer par une disposition en spirale des atomes de carbone, conformément aux idées de F. Kirchhoff, auxquelles se sont raliés K. M. Meyer et H. Mark. Cette structure en spirale résulterait, d'après ces auteurs, de la présence de doubles liaisons. Mais on sait que des substances saturées à poids moléculaire élevé peuvent, elles aussi, devenir élastiques dans certaines conditions. C'est le cas, par exemple, des polystyrols et même, à température élevée, de certaines variétés de polyoxyméthylènes. On observe donc l'élasticité chez un grand nombre de substances saturées à poids moléculaire élevé. Elle est certainement liée à la grosseur des molécules, car les substances de même structure mais à petites molécules sont dénuées d'élasticité.

En ce qui concerne le pouvoir adhésif, je répondrai à M. Bruni qu'il doit bien dépendre de la grosseur des molécules, mais avant tout de leur structure (groupes OH). Il est encore difficile aujourd'hui de donner des précisions à ce sujet.

L'instabilité des grosses molécules est une propriété extrême-

ment importante. Elle est particulièrement marquée chez le caoutchouc, ce qui s'explique par la présence de doubles liaisons.

Je remarquerai, pour terminer, que dans les recherches sur les produits à poids moléculaire élevé, chaque substance doit être étudiée pour elle-même, en évitant toute généralisation prématurée, conformément aux vues de M. Armstrong. C'est pourquoi je n'ai pas abordé dans ce Rapport la question des albumines : en l'état actuel des recherches sur ces substances, on ne peut encore rien dire au sujet de leur poids moléculaire.

QUELQUES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES
DES
MOLÉCULES ORGANIQUES

EN RELATION AVEC LEUR CONSTITUTION
ET LEUR CONFIGURATION

PAR M. J. TIMMERMANS

INTRODUCTION.

Depuis que Kopp a jeté les bases de la Stœchiométrie des composés organiques, un très grand nombre de travaux ont été consacrés à l'étude des rapports unissant la structure de cette catégorie de substances à la valeur de leurs constantes physiques. On aboutit de la sorte à établir des relations tout d'abord additives, dont le caractère constitutif apparaît de plus en plus nettement quand grandissent le nombre des substances étudiées et la précision des mesures.

Il y a lieu de faire remarquer cependant que les recherches ont longtemps porté presque exclusivement sur l'examen des états fluides (gaz, liquides, solutions) et qu'on n'a guère énoncé jusqu'ici de règles concernant le comportement des états cristallins : bien que la chose soit évidemment assez probable, on n'a pas la preuve par exemple que le volume moléculaire ⁽¹⁾, la réfraction moléculaire, le pouvoir rotatoire des substances organiques cristallisées obéissent aux mêmes règles stœchiométriques

⁽¹⁾ Dans des travaux récents, M. Biltz et ses collaborateurs (1) ont montré que, pour les composés homologues, le volume moléculaire des cristaux au zéro absolu, présente des caractères d'additivité (comme pour les liquides) et d'alternance (comme les températures de fusion).

que pour les liquides correspondants. Depuis une dizaine d'années, cette situation a changé et c'est à l'examen du problème de nos connaissances sur la stœchiométrie des corps organiques cristallisés, que je compte réserver le présent rapport.

A priori, les vues théoriques qui ont actuellement droit de cité en science, nous font prévoir que l'on doit s'attendre à retrouver dans ce domaine l'influence de la constitution chimique proprement dite; mais qu'à ce facteur doit venir s'en superposer un second, résultant de l'action des agents de symétrie du réseau cristallin.

Ces prévisions peuvent être justifiées par les considérations suivantes :

1° Les fluides purs sont isotropes et les molécules qui les constituent peuvent s'orienter de toutes les manières possibles, l'isotropie résultant précisément de l'absence de directions privilégiées au sein du milieu considéré (je néglige à dessein en ce moment le cas particulier des liquides anisotropes); l'existence du réseau cristallin exige au contraire la répartition et l'orientation des molécules suivant une périodicité régulière, variable avec la direction; on devra donc s'attendre à ce que prennent une grande intensité toutes les particularités qui résultent de la symétrie propre à la molécule; ces particularités, si minimes soient-elles, par leur répétition dans chacune des mailles cristallines, finiront par imposer leur cachet particulier à l'ensemble; on sait, en effet, que les divergences entre constantes physiques des isomères de position benzéniques, par exemple, sont beaucoup plus marquées à l'état cristallin qu'à l'état liquide.

2° L'existence du réseau cristallin, outre son influence sur la répartition et l'orientation des molécules, doit agir également sur la disposition des radicaux et des atomes au sein même de chacune d'entre elles; en effet, le principe de régularité qui caractérise l'état cristallin ne peut être satisfait que si toutes les particularités de structure se retrouvent identiquement dans chacune des mailles du réseau; pour répondre à cette nécessité, la molécule devra donc se plier non seulement aux conditions de symétrie, répondant à sa structure chimique, mais encore à des conditions supplémentaires :

— Soit que la stéréochimie, appliquée à l'étude des fluides

n'ait pas précisé certains détails de structure, parce que toutes les structures concevables étaient considérées comme équivalentes et interchangeables; ces molécules stéréoisomères se transformeraient continuellement l'une dans l'autre, constituant à l'état fluide des variétés tautomériques en équilibre statistique; tel est le cas des molécules où deux atomes de carbone, liés par une liaison simple, sont capables de donner naissance à une infinité de variétés stéréochimiquement différentes, mais chimiquement identiques; cette observation est interprétée par le principe, dû à Van't Hoff, de la libre rotation des atomes autour d'un axe de liaison simple (exemple : le chlorure d'éthylène); mais, en cristalli-



sant, une de ces innombrables structures peut seule subsister à l'exclusion de toutes les autres;

— Ou encore que la symétrie de la molécule soit incompatible avec la symétrie de n'importe quel réseau cristallin : tel est le cas pour les composés bisubstitués symétriques de l'éthane, dont la molécule possède un plan de symétrie transversal; bien qu'un tel élément de symétrie puisse s'intégrer dans un réseau cristallin, la nature a choisi une autre voie; c'est la transformation d'une moitié de la molécule, par un effet de torsion, qui rend cette molécule asymétrique dans les cristaux et nécessite la présence de plusieurs molécules chimiques dans chaque maille pour permettre la constitution du réseau cristallin (Reis [65]).

Parmi les innombrables formes tautomériques qui peuvent coexister dans un fluide, certaines jouissent d'une prépondérance numérique marquée et à l'état cristallin, leur existence exclusive est seule concevable. Tel est l'énoncé du principe auquel on peut donner le nom de principe de la structure privilégiée et qui constitue notamment une restriction au principe de la rotation libre de Van't Hoff; je dois faire remarquer que tout en attribuant au premier un rôle prépondérant dans la stœchiométrie des corps

crystallisés, on ne doit pas exclure absolument son application aux états fluides; le résultat de bien des recherches récentes le montre suffisamment; telles celles de Bøseken sur la structure des complexes organiques de l'acide borique et celles de Debye sur les dipôles. Mais dans le réseau cristallin, la structure privilégiée règne exclusivement, tandis qu'à l'état fluide, elle ne jouit que d'une simple prépondérance numérique, ce qui aura nécessairement pour résultat d'en atténuer considérablement les effets.

Le problème de la stœchiométrie des composés organiques cristallisés est très vaste, mais une grande partie de son domaine est encore virtuellement inexplorée; cela tient, sans doute, au fait que les composés organiques les plus courants et ceux qui par leur structure simple se prêtent particulièrement bien aux recherches stœchiométriques, ne cristallisent qu'à température relativement basse; l'étude de leurs constantes était presque impossible jusqu'à ces dernières années; aujourd'hui que les difficultés techniques sont moins rébarbatives, on peut espérer que l'intérêt théorique qui s'y attache conduira à l'efflorescence rapide de ce domaine nouveau.

Les constantes stœchiométriques de la matière cristalline qui ont fait l'objet de recherches étendues en ce qui concerne les corps organiques, peuvent se grouper sous deux rubriques: la première traite de propriétés se rapportant à l'état cristallin proprement dit et fait usage des méthodes de la cristallographie classique, des röntgenogrammes et des phénomènes de syncristallisation; la seconde étudie le passage de l'état cristallin aux états fluides en examinant les régularités de température de fusion et de solubilité, les chaleurs de fusion et les chaleurs de combustion des corps cristallisés.

GRANDEUR MOLÉCULAIRE DES COMPOSÉS ORGANIQUES A L'ÉTAT CRISTALLIN.

Nos idées à ce sujet ont subi une évolution dont l'histoire, particulièrement curieuse, semble bien aboutir aujourd'hui à des conclusions définitives. On me permettra d'en esquisser ici les grandes lignes, puisque l'étude des rapports entre constantes physiques de divers composés organiques cristallisés n'est logique-

ment possible qu'à la condition de connaître au préalable la grandeur moléculaire de ces substances à l'état solide.

Au début de ces recherches, beaucoup d'auteurs ont soutenu la thèse que la majorité des corps cristallisés étaient fortement polymérisés. Louis Henry [2] a développé cette conception d'une manière particulièrement attachante dans un mémoire de 1879, où il s'est intéressé principalement aux composés minéraux; en comparant le point de fusion des sels relativement fusibles, avec celui des oxydes métalliques souvent réfractaires, il est amené à prédire un degré de complexité beaucoup plus élevé pour les oxydes que pour les chlorures correspondants, par exemple.

Des considérations analogues ont guidé de nombreux autres chercheurs dans la recherche de formules donnant le degré de polymérisation des composés cristallisés; pour n'en citer qu'une, parmi les plus intéressantes, la formule de G.-G. Longinescu [3] conduit à des résultats parfaitement acceptables pour un grand nombre de corps organiques; suivant cette formule :

$$\left(\frac{T}{70 \times D}\right)^z = n,$$

où

T = température absolue de congélation;

D = la densité à l'état solide;

n = nombre d'atomes contenus dans la molécule à l'état cristallin; concorde généralement avec celui déduit de l'étude des états fluides.

Un second stade fut atteint à partir du moment où l'introduction de la notion de solutions solides par Van't Hoff en 1890, permit d'appliquer à la détermination des poids moléculaires des corps solides, la méthode du coefficient de partage de Nernst. Cette extension aux solides, de son champ d'application, est basée sur un postulat, qui a fait l'objet autrefois de discussions quelquefois passionnées, mais dont le bien-fondé ne me semble plus pouvoir être mis en doute aujourd'hui.

En effet, quand on applique la méthode du coefficient de partage d'une substance entre les cristaux mixtes et la vapeur, la solution ou les cristaux mixtes énantiotropes avec lesquels ils sont en équilibre, on n'atteint directement la connaissance de la grandeur

moléculaire que du composant le plus dilué dans les cristaux; ce dernier joue le rôle de corps dissous, par opposition au composant prépondérant du cristal mixte, qui joue celui de solvant; mais si les deux composants du cristal mixte sont des corps isomorphes, il semble bien difficile de ne pas admettre que l'isomorphisme serait inexplicable dans la plupart des cas, si les deux corps isomorphes n'étaient analogues, non seulement par leur formule brute et par leur constitution chimique, mais encore par leur degré d'association moléculaire; par ce détour, la détermination du poids moléculaire du composant le plus dilué entraîne en même temps la connaissance du poids moléculaire du composant prépondérant et par extension celui des deux composants purs à l'état cristallisé.

Les premiers essais de contrôle expérimental de ces vues théoriques, dus notamment à Fock, furent malheureux, à cause du choix du matériel expérimental (cristaux mixtes de sels métalliques isomorphes en équilibre avec leurs solutions aqueuses); cet échec a certainement influencé d'une manière défavorable l'opinion générale des chimistes sur la valeur de la méthode envisagée; mais ces objections ne sont plus soutenables à l'égard des recherches plus récentes au cours desquelles les expériences ont porté sur des composés qui ne sont pas des électrolytes; il s'agit d'ailleurs tantôt de combinaisons minérales dont les solutions ne sont guère dissociées électrolytiquement, telles HgCl_2 , Hg Br_2 et HgI_2 , étudiés par Bruni [4], tantôt de composés organiques proprement dits.

Ces dernières recherches, malheureusement trop peu nombreuses, ont montré par exemple que les naphthols et la naphthaline à l'état cristallisé, possèdent un facteur d'association égal à 2 (Kuster [5]); tandis que le paradibrom- et le paradichlorobenzène sont normaux (Smits [6]); enfin, que la forme cristalline de CBr_4 , stable à la température ordinaire (expériences inédites de Sohler [7]) possède un poids moléculaire double.

Enfin, nous pouvons nous renseigner aussi sur la grandeur moléculaire des corps cristallisés, par l'étude de leurs rayöntgenogrammes. Les premières études ayant porté sur la structure des sels métalliques, constitués à l'état solide par des ions indépendants, on a cru un instant que la méthode rayöntgenographique

nous forcerait à abandonner la notion de molécule en ce qui concerne l'état cristallisé. Mais depuis que les recherches de Sir W. Bragg ont été étendues aux composés organiques, on a pu constater au contraire que, pour cette classe de corps, la molécule conservait son individualité distincte, dans le réseau cristallin.

Ces recherches ont imposé la notion de maille cristalline, constituée par le plus petit élément dont la répétition périodique constitue l'édifice cristallin; la connaissance simultanée des dimensions de cette maille, de la densité du cristal et de la formule chimique brute, permet le calcul du nombre de molécules contenues dans une maille. On montre ainsi que la maille (ou plutôt ce que Weissenberg a appelé « Mikrobaustein ») contient le plus souvent une seule molécule chimique, mais qu'elle peut en contenir davantage, souvent deux, quelquefois même quatre (la métaldéhyde) ou huit (la succinimide); d'après E. Ott [8], les mailles de paraformaldéhyde contiendraient même 32 molécules de formaldéhyde monomère.

Cet ensemble de considérations a fait l'objet d'une mise au point dans le mémoire que C. Weissenberg a consacré : *Zur Molekular Theorie der Kristallen* [9]. Dans ce travail, l'auteur développe d'une façon rigoureuse et systématique la notion de grandeur moléculaire dans ses rapports avec les phénomènes de symétrie du réseau cristallin; dans le paragraphe consacré à la revue de toutes les données acquises à ce moment-là, concernant le poids moléculaire des corps organiques cristallisés, il arrive à cette conclusion que sur 91 substances examinées, 51 ont le poids moléculaire simple et 29 le poids moléculaire double à l'état cristallisé; pour ces dernières des indices d'association préexistaient à l'état liquide ou en solution (composés hydroxylés, amines, amides, racémiques, etc.).

On voit donc que les conclusions actuellement acquises, grâce à l'emploi de trois méthodes d'ordre aussi différent que la considération des constantes physiques, la connaissance du coefficient de partage et l'examen des roentgenogrammes, concordent bien; dans la grande majorité des cas, le poids moléculaire des corps organiques à l'état cristallisé est du même ordre que dans les autres états physiques de la matière. Sans jamais perdre de vue la nécessité de déterminer ce poids moléculaire à l'état cristallin,

dans chaque cas particulier, on peut admettre cependant que la recherche des relations entre la structure chimique et les constantes physiques des corps organiques cristallisés ne sera guère troublée par l'intervention du facteur supplémentaire de complication qu'auraient constitué des anomalies inattendues dans les grandeurs moléculaires.

LES ÉQUILIBRES CRISTAUX-LIQUIDES.

Les propriétés étudiées dans ce chapitre comprennent la température de fusion, c'est-à-dire le point triple $V + L + C$ et la courbe de fusion sous pression élevée, la solubilité dans les solvants inertes, la chaleur moléculaire de fusion et la chaleur moléculaire de combustion des corps cristallisés (celle-ci équivaut en effet à la somme de deux termes : chaleur moléculaire de combustion du liquide + chaleur moléculaire de fusion).

Tout d'abord se pose une question préjudicielle : comme il s'agit du passage de l'état cristallisé à l'état fluide, on peut se demander si la température de fusion, par exemple, dépend davantage des propriétés de l'état cristallin que de celles du fluide. Bien que la première alternative paraisse s'imposer *de plano*, il faut bien discuter l'opinion inverse : en effet, un certain nombre d'auteurs la défendent implicitement en cherchant à mettre en évidence des relations quantitatives entre la température de fusion d'une part, la température d'ébullition et la température critique de vaporisation de l'autre.

Dès 1896, F. W. Clarke [10] a examiné la valeur du rapport $\frac{T_{cr}}{T_f}$ et classé les substances en différents groupes suivant la valeur de ce rapport : 1,66; 2; 2,8; 3,5, Mais, R. Lorenz et W. Herz [12] indiquent une valeur moyenne du rapport $\frac{T_{cr}}{T_f}$ identique pour toutes les substances.

En 1913 [13], j'avais déjà montré que si la température réduite de congélation variait entre 0,4 et 0,6 pour la majorité des corps minéraux, elle variait entre 0,3 et 0,4 pour beaucoup de corps organiques; mais on connaît des cas où la température réduite de corps de même type varie depuis 0,2 (propane, 0,227) jusqu'à 0,6 (acétylène 0,621); on conviendra qu'il ne peut être question dans

ces conditions de considérer, comme des états correspondants, les températures du point triple des différentes substances organiques.

J'entends par là, non pas qu'il n'y a aucune relation entre la température de fusion et la valeur des constantes critiques, par exemple, mais seulement que la théorie des états correspondants sous sa forme classique est ici en défaut : c'est que les influences particulières, dues à la nature cristalline du milieu, masquent souvent complètement les effets de la similitude mécanique des molécules des fluides considérés; dans ces conditions, il est vain de rechercher une valeur moyenne du précédent rapport.

On peut ajouter que la pression du point triple n'obéit pas non plus à la loi des états correspondants et que la chaleur moléculaire de fusion suit mal la règle de Trouton.

Enfin, les recherches de Bridgman [12] ont montré qu'il n'y avait pas de correspondance entre le tracé des courbes de fusion sous haute pression pour différents corps, même quand il s'agit de proches parents au point de vue chimique.

En résumé, il paraît plus logique de considérer la température de fusion de différentes substances comme des températures correspondantes pour l'état cristallin, sans que cela entraîne nécessairement une correspondance de ces mêmes températures à l'état fondu (Broniewski [13]).

INFLUENCE DE LA SYMÉTRIE PROPRE A LA MOLÉCULE CHIMIQUE.

L'étude de la température de fusion des corps organiques au point de vue de l'influence de tel ou tel atome ou radical substituant a été entreprise par Franchimont en 1897 dans un mémoire resté classique [14]; cette étude, suivie d'un grand nombre de publications occasionnelles de divers auteurs, n'a guère conduit à des résultats d'une portée générale, mais seulement à des régularités dont le champ d'application est souvent fort restreint.

Mais il est un domaine où les résultats atteints sont particulièrement intéressants, c'est celui qui montre l'influence considérable du degré de symétrie de la molécule sur le point de fusion : d'une manière générale, les composés les plus symétriques ont la température de fusion la plus élevée.

1° Dans ses mémoires de 1882 et 1885, Carnelley [15] a signalé cette propriété, mais c'est Marckwald (1898) qui en a fourni le plus grand nombre d'exemples [16]; actuellement, on peut les multiplier énormément :

	Température de fusion.
Tétraméthylméthane.....	— 20 ^o }
Pentane <i>n</i>	—131 }
Isopentane.....	—160 }
Chlorure d'éthylène.....	— 35 }
Chlorure d'éthylidène.....	— 96 }
Acide succinique.....	+180 }
Acide monométhylmalonique.....	+129 }

N. B. — En 1876, Markownikoff avait signalé que dans un groupe d'isomères, celui dont le point de fusion est le plus élevé contient la chaîne la plus ramifiée; l'accumulation des groupements CH_3 élèverait la température de fusion :

	Température de fusion.
Alcool butylique tertiaire.....	—20 ^o }
» normal.....	—90 }
Acide triméthylacétique.....	— 2 }
» valérianique normal.....	—34,5 }

Cette règle souffre des exceptions et est quelquefois en contradiction avec la règle de Marckwald; dans ce cas, cette dernière l'emporte toujours. Franchimont en 1897 [14] et Schneider en 1898 [18] ont tenté d'interpréter la régularité de Markownikoff, comme étant due à la grande symétrie de la molécule à chaîne ramifiée, si l'on tient compte, pour apprécier celle-ci, du poids des différents radicaux entourant le carbone central, et non pas de leur nature; ou bien en montrant la possibilité de diviser la molécule à chaîne ramifiée en deux moitiés de poids égaux; ces tentatives n'ont pas abouti à des conclusions solides.

2° Un autre exemple de l'influence de la symétrie sur la température de fusion est fourni par les isomères éthyléniques *cis-trans* et les isomères de position de la série benzénique.

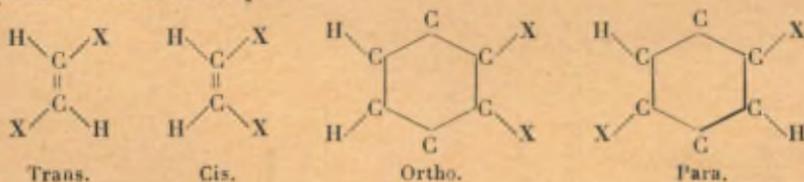
En 1895, Michael [19] a montré que, dans le cas des isomères maléiques-fumariques, les composés trans, plus symétriques, fondent généralement plus haut que les composés cis. M. Chavanne [20] donne les exemples suivants :

	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{X} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{X}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} - \text{C} - \text{X} \\ \\ \text{X}' - \text{C} - \text{H} \end{array}$
X = X' = I.....	-13,8	+72 ^o
X = X' = Br.....	-53	- 6,5
X = Br }	-86,7	-41
X' = Cl }		
X = X' = Cl.....	-80,5	-50

Cette règle est d'accord avec ce que nous savons de l'isomérisie des stilbènes, des acides crotoniques, des acides cinnamiques, etc. On ne cite comme exception que les acides β -méthylcinnamiques (trans : T_f 98^o,5; cis : 131^o,5) et les acides β -dibromocinnamiques (tandis que les acides β -dichlorocinnamiques suivent la règle).

Werner (1904) a montré que la même règle s'appliquait aux isomères cis-trans de la série cyclique [21].

On a souvent signalé la ressemblance de structure qui existe entre les composés maléiques cis et les isomères ortho de la série benzénique d'une part et de l'autre, entre les composés fumariques trans et les dérivés para.



Ces raisons de symétrie expliquent la règle connue dès le début, suivant laquelle les composés para fondent plus haut que leurs isomères ortho et méta; la symétrie décide également de l'ordre des températures de fusion des dérivés benzéniques polysubstitués (voir notamment PASTIAK [22]) et des dérivés du diphenyle, de la naphthaline, du phénanthrène, etc. (SCHULTZ, 1881 [23]). MARCKWALD [16] a signalé quelques exceptions à cette règle : parmi les acides nitrophénylpropioniques, le composé ortho fond le plus haut (140^o), tandis que le composé para fond à 126^o; dans le groupe

des sulfamides aromatiques non substituées, ce sont les composés ortho qui fondent toujours le plus haut, tandis que les homologues alkylés suivent la règle ordinaire.

La symétrie qui influence si nettement la température de fusion des composés que nous venons d'examiner, régit également l'ordre de leurs solubilités dans les dissolvants inertes; toutes choses étant égales, à une température déterminée, les composés qui fondent le plus haut sont toujours les moins solubles dans un dissolvant déterminé (en l'absence de réactions secondaires et de combinaisons additionnelles bien entendu). Cette régularité, énoncée par Carnelley pour les dérivés ortho, méta, para [24], a été vérifiée par Lebrun pour les composés cis-trans [25].

Une exception à cette règle nous est fournie par les acides β -éthylcinnamiques, dont le plus fusible est le moins soluble dans le benzène (Størmer [26]).

Dans tous les exemples que nous venons d'examiner, c'est la symétrie de la molécule elle-même qui joue le rôle prépondérant; on doit donc s'attendre à retrouver cette influence dans l'étude des propriétés du fluide; par exemple, parmi les isomères éthyléniques, les composés cis ont le pouvoir réfringent moléculaire le plus faible et la constante d'ionisation la plus forte, les composés à chaîne ramifiée ont la tension de vapeur plus forte et la température d'ébullition plus basse que les composés normaux, etc. (Chavanne [20]).

INFLUENCE DE L'ALLONGEMENT DES CHAINES HOMOLOGUES; LOI DE CONVERGENCE.

Dès 1919, l'examen critique de la T. F. d'un grand nombre de composés organiques m'a permis d'énoncer la loi générale suivante :

La T. F. des termes supérieurs de beaucoup de séries homologues tend vers une limite commune, égale à $\pm 117^\circ$. En comparant les T. F. dans diverses séries homologues, on constate donc que ces T. F., très divergentes pour les termes dont la chaîne hydrocarbonée est la plus courte, convergent progressivement quand la chaîne hydrocarbonée s'allonge, vers une limite, commune à toutes les séries et égale à 117° . C'est ce que j'ai proposé

d'appeler la loi de convergence des T. F. dans les séries homologues.

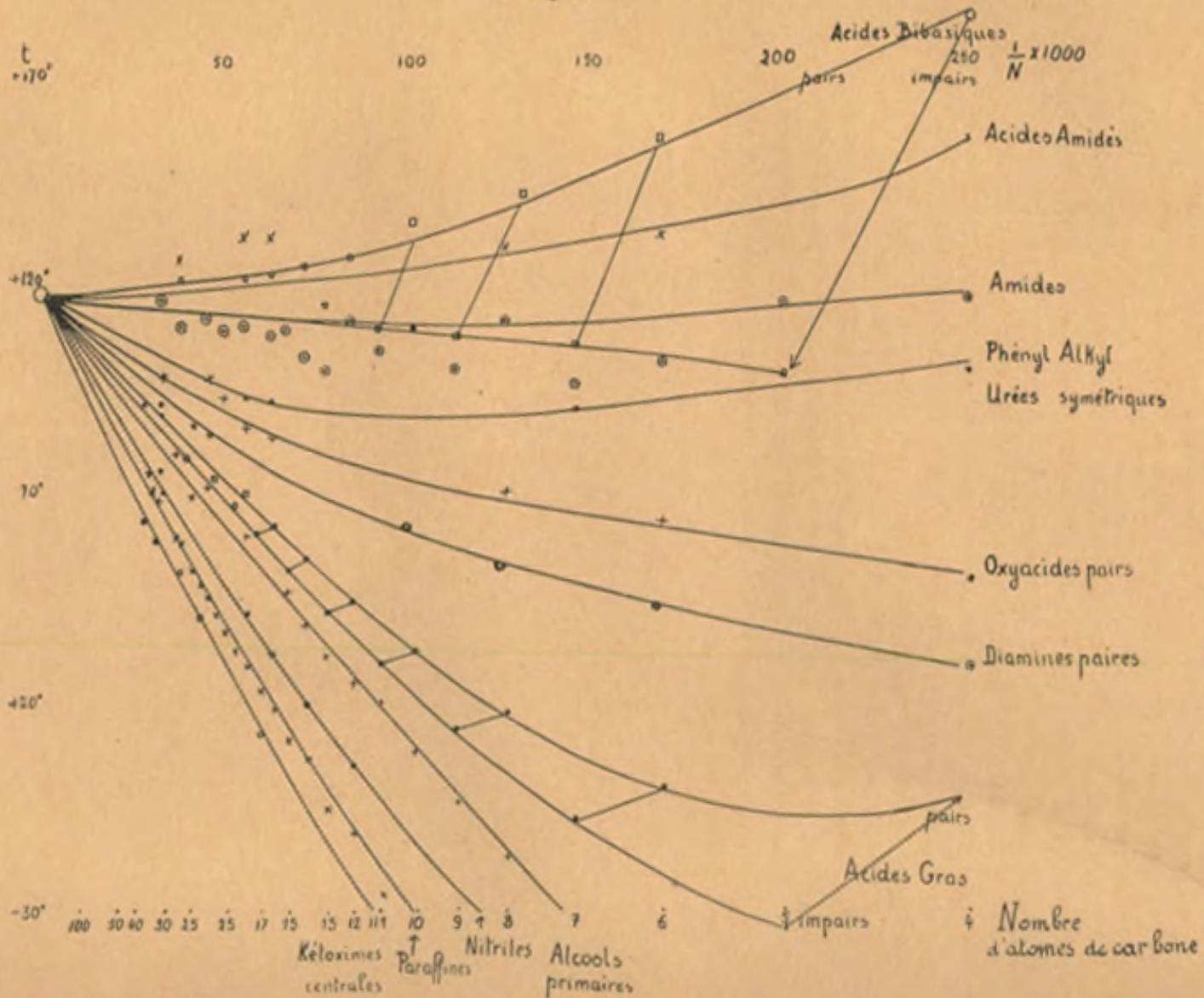
Garner [27] a signalé indépendamment le même fait pour les biacides de la série oxalique et les acides gras, et récemment Verkade [28] a commencé une étude détaillée du même phénomène. Enfin, J. J. van Laar [29] a calculé la valeur de la température de convergence, à partir de données théoriques basées sur l'équation d'état de van der Waals.

La manière la plus simple de mettre cette loi en évidence est de porter sur un diagramme le point de fusion des divers termes d'un grand nombre de séries homologues, en fonction de l'inverse du nombre des atomes de carbone de la chaîne normale. On constate de la sorte que la T. F. des composés à chaîne courte varie dans de très larges proportions, mais que toutes les courbes se rapprochent rapidement les unes des autres quand la chaîne s'allonge : la T. F. des différents composés à quatre atomes de carbone varie entre -135° (butane normal) et $+185^{\circ}$ (acide succinique), soit une différence de 320° ; cette différence n'est plus que de 165° pour les termes en C_{10} (-32° décane et $+133^{\circ}$ acide sébacique), de 83° pour les termes en C_{20} ($+37^{\circ}$ hydrocarbure et $+120^{\circ}$ acide bibasique) et de 53° pour les termes en C_{30} ($+67^{\circ}$ hydrocarbure et $+120^{\circ}$ acide bibasique). Une extrapolation assez courte conduit, sans faire violence aux valeurs numériques observées, à trouver une même origine à toutes les courbes vers 120° .

L'interprétation de ces observations est facile dès que l'on songe à la place de plus en plus effacée que le groupement fonctionnel occupe, quand la chaîne hydrocarbonée s'allonge; dès lors, il n'est pas étonnant que ce soit ce dernier élément, commun à toutes séries homologues envisagées, dont l'action devienne prépondérante et impose un facies identique à toutes les substances possédant une chaîne hydrocarbonée de même longueur.

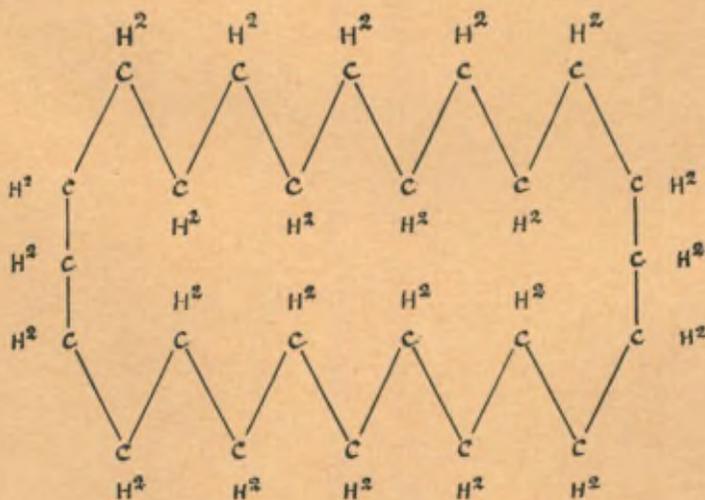
Cependant, il existe un certain nombre de séries qui n'obéissent pas à la loi de convergence; il s'agit notamment des substances contenant à la fois un radical acide et un radical basique, tels les aminoacides, et des substances qui contiennent deux fois la fonction amide ou une fonction analogue comme les dianilides de la série oxalique; dans tous ces cas, il s'agit de substances ne possédant pas un véritable point de fusion, mais plutôt une température de décomposition; leur structure intime est probablement différente

Fig. 1.



de celles des corps à longue chaîne normale du type des paraffines, soit qu'il y ait formation d'une combinaison interne, soit pour toute autre cause.

L'introduction de radicaux alkylés convenables dans le groupement fonctionnel a d'ailleurs pour effet d'abaisser la température de fusion de ces corps anormaux, dont les dérivés obéissent alors à la loi de convergence; ainsi l'acide aminé en C_{24} se décompose vers 250° , le dérivé obtenu en remplaçant l'un des hydrogènes du groupement aminé par CH_3 se décompose encore vers 215° , mais l'ester éthylique de l'acide fond sans décomposition à 73° et se comporte tout à fait normalement; de même, les diamides de la série oxalique se décomposent à haute température au lieu de fondre, tandis que leurs dérivés diméthylés symétriques ont un véritable point de fusion et suivent la loi de convergence; par leur comportement, ces amides doivent être comparées aux sulfonamides aromatiques dont nous avons également signalé l'anomalie du point de fusion à propos des isomères de position dans la série benzénique [24].



Ruzicka [30], dans l'étude des polyméthylènes et des cétones cycliques, a fourni des documents montrant que même ce type de composés suit la loi de convergence, à partir des cycles conte-

nant une vingtaine d'atomes de carbone; il interprète ce résultat intéressant en attribuant à de tels cycles une structure en deux chaînes parallèles semblables aux chaînes aliphatiques, liées entre elles à chaque extrémité par des carbones terminaux fermant le cycle.

La loi de convergence a d'ailleurs une portée plus générale, puisqu'elle se retrouve dans l'étude des liquides, et qu'elle s'étend à d'autres propriétés. Ainsi, H. Kauffmann [31] montre la convergence des densités, pour les composés organiques à longues chaînes vers une valeur d'environ 0,875 à 0° et 0,861 à 20°; Ruzicka vient de retrouver les mêmes valeurs limites pour les composés à grands cycles [30]. Dès 1894, Eykman [31] signale la convergence des coefficients de dilatation des liquides organiques [32]; Darmois [33] l'applique au pouvoir rotatoire spécifique ou moléculaire et à la dispersion rotatoire. Une étude attentive des sources permettrait sans doute d'étendre beaucoup son domaine d'application.

INFLUENCE DE LA STRUCTURE CRISTALLISÉE.

Il nous reste à étudier, à d'autres points de vue, l'influence de l'homologie sur la température de fusion; certaines particularités découvertes dans cette étude ne sont pas explicables par le simple examen de la structure plane des molécules considérées; il a fallu, pour leur trouver une interprétation rationnelle, faire appel à l'étude des finesses de la structure stéréochimique, imposée à la molécule par les exigences de la symétrie du réseau cristallin.

L'examen des roentgenogrammes amène le cristallographe à considérer les composés à longue chaîne comme possédant une structure, non pas linéaire, mais en zigzag : chaque carbone tétraédrique est lié à chacun de ses deux voisins par une liaison simple; celles-ci forment entre elles un angle d'environ 107° et les deux valences restées disponibles pour la fixation des radicaux substituants se trouvent dans un plan à angle droit avec celui formé par les deux premières liaisons; cette conception conduit pour la molécule à une image de telle nature, que les chaînes à nombre pair d'atomes de carbone se terminent par deux atomes de carbone en position trans, tandis qu'avec un nombre impair

d'atomes de carbone, les carbones terminaux sont en position *cis*.

L'usage de la structure ainsi imposée à la molécule par le réseau cristallin est dans un accord parfait avec la conception du carbone tétraédrique; par une intuition vraiment remarquable, dès 1891, Hinrichs [34] avait proposé ce schéma pour interpréter le phénomène d'alternance des points de fusion des termes pairs et impairs des séries homologues; il avait fourni en outre un schéma du mécanisme de la dislocation du réseau cristallin au moment de la fusion. Hinrichs suppose qu'au moment de la fusion, les vibrations d'origine calorifique deviennent assez énergiques pour rompre les mailles réticulaires; la molécule se met à tourner autour de l'axe dont l'énergie de rotation est la plus faible et la fusion se produit; le milieu redevient isotrope par suite de la disparition des entraves mises à l'agitation thermique.

La possibilité d'un tel mécanisme de la fusion n'a pas suffisamment retenu l'attention, me semble-t-il; dès 1919, cependant, j'ai adopté cette manière de voir comme hypothèse de travail; depuis lors, les progrès faits dans l'étude des états cristallins par les méthodes les plus diverses ont amené la grande majorité des spécialistes à l'accepter également.

Cette conception permet d'interpréter les régularités suivantes des points de fusion dans les séries homologues :

1° *Alternance paire-impair*. — Ce phénomène consiste en ce que la température de fusion des divers termes d'une même série homologue ne varie pas d'une manière identique quand on s'élève d'un terme pair au terme impair suivant et de celui-ci au terme pair supérieur; conformément à la nomenclature que j'ai adoptée, l'alternance est normale quand les termes pairs fondent relativement plus haut que les termes impairs voisins; dans le cas contraire, on a l'alternance inverse. Ce phénomène a été signalé pour la première fois par Bayer [35] pour les acides gras et de nouveaux exemples ont été indiqués ensuite par Cohn (1894) [36], Franchimont (1897) [14], Louis Henry (1901) [37], Blanc (1905) [38], Biach (1905) [39], Pauly (1921) [40], etc.

En 1916, Tammann [41] avait proposé une interprétation particulière de l'alternance chez les acides gras en rapport avec le polymorphisme de ces composés; une interprétation de ce genre

ne s'appliquant qu'à un seul groupe de corps est inadmissible depuis que j'ai montré la généralité de l'alternance; celle-ci doit bien être attribuée à une propriété de la chaîne hydrocarbonée elle-même, puisqu'on retrouve cette particularité dans les paraffines. W. Fischer et A. Lemke [42] abandonnent également l'interprétation de Tammann, tout au moins sous sa forme primitive.

Toute une série d'auteurs : Biach (1905) [39], Falk et Nelson (1910) [43], Cuy (1920) [44], Pauly (1921) [40], Beutler (1922) [45], Fairweather (1926) [46], ont proposé d'interpréter le même phénomène à l'aide de considérations sur les « Rest-Valenzen », la répartition des électrons, l'influence de certains groupes terminaux ou d'obstacles stériques; de telles tentatives me paraissent vouées à l'insuccès, parce qu'elles font état de particularités de structure qui devraient influencer les constantes du liquide au même titre que celles du cristal. On conçoit dès lors l'importance d'être fixé sur le point de savoir si l'on retrouve, à l'état fluide, l'alternance qui est si frappante dans l'état cristallin.

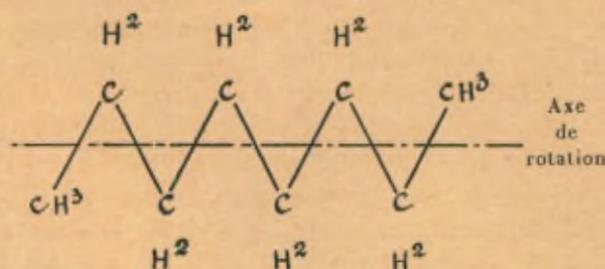
Biach signale l'alternance pour la température d'ébullition, la viscosité, la tension superficielle, la constante de dissociation, la vitesse de réaction, propriétés caractéristiques des fluides, mais son matériel de contrôle est vieilli et peu précis.

Pauly est encore du même avis, mais pour la température d'ébullition et le pouvoir rotatoire seulement; enfin, Verkade (1928) [47], au cours d'une polémique avec Waterman [48], a montré, par un examen critique des données numériques, que l'alternance constitue un privilège de l'état cristallin; tel est également l'avis de Biltz (p. 38).

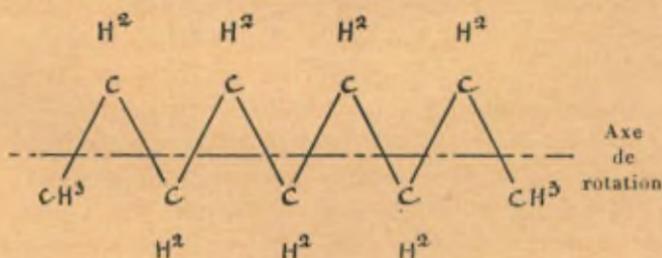
L'interprétation du phénomène ne peut donc être fournie que par une théorie applicable à des corps de toute fonction chimique, mais applicable uniquement à l'état cristallin : les vues de Hinrichs répondent seules à ces deux conditions à la fois; dans la suite, nous montrerons qu'elles suffisent à interpréter les détails d'un grand nombre d'autres observations.

2^o *Mécanisme de l'alternance.* — D'après l'hypothèse de Hinrichs la molécule d'un corps à longue chaîne, étudiée à l'état cristallin, présente l'aspect d'un long prisme dont l'axe principal passe entre tous les atomes de carbone de la chaîne.

Pour les paraffines, si le nombre d'atomes de carbone de la chaîne est pair, la molécule est parfaitement symétrique et son axe de rotation passe à égale distance de tous les atomes de carbone; mais



si leur nombre est impair, l'addition unilatérale d'un groupe CH_3 déplace l'axe de rotation vers les atomes de numéro impair; or, la mécanique nous enseigne que le moment d'inertie d'un système symétrique est maximum; au contraire, pour une molécule



asymétrique, telle que la chaîne à nombre impair d'atomes de carbone, le moment d'inertie doit être relativement faible; il sera atteint à une température relativement basse et les composés à nombre impair d'atomes de carbone fondront donc à une température inférieure à celle des composés pairs voisins.

3^o *Alternance normale et alternance inverse.* — A côté des séries où les termes pairs fondent le plus haut, il en est d'autres où c'est l'inverse ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Au sujet des différents modes de numérotage des termes dans les séries, suivant Timmermans (par le nombre de carbones, dans la chaîne

Le premier exemple connu est celui des acides maloniques mono-substitués, cité par Cohn (1894) [36]; puis viennent les acides cétoniques 2 de Franchimont (1897) [14] et les chlorhydrates d'amines primaires de la série grasse de Schneider (1897) [11]; j'en ai signalé une série d'autres et l'on en découvre de temps en temps de nouveaux (exemple : les orthobromparatoluidides de Robertson) (1919) [31].

Simon a montré que l'alternance inverse est souvent liée à la présence de certains radicaux : halogènes, — S —, — CN, — CO — notamment; ainsi les mercaptans et les sulfures symétriques présentent l'alternance inverse par opposition aux alcools et éther-oxydes correspondants; les dérivés monohalogénés d'alkyles sont inverses par opposition aux hydrocarbures; les chlorures d'acides gras sont inverses par opposition aux acides gras typiquement normaux; les anhydrides d'acides gras sont inverses alors que les éthers-oxydes correspondants sont normaux; les nitriles et les aldéhydes sont également inverses, etc.

J'avais montré antérieurement que, dans le cas d'une bisubstitution symétrique, l'alternance est toujours normale, même si les substituants sont les halogènes, le soufre, le cyanogène, etc. La grande symétrie des composés bisubstitués explique que l'alternance normale y soit une règle générale.

Dans les composés à longue chaîne où le cycle hydrocarboné se ferme sur lui-même, les termes pairs ont leurs atomes de carbone terminaux disposés naturellement en face l'un de l'autre dans l'espace; au contraire, la liaison entre carbones terminaux d'une chaîne de type impair nécessite une certaine torsion de celle-ci sur elle-même; de là encore une fois une stabilité plus grande du réseau, lors de la fusion des termes pairs, et la prédominance de l'alternance normale observée dans ce groupe de corps (exemple : les polyméthylènes, les cétones, les dicétones cycliques de Ruzicka, [30]).

normale) et Verkade [49] (par le numéro d'ordre dans la série) et la différence entre l'alternance normale et inverse de Timmermans et les types cis et trans de Nekrassow [50] : v. J. Timmermans, 12^e Mémoire; remarquons que Verkade dans une réplique à ma critique a changé de nouveau son mode de numérotation des termes de manière à éviter certains inconvénients que j'ai signalés au sujet de sa manière de faire antérieure.

N. B. — Les anhydrides des acides bibasiques présentent l'alternance inverse si l'on ne compte que les atomes de carbone du cycle; mais si l'on tient compte de l'atome d'oxygène qui ferme le cycle, ce qui paraît légitime puisque le rôle de cet élément est le même que celui d'un groupement —CH₂—, l'alternance redevient normale.

N.	Polyméthylènes (C _n H _{2n}) _n .	Anhydrides d'acides bibasiques.
		(CH ₂) _n < CO \ O.
3.....	—126	+56
4.....	?	98
5.....	— 93	55
6.....	+ 6	63
7.....	— 12	55
8.....	+ 12	74

Les données expérimentales permettent d'étendre l'étude de l'alternance à des substances possédant deux chaînes hydrocarbonées, liées par un groupement central caractéristique; exemple : les amines secondaires, les éthers oxydes, les sulfures d'alkyles, etc.

Pour les corps de ce type, on constate une alternance typique à condition de choisir comme homologues les substances où les deux chaînes latérales sont de même longueur et croissent parallèlement; exemple : les éthers-oxydes.

	Température de fusion.
O(CH ₂) ²	—138,5 ^o
O(C ₂ H ₅) ²	—116,2
O(C ₃ H ₇) ²	—122
O(C ₄ H ₉) ²	— 98
O(C ₈ H ₁₇) ²	— 69

Le chaînon central peut d'ailleurs être lui-même un groupement contenant du carbone; exemple : les amides grasses, dérivées de l'acétamide, par bisubstitution symétrique sur le carbone.

	Température de fusion.
CONH ₂ .CH ₃	83 ^o
CONH ₂ .CH(CH ₂) ²	129
CONH ₂ .CH(C ₂ H ₅) ²	105
CONH ₂ .CH(C ₃ H ₇) ²	124

Cet exemple montre aussi que l'alternance inverse est fréquente; autre exemple : les anhydrides d'acides gras normaux $O(C_nH_{2n-1}O)_2$

Anhydride acétique.....	-73
» propionique.....	-45,5
» butyrique.....	-75
» valérianique.....	-56
» caproïque.....	-40
» heptoiqe.....	?
» caprylique.....	- 1
» pèlargonique.....	+16

Interprétation de l'alternance inverse; hypothèse de Nekrassoff. — D'après Nekrassoff [50], des groupes fonctionnels identiques tendraient à se repousser, ce qui favoriserait la structure trans des chaînes bisubstituées symétriques, comme je l'ai expliqué plus haut. Au contraire, certains groupes terminaux différents jouiraient l'un pour l'autre d'une affinité spécifique, qui rendrait les termes impairs, où ces groupes sont relativement contigus, plus stables que les termes pairs correspondants, où ces groupes sont éloignés; de là une stabilité anormalement élevée du réseau pour les termes impairs, ce qui fournit une interprétation admissible de l'alternance inverse.

La même hypothèse donnerait la clef d'un phénomène qui a échappé à Nekrassoff, c'est celui du passage que j'ai observé dans diverses séries (les nitriles, par exemple), de l'alternance inverse du début, à une alternance normale pour les termes supérieurs; les termes impairs auraient au début une stabilité supérieure à celle des termes pairs, par suite de l'affinité mutuelle des radicaux terminaux, comme nous l'avons expliqué plus haut; mais quand la chaîne est suffisamment longue, l'effet de cette affinité doit devenir peu sensible et dès lors le phénomène ordinaire de l'alternance normale reprendrait le dessus.

Si l'hypothèse de Nekrassoff est exacte, en s'élevant dans une série, on doit toujours tendre vers l'alternance normale, mais le passage de l'alternance normale à l'alternance inverse ne sera pas possible; ceci paraît bien être le cas; des recherches en cours ont pour but de préciser le terme de chacune des principales séries où s'observe le passage de l'alternance normale à l'alternance inverse.

Un autre phénomène qui se rattache peut-être au précédent est le passage d'un type d'alternance à l'autre, non plus dans une même série, mais en comparant des séries de constitution analogue, comme l'a fait Lievens [71] à propos des esters des acides gras. Les esters ayant la fonction acide constante (esters dérivés de l'acide formique, acétique, propionique, etc.) tendent à passer de l'alternance normale pour les termes inférieurs (formique et acétique) à l'alternance inverse pour les termes supérieurs (valérianique, caprylique, laurique, etc.); de même les séries ayant la fonction alcool constante (esters composés de l'alcool méthylique, éthylique etc.) tendent à passer de l'alternance inverse, pour les termes inférieurs (éthylique et propylique) à l'alternance normale pour les termes supérieurs (butylique et amylique).

N. B. — Sur des cas d'alternance de périodicité quadruple, voir pour les éthers de l'acide acyl-malique, Pauly [40], et pour les méthylcétones de la série grasse, Simon [71].

AUTRES PARTICULARITÉS DUES A LA SYMÉTRIE CRISTALLINE.

Minimum de la température de fusion. — On sait depuis longtemps que l'intercalation d'un premier groupe — CH_2 — dans une molécule organique abaisse souvent la T. F. (benzène-toluène par exemple); la T. F. se relevant à partir de l'un des termes suivants, il doit exister un minimum de T. F. pour un terme donné. Ce phénomène est très général, mais le minimum se présente pour des termes d'ordre fort variés, depuis ceux où, comme pour les esters acétiques et les amides des acides gras, le terme qui fond le plus bas est le premier; jusqu'à la série des 2.4.6-tribromanilides et les termes pairs des diamides du type oxalique, où le point de fusion baisse régulièrement d'un terme à l'autre, le minimum paraissant être rejeté à l'infini, pour se confondre avec la température de convergence.

Dans les cas d'alternance normale, où les termes impairs fondent relativement bas, on doit s'attendre à observer la T. F. minimum pour un terme impair, et *vice versa* dans le cas d'alternance inverse; c'est ce que vérifie le tableau suivant, où le nombre d'atomes de carbone de la molécule du terme à T. F. minimum

est indiqué entre parenthèses, derrière le nom de chaque fonction considérée.

<i>Alternance normale.</i>		<i>Alternance inverse.</i>	
Minimum en C ₁ , C ₃ , C ₅ , C ₇ ou C ₉ .		Minimum en C ₂ , C ₄ , C ₆ , C ₈ ou C ₁₀ .	
Éthers acétiques.....	(1)	Éthers capryliques.....	(10)
<i>o</i> -Toluidides.....	(7)	<i>p</i> -Toluidides.....	(8)
Amines primaires.....	(3)		
Cétones 2.....	(3)	Cétones 7.....	(8)
Paraffines.....	(3)	Chlorures d'alkyles.....	(2)
Acides gras.....	(5)	Acides cétoniques extrêmes.	(4)

Il y a déjà longtemps, j'ai proposé l'interprétation de ces faits en développant la théorie de Hinrichs. Si l'on admet que le processus de la fusion résulte d'une rotation des molécules autour de leur grand axe, on conçoit que pour les premiers termes de chaque série, le groupement fonctionnel caractéristique l'emporte par sa masse et que le grand axe de rotation de la molécule passe par ce radical; le début de chaîne hydrocarbonée agit alors comme un groupe latéral dont l'allongement facilitera de plus en plus la rotation de la molécule sur elle-même, et par suite la fusion du cristal; il en résulte que, au début des séries homologues, la température de fusion baissera jusqu'à un minimum, pour se relever ensuite, à partir du moment où l'axe de rotation de la molécule cesse de passer par la radicale caractéristique, pour se confondre avec l'axe de la chaîne hydrocarbonée : cette manière d'interpréter les faits laisse prévoir que le minimum de la température de fusion sera d'autant plus élevé dans la série, que le groupe fonctionnel caractéristique est plus lourd; ainsi pour les esters formiques, le minimum se trouve au terme en C₁, tandis que pour les esters capryliques, il n'est pas encore atteint au terme en C₁₀.

Solubilités et chaleurs de fusion. — Ici, comme précédemment, les régularités de points de fusion ont leur parallèle pour d'autres propriétés. La solubilité des divers composés homologues dans les solvants inertes est antithétique aux variations de leur température de fusion. En 1877, Bayer [35] avait déjà suggéré une telle étude, que Louis Henry [37] a réalisée en 1885 en ce qui concerne la solubilité des biacides dans l'eau; depuis lors les

exemples de ce genre sont devenus nombreux (*voir* notamment les travaux récents de Verkade (1930) [28]).

Au cours des cinq dernières années, Garner [27] en Angleterre d'une part, Verkade [28] en Hollande de l'autre, enfin Parks [52] aux États-Unis, ont entrepris, pour un certain nombre de séries homologues, une étude systématique de la chaleur de fusion et de la chaleur de combustion des composés cristallisés. Ils ont montré de nouveau l'existence d'une alternance très nette de ces propriétés dans la série des acides gras et de leurs esters; Garner a signalé aussi l'alternance du changement de volume subi par les acides gras au moment de leur fusion.

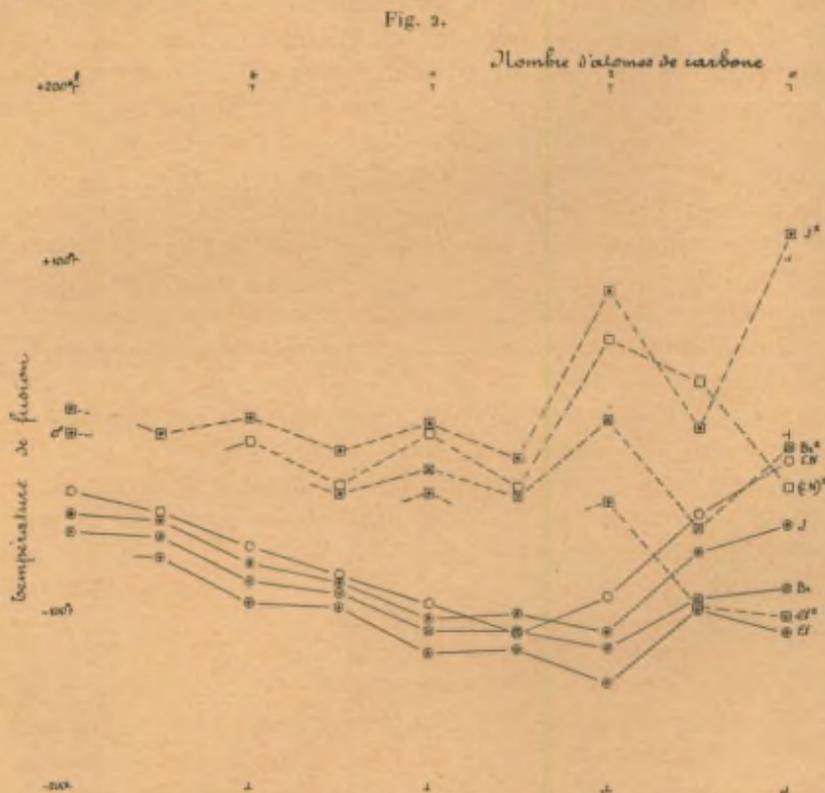
RÉSUMÉ.

L'ensemble des considérations précédentes montre que la température de fusion étant une constante d'allure essentiellement constitutive, il n'est pas facile de découvrir un mode de calcul précis de sa valeur. Cependant, les observations sont suffisamment nombreuses aujourd'hui pour permettre dans bien des cas de fixer des limites très étroites entre lesquelles doit venir se placer un point de fusion inconnu, tout au moins quand il s'agit de corps à longue chaîne.

L'interprétation théorique des faits nous fournit une image à la fois très souple et déjà remarquablement précise, de l'allure des variations du point de fusion dans les séries homologues; on peut en fixer comme suit les traits généraux :

1^o Le terme initial de chaque série homologue possède une température de fusion qui dépend à la fois de la présence de tel ou tel atome ou radical (les composés chlorés organiques sont généralement plus fusibles que les bromés et iodés correspondants); de la symétrie de la molécule (le benzène, le cyclohexane, le tétrachlorure de carbone, le paraxylène, le tétraméthylméthane, etc., ont un point de fusion très élevé à cause de leur symétrie), et peut-être du degré d'association moléculaire (les composés hydroxylés et aminés ont tous un point de fusion relativement très élevé; cependant, les nitriles ne sont pas dans le même cas).

2° L'accroissement de la chaîne hydrocarbonée abaisse généralement le point de fusion jusqu'à ce que soit atteinte la branche ascendante de la courbe des points de fusion dans les séries homologues de même type ⁽¹⁾; il peut résulter de là des allures assez



différentes à première vue pour les points de fusion des premiers termes de séries homologues proches par leur structure; exemple : les chlorures, bromures, iodures et cyanures d'alkyle, les biacides et leurs esters, etc.

(1) Les dinitriles de la série oxalique (voir fig. 3) présentent une particularité exceptionnelle : la température de fusion s'élève à partir du premier terme de la série, passe par un maximum pour le terme, en C₁, pour redescendre ensuite vers un minimum en C₅ et se relever enfin vers la température de convergence; les amides de la série acétique se comportent d'une manière analogue; cette particularité n'a pas reçu d'interprétation jusqu'ici.

3^o Alors que l'allure des têtes de série est fort différente par suite de l'action combinée des phénomènes d'alternance et de l'existence du minimum, toutes ces anomalies s'estompent, dès que l'on se trouve sur la branche montante de la courbe et l'on observe un beau parallélisme entre les diverses séries.

L'image que l'on se fait ainsi de la structure des composés à longue chaîne, sous la forme cristalline, avec son alternance typique n'est pas inconciliable avec les structures en hélice, avec périodicité en C_5 , C_{10} et C_{15} , signalées par quelques auteurs : Frankland (1899) [53] et ensuite Pickard et Kenyon (1927) [54] pour le pouvoir rotatoire, plus tard, Lee et van Rysselberghe pour d'autres propriétés [55]. Sans vouloir se prononcer définitivement sur la réalité de telles anomalies, il y a lieu de remarquer que les observations dont ces auteurs font état sont généralement empruntées à l'étude de l'état liquide; il se pourrait que, dans cet état, la substance contienne un pourcentage appréciable de molécules à structure hélicoïdale, sans que cette constatation infirme nos conclusions antérieures concernant l'état cristallin.

Il nous reste à passer rapidement en revue les résultats obtenus dans la stœchiométrie des composés organiques étudiés à l'état cristallin proprement dit.

CRISTALLOGRAPHIE DES CORPS ORGANIQUES.

L'accumulation des données cristallographiques a fini par permettre à Groth [56] la découverte d'un certain nombre de relations morphotropiques entre les paramètres cristallins de telle ou telle substance et sa constitution chimique. Mais ces rapprochements paraissent encore bien trop peu nombreux pour fournir les éléments d'une discussion d'ordre général. Les seuls chapitres qui me semblent mériter un examen approfondi sont ceux qui traitent du polymorphisme, des états mésomorphes et de l'isogonisme; ces données combinées aux résultats obtenus dans l'étude des réntgenogrammes et de la syncristallisation fournissent une image intéressante de la structure intime des cristaux.

1^o *Polymorphisme.* — L'origine du polymorphisme a fait l'objet de bien des discussions. Groth [56] signale la fréquence des cas

de polymorphisme pour les composés organiques appartenant à certains groupes chimiquement définis (dérivés de l'urée, du camphre, du nitrobenzène, par exemple), et sa rareté pour d'autres (hydrocarbures benzéniques et paraffines). On sait aujourd'hui qu'il n'est pas possible de l'attribuer uniquement à une variation du degré de l'association moléculaire : pour ne citer que les exemples les mieux étudiés, les deux formes de l'iodure mercurique, rouge et jaune, ont le même poids moléculaire (Bruni) [4], et il en est de même des deux formes du tétrabromure de carbone (Rothmund) [7].

Dans ces conditions, on ne peut interpréter le polymorphisme que par une disposition un peu différente des atomes dans le réseau cristallin; il est d'ailleurs établi que la transformation d'une forme polymorphique en une autre, même quand elle donne lieu à un changement de système cristallin, ne correspond qu'à de très faibles variations dans la valeur des paramètres cristallins et par conséquent dans la disposition des atomes au sein de la molécule : c'est là un phénomène bien connu de mimétisme qui donne aux cristaux appartenant à des systèmes dont le degré de symétrie est peu élevé l'apparence de cristaux plus symétriques.

La position des atomes dans le réseau cristallin ne diffère donc que légèrement de l'une à l'autre des formes polymorphes d'une même substance, et ces structures variées de la molécule caractérisent chacune une forme polymorphe déterminée; on est conduit ainsi à considérer les formes polymorphes comme de véritables isomères de structure dans l'espace, dont le domaine d'existence indépendante est limité à l'état cristallin.

D'autre part, on connaît des isomères stables, isolables à l'état liquide, dont la différence n'est aussi que d'ordre stéréochimique; dans ces conditions, l'opposition entre le polymorphisme et l'isomérisation perdrait de sa rigueur et se réduirait à une question de vitesse plus ou moins grande des transformations mutuelles entre structures différentes d'une même molécule : à des transformations lentes, correspondraient des formes isomères, isolables à l'état fluide, tandis que des transformations quasi instantanées ne donneraient naissance qu'au polymorphisme.

N. B. — La limite de l'isomérisation et du polymorphisme devient

quelquefois bien difficile à tracer. Ce qui le montre bien, c'est l'étude des conditions expérimentales d'apparition de telle ou telle forme polymorphe pour certains groupes de substances telles que les chalcones, si bien étudiées par Weygand [57] et par Dufraisse et Gillet [58]; dans ce groupe de substances on peut établir une correspondance entre formes polymorphes des différents termes d'une même série homologue ou isomorphe, en déterminant quelle forme cristalline apparaît pour une substance déterminée quand on l'ensemence à l'aide de cristaux d'une substance parente; on constitue de la sorte des familles de formes polymorphes correspondantes, appartenant à des substances différentes; ceci s'explique de la manière la plus simple si l'on admet que le germe provoquant l'apparition de telle forme polymorphe déterminée dans une autre substance doit posséder, en commun avec celle-ci, un groupement dont la structure stéréochimique est la caractéristique déterminante.

2^o *États mésomorphes.* — D'après ce que nous venons de voir, les formes polymorphes de l'état cristallin sont caractérisées par des structures stéréochimiques différentes, correspondant à une orientation de la molécule dans l'espace suivant trois directions; dans les états mésomorphes, cette orientation n'existe que pour une ou deux directions; ceci ne s'observe généralement que pour des molécules dont le grand axe est beaucoup plus long que la section transversale. On ne doit donc s'attendre à rencontrer des cristaux liquides que parmi les substances répondant à une telle configuration, ce qui est bien d'accord avec les observations de Bose [59] et de Vorländer [60]. Ce dernier a même montré en 1927 que, par l'étendue du domaine d'existence de ces états, les différents termes des séries homologues présentent nettement des particularités d'alternance paire-impair.

3^o *Isogonisme.* — Ici les données expérimentales sont moins nombreuses, mais les rapprochements que suggère l'étude d'autres propriétés sont souvent confirmés par l'examen de la forme cristalline. Ainsi, l'allongement de la chaîne hydrocarbonée ne changerait qu'une seule dimension de la maille cristalline, ce qui est bien d'accord avec l'image que nous nous sommes faite

de la structure intime des composés à longue chaîne (exemple de morphotropie).

D'autre part, le tétraiodure d'acétylène, par exemple, est isomorphe avec le biodure d'acétylène trans (Groth); de même le dibenzyle, l'azobenzène et le stilbène sont isomorphes, tandis que l'isostilbène est différent (Bruni) [61]; Caspari [62], au cours d'une étude cristallographique des biacides qui sont tous monocliniques à partir du terme en C_4 , a montré que des particularités d'alternance se retrouvaient dans la constante de la maille cristalline; enfin d'après Petterson [63], dans la série des acides gras phénylés, le terme en C_5 est anormal à la fois par sa T. F. trop élevée et sa forme cristalline monoclinique, alors que les autres termes de cette série sont rhombiques.

ÉTUDE DES RÖNTGENOGRAMMES.

Les röntgenogrammes nous renseignent d'une manière plus précise sur la structure intime des molécules chimiques enfermées dans le réseau cristallin; cette étude est malheureusement compliquée par le fait que l'élément fondamental du réseau, la maille cristalline, ne correspond pas toujours à une seule molécule chimique; il arrive en effet souvent que la coexistence de plusieurs molécules d'orientation différentes soit nécessaire pour constituer la maille; il ne résulte d'ailleurs de leur réunion aucun lien particulier d'attraction physico-chimique, correspondant à une association moléculaire; ce qui le montre bien, c'est qu'on peut, dans certains cas, grouper les molécules de différentes façons pour obtenir le même réseau; une molécule *a* peut faire partie de la même maille, tantôt qu'une molécule *b*, tantôt qu'une molécule *c*, alors qu'il s'agit toujours du même réseau et que les convenances du cristallographe décident seules du type de la maille choisie.

1° *Composés cis et trans.* — Malgré cette complication relative, Weissenberg a pu tracer d'une façon précise et complète les cadres dans lesquels se meuvent les relations de la structure chimique et de la symétrie cristalline [65]. Reis et Schneider [64], en appliquant ces principes aux composés contenant deux atomes de

carbone, ont obtenu des résultats très intéressants. Ils montrent que pour les composés éthyléniques, les résultats ainsi obtenus sont en bon accord avec les conceptions des stéréochimistes : dans le cristal, l'acide fumarique a une structure trans et l'acide maléique une structure cis déformée. C'est d'ailleurs là une curieuse observation générale; on remarque bien la réalisation d'édifices cristallins formés de molécules du type trans, mais il n'en est pas de même avec les molécules du type cis; ces dernières subissent toujours une déformation, différente pour chaque moitié de la molécule; si bien que tout en conservant son allure générale, celle-ci perd son plan de symétrie transversal.

N. B. — Weissenberg attribue l'abaissement relatif de la T. F. de beaucoup de composés en C_6 au fait que la symétrie d'ordre 5 est incompatible avec l'état cristallin (voir p. 33).

2° *Composés à longue chaîne.* — Le parallélisme qui existe entre la structure chimique et les constantes cristallographiques est particulièrement mis en évidence dans l'étude des *röntgenogrammes* des composés à longue chaîne.

D'après les recherches de Sir W. Bragg et de ses élèves, ainsi que de leurs émules français et allemands, à l'état cristallin, les molécules de telles substances sont disposées de manière que leurs chaînes hydrocarbonées soient arrangées régulièrement en zigzag. Les dimensions transversales de la chaîne ne varient guère d'un terme à l'autre d'une même série homologue, ni même d'une série à l'autre.

On a découvert aussi, dans les *röntgenogrammes*, des séries homologues où le phénomène d'alternance est très marqué, puisque tous les termes pairs font partie d'un groupe et tous les termes impairs d'un autre groupe, caractérisés chacun par une constante différente [66-67]; c'est ce qu'on observe chez les oxyacides, les acides gras et leurs sels de lithium; dans ce dernier cas, les termes pairs cristallisent dans le système hexagonal, les impairs dans le système tétragonal; le terme en C_{12} (laurate de lithium) présente en outre cette particularité d'être anormal à la fois par son radiogramme et sa température de congélation et de cristalliser dans le système tétragonal. (Herzog); d'après

Beutler [45], le nonylate de sodium présente une anomalie du même type.

On retrouve encore dans les röntgenogrammes, les anomalies constatées pour les points de fusion des premiers termes de séries; ainsi, d'après Herzog et Gibbs, les acides formique et acétique diffèrent complètement à ce point de vue de leurs homologues en C_{10} et au delà; d'après Becker, les acides oxalique, malonique, succinique, présentent des anomalies analogues; enfin, il en est aussi de même pour les sels de lithium des trois premiers termes de ces deux séries.

En terminant cette courte revue des röntgenogrammes, il faut faire remarquer encore que l'étude de leurs rapports avec la structure chimique est souvent compliquée par le fait que les molécules de certains corps à longue chaîne se placent bout à bout, en rapprochant les groupements fonctionnels de manière à doubler la longueur de la chaîne (Muller, Trillat) et que la fréquence du polymorphisme est une autre source d'irrégularités apparentes.

PHÉNOMÈNES DE SYNCRISTALLISATION.

Les applications de l'étude de la syncristallisation aux problèmes de structure chimique sont basées sur cette observation que les composés de structures analogues tendent à fournir des cristaux mixtes, tandis que les composés de structure antagoniste tendent à former des combinaisons additionnelles.

1° *Formation de cristaux mixtes entre les isomères de même structure.* — Bruni [68] le premier a constaté qu'en mettant en présence des composés organiques saturés et leurs analogues éthyléniques, la formation de solutions solides était favorisée dans le cas des composés éthyléniques trans; il en déduit logiquement que les composés saturés ont une structure trans à l'état cristallisé; grâce à ses observations et à celles de ses continuateurs, on sait que la règle de Bruni se vérifie dans le groupe des bihalogénures d'éthylène et d'acétylène (bichlorure d'éthylène et bichloracétylène cis et trans), avec les biacides saturés et non saturés (acide succinique + acides fumarique et maléique) et leurs dérivés (sels, esters, amides), avec les acides gras saturés et non saturés

(acide butyrique + acides crotonique et isocrotonique), enfin avec les composés aromatiques correspondants (dibenzyle + stilbène et isostilbène, acides β -phénylpropionique + acides cinnamique et isocinnamique).

On peut étendre ces relations aux composés acétyléniques et aux composés isomorphes avec les composés saturés précédents; on arrive de la sorte à conclure à une structure trans (à l'état cristallin bien entendu), pour tous les composés acétyléniques et pour un grand nombre de composés saturés tels que le dibromure d'éthylène, les acides butyrique et stéarique, l'acide succinique et ses dérivés, le dibenzyle, l'azobenzène, la phénylhydrazine, l'hydrazobenzène et de nombreux autres corps étudiés par Pascal [69].

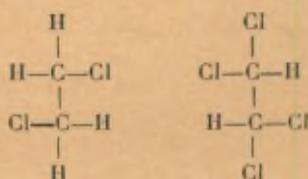
2° *Combinaisons additionnelles entre les stéréoisomères de structure opposée.* — Les observations de Price et Brasier [70] peuvent être interprétées de cette manière : d'après ces auteurs, le chlorure dichloro-diéthylène-diamine-cobaltique trans fournirait une combinaison additionnelle avec les acides maléique, malonique et glutarique; ceux-ci auraient une structure cis; ils n'en fourniraient pas avec l'acide fumarique et les biacides en C_2 , C_4 et C_6 , parce que ceux-là auraient une structure trans; ces conclusions sont bien d'accord avec celles que nous avons tirées plus haut de l'étude des points de congélation de ces biacides.

Récemment, j'ai découvert une nouvelle catégorie de complexes dont l'origine peut être recherchée dans la même direction, me semble-t-il (recherches inédites). En général, on obtient une solution idéale en mélangeant les dérivés d'un même hydrocarbure, mono- et poly-substitué par un même radical; ainsi, le chlorobenzène fournit des solutions idéales avec des dérivés bichlorés correspondants, $C Cl_4$ avec $Cl_2 CH$ et $CH_2 Cl_2$, etc; j'ai pu vérifier qu'il en était de même pour les dérivés chlorés correspondants de l'éthane :

Chlorure d'éthyle	+ bichlorure d'éthylène
Trichloréthane sym.	+ »
»	+ tétrachlorure d'acétylène
Pentachloréthane	+ »

Mais il n'en est plus ainsi quand on mélange le composé bichloré

symétrique et le composé tétrachloré symétrique; à mon grand étonnement, ce mélange m'a fourni une combinaison équimoléculaire; on observe un phénomène analogue si l'on met en présence le bichlorure ou le nitrile succinique (cyanure d'éthylène) avec le tétrachlorure et le tétrabromure d'acétylène, etc. Ces observations trouvent leur interprétation si l'on compare les formules dans l'espace de ces corps, telles qu'elles résultent de l'application du principe de la structure privilégiée; à l'état cristallisé tous ces composés doivent avoir une structure trans :



Dans ces formules, les deux atomes d'hydrogène du tétrachlorure occupent précisément la position des deux atomes de chlore du bichlorure et *vice versa*; dès lors, ces composés possèdent des structures en quelque sorte complémentaires, qui auront tendance à se neutraliser en formant un complexe équimoléculaire, au même titre que deux antipodes donnent un racémique; l'existence de ces complexes me paraît donc pouvoir être citée à l'appui des vues développées dans le présent rapport.

Bibliographie.

1. W. BILTZ et ses collaborateurs, *Z. ph. Ch.*, t. 151 A, 1930, p. 13, 56 et 71.
2. L. HENRY, *Études de chimie moléculaire (Ann. Soc. scient. Brux., 3^e année, 1879)*.
3. G. G. LONGINESCU, *J. de Ch. ph.*, t. 1, 1903, p. 296.
4. G. BRUNI et PADOA, *Atti R. Ac. Lincei*, t. 1, 1902, p. 565.
W. REINDERS, *Z. ph. Ch.*, t. 32, 1900, p. 494.
5. E. W. KUSTER, *Z. ph. Ch.*, t. 17, 1894, p. 357; t. 50, 1904, p. 65; t. 51, 1905, p. 222.
A. SPERANSKI, *Z. ph. Ch.*, t. 46, 1903, p. 70; t. 51, 1905, p. 45.
6. A. SMITS, *Versl. Akad. Amsterdam*, t. 29, 1920, p. 319.
G. MEYER, *Thèse, Amsterdam, 1923*.
7. V. ROTHMUND, *Z. ph. Ch.*, t. 24, 1897, p. 705.

8. E. OTT, *Z. ph. Ch.*, t. 9 B, 1930, p. 378.
9. C. WEISSENBERG, *Z. ph. Ch.*, t. 139 A, 1928, p. 529; *Z. Kryst.*, t. 62, 1925, p. 1.
10. E. W. CLARKE, *Amer. Ch. J.*, t. 19, 1896, p. 6, 18.
11. R. LORENZ, *Z. anorg. Ch.*, t. 94, 1916, p. 240.
W. HERZ, *Z. Electroch.*, t. 24, 1918, p. 48 et 139.
R. LORENZ et W. HERZ, *Z. anorg. Ch.*, t. 122, 1922, p. 51.
12. P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.*, t. 32, 1916, p. 91.
13. W. BRONIEWSKI, *J. de Ch. ph.*, t. 5, 1907, p. 609.
14. A. P. N. FRANCHIMONT, *Rec. Tr. Ch. P.-B.*, t. 46, 1897, p. 126.
15. J. TH. CARNELLEY, *Ph. Mag.*, V, t. 13, 1882, p. 112 et 180; t. 20, 1885, p. 501.
16. W. MARCKWALD, *Graham Otto's Lehrbuch der Chemie*, 3^e Partie, 1898, p. 505.
17. W. MARKOWNIKOW, *Lieb. Ann.*, t. 182, 1876, p. 324.
18. B. v. SCHNEIDER, *Ch. Ztg.*, t. 21, 1897, p. 1, 815; t. 22, 1898, p. 69.
19. A. MICHAEL, *J. f. prakt. Ch.*, t. 52, 1895, p. 344.
20. G. CHAVANNE, *Rev. Gen. Sc.*, t. 33, 1924, p. 333.
21. E. WERNER, *Lehrbuch der Stereochemie*, 1904, p. 172.
22. J. PASTIAK, *J. de Ch. ph.*, t. 22, 1925, p. 48 et 264; t. 23, 1926, p. 61.
23. G. SCHULTZ, *Lieb. Ann.*, t. 207, 1881, p. 367.
24. G. CARNELLEY, *Ph. Mag.*, t. 13, 1882, p. 116.
25. J. LEBRUN, *Bull. Soc. Ch. Belg.*, t. 39, 1930, p. 423.
26. STGERMER, *Ber.*, t. 50, 1917, p. 959.
27. W. E. GARNER et ses collaborateurs, *J. Ch. Soc. London*, t. 125, 1924, p. 881; t. 127, 1925, p. 730 (vol. moléculaire); 1926, p. 249 (ch. fus. et t. f.); 1929, p. 1849 (ch. de fusion).
28. P. E. VERKADE et ses collaborateurs, *Rec. Tr. Ch. P.-B.*, t. 45, 1926, p. 373 et 585 (ch. de combustion); t. 46, 1927, p. 903 (ch. de combustion); t. 49, 1930, p. 568 et 578 (t. f. et solubilités).
29. J. J. VAN LAAR, *J. de Ch. ph.*, t. 19, p. 8, 1921.
30. RUZICKA, *Helv. Acta.*, t. 13, 1930, p. 1152.
31. H. KAUFFMANN, *Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution*, 1920, p. 62.
32. J. F. EYKMAN, *Rec. Tr. Ch. P.-B.*, t. 43, 1894, p. 30.
33. E. DARMOIS, *Rev. Gen. Sc.*, t. 33, 1922, p. 670 et 710.
34. G. D. HINRICHS, *C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 112, 1891, p. 998 et 1127; t. 113, 1891, p. 313; *Z. ph. Ch.*, t. 8, 1891, p. 232.
35. A. BAYER, *Ber.*, t. 10, 1877, p. 1286.
36. G. COHN, *J. f. prakt. Ch.*, t. 50, 1894, p. 38.
37. L. HENRY, *C. R. Ac. Sc. Paris*, t. 100, 1885, p. 60 et 943; *Bull. Ac. Sc. Belg.*, t. 31, 1901, p. 367; t. 6, 1904, p. 1142.
38. BLAU, *Monatsh. f. Ch.*, t. 26, 1905, p. 89.
39. O. BIACH, *Z. ph. Ch.*, t. 50, 1905, p. 43.
40. H. PAULY, *Z. anorg. Ch.*, t. 119, 1921, p. 271.
41. G. TAMMANN, *Z. anorg. Ch.*, t. 109, 1919, p. 221.

42. W. FISCHER et A. LEMKE, *Z. ph. Ch.*, t. 151 A, 1930, p. 63.
43. FALK et NELSON, *J. Am. Ch. Soc.*, t. 32, 1910, p. 1640.
44. E. J. CUY, *J. Amer. Ch. Soc.*, t. 42, 1920, p. 503; *Z. anorg. Ch.*, t. 115, 1921, p. 273.
45. H. BEUTLER, *Z. anorg. Ch.*, t. 120, 1922, p. 25; t. 121, 1921, p. 67.
46. D. H. FAIRWEATHER, *Ph. Mag.*, t. 1, 1926, p. 944.
47. P. E. VERRADE et J. COPPS, Jr., *Rec. Tr. Ch. P.-B.*, t. 47, 1928, p. 45 et 415.
48. H. J. WATERMAN et S. H. BERTRAM, *Rec. Tr. Ch. P.-B.*, t. 47, 1928, p. 52 et 575.
49. P. E. VERRADE et ses collaborateurs, *Rec. Tr. Ch. P.-B.*, t. 45, 1926, p. 390 et 601; t. 49, 1930, p. 568.
50. B. NEKRASSOFF, *Z. ph. Ch.*, t. 128, 1927, p. 203.
51. P. L. W. ROBERTSON, *J. Ch. Soc. London*, t. 93, 1908, p. 1033; t. 115, 1919, p. 1210.
52. G. S. PARKS et ses collaborateurs, *J. Am. Ch. Soc. passim* depuis 1925.
53. FRANKLAND, *J. Ch. Soc. London*, t. 75, 1899, p. 368.
54. PICKARD et KENYON, *I^{er} Conseil de Chimie Solvay, Rapports*, p. 125; J. KENYON, *J. Ch. Soc. London*, t. 99, 1911, p. 25; t. 103, 1913, p. 1923.
55. W. B. LEE et J. v. RYSELBERGHE, *J. of ph. Ch.*, t. 33, 1929, p. 1543.
56. P. GROTH, *Elemente der chemischen Krystallographie*, 1921, p. 273-333.
57. C. WEYGAND et H. BAUMGARTEL, *Lieb. Ann.*, t. 469, 1929, p. 225; t. 472, 1929, p. 143; *Ber.*, t. 62, 1929, p. 562 et 2603.
58. Ch. DUFRAISSE et A. GILLET, *Ann. Ch.*, t. 2, 1929, p. 5.
59. E. BOSE, *Phys. Z.*, t. 9, 1908, p. 708.
60. D. VORLÄNDER, *Z. ph. Ch.*, t. 125, 1927, p. 449.
61. G. BRUNI et ses collaborateurs, *Gazz. Ch. It.* t. 133 1903, p. 78, 89 et 96; t. 34, 1904, p. 133, 144 et 406; t. 2, 1904, p. 101, 246, 349 et 459. MASCARELLI, *Atti Sc. Lincei*, t. 1, 1906, p. 942; t. 2 1907, p. 567.
62. W. A. CASPARI, *J. Ch. Soc. London*, 1928, p. 32, 35.
63. PATTERSON, *Ph. Mag.*, t. 3, 1927, p. 1252.
64. W. HUECKEL, *Ber.*, t. 59, 1926, p. 2826.
65. A. REIS et W. SCHNEIDER, *Z. ph. Ch.*, t. 137, 1928, p. 126.
66. R. E. GIBBS, *J. Ch. Soc. London*, t. 125, 1924, p. 2622.
67. A. MULLER et W. B. SAVILLE, *J. Ch. Soc. London*, t. 127, 1925, p. 599.
68. G. BRUNI, *Feste Losungen und Isomorphismus*, 1908, p. 72. MONTANARI, *Gazz. Ch. J.*, t. 2, 1894, p. 252 et 261. CALZOLARI, *Ibid.*, 1899, p. 278. VANSTONE, *J. Ch. Soc. London*, t. 95, 1909, p. 593. PASCAL et NORMAND, *Bull. Soc. Ch., Paris*, t. 13, 1913, p. 151 et 206. E. MASCARELLI, *Gazz. Ch. J.*, t. 1, 1915, p. 213 et 313; t. 2, p. 208 et 335. R. DESCAMPS, *Recherches inédites* (V. G. Chavanne, 20). G. VISEUR, *Bull. Soc. Ch. Belg.*, t. 35, 1926, p. 426. J. TIMMERMANS, *Ibid.*, t. 36, 1927, p. 179.
69. P. PASCAL et L. NORMAND, *Bull. Soc. Ch. Paris*, t. 13, 1913, p. 151; t. 15, 1914, p. 451.

VANSTONE, *J. Ch. Soc. London*, t. 93, 1909, p. 590.

70. T. S. PRICE et S. A. BRASIER, *J. Ch. Soc. London*, t. 107, 1915, p. 1719.

71. J. TIMMERMANS, *Bull. Soc. Ch. Belg.*, t. 27, 1911, p. 334 (2^e men.);
t. 28, 1919, p. 393 (3^e men.); t. 30, 1921, p. 89 (5^e men.); t. 31, 1922,
p. 389 (7^e men.); t. 35, 1926, p. 276 (9^e men.); t. 38, 1929, p. 295
(12^e men.).

G. LIEVENS, t. 33, 1924, p. 122 (8^e men.).

J. SIMON, t. 38, 1929, p. 47 (11^e men.).

72. J. TIMMERMANS, *J. de Ch. ph.*, t. 27, p. 64, 1930.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. TIMMERMANS.

M. JEAN PERRIN. — Au cours de son remarquable Rapport, M. Timmermans cite à diverses reprises avec grand éloge une hypothèse de Hinrichs qui, dit-il, l'a utilement guidé dans son travail. Je ne peux arriver à trouver un sens quelconque à cette hypothèse et je pense qu'il faut rapporter à M. Timmermans seul l'intérêt évident des beaux résultats qu'il a obtenus.

Que, au moment de la fusion, les vibrations d'origine calorifique deviennent assez énergiques pour rompre les mailles réticulaires, c'est une hypothèse vague, admise par tous depuis longtemps, et qui ne doit rien à M. Hinrichs; mais que la fusion soit déterminée par le fait que la molécule se met à tourner librement autour de celui de ses axes pour lequel le moment d'inertie est le plus faible, et que cette température doit être en conséquence (?) d'autant plus basse que ce moment d'inertie est plus petit, c'est ce qui me paraît totalement incompréhensible. L'énergie de chacune des vibrations possibles, quand la molécule appartient encore à l'édifice cristallin, n'a rien à voir avec aucun des moments d'inertie de cette molécule, non plus que l'amplitude que doivent atteindre ces vibrations pour rompre les forces de cohésion inconnues et sans rapport logique imaginable avec ces moments d'inertie. Bref, l'hypothèse d'Hinrichs n'a aucune valeur et ne semble même pas susceptible de conduire à un énoncé en soi cohérent.

D'autre part, tout en étant entièrement d'accord avec M. Timmermans sur la théorie qu'il propose pour expliquer le polymorphisme, et qu'il a évidemment formulé de manière tout à fait indépendante, je dois lui signaler que, dans son essentiel, cette théorie a été proposée par M. René Lucas, dans son excellente Thèse : *Sur les dispersions rotatoires des solutions*, soutenue en 1927 devant un jury dont je faisais partie, et publiée à nouveau dans les *Annales de Physique* en 1928. Selon M. Lucas, comme selon M. Timmermans, si deux ou plusieurs formes isomères d'une

molécule coexistent en équilibre dans un liquide et si chacune d'elles peut constituer une certaine sorte de cristal, cette forme coexistera en équilibre avec le liquide à une température pour laquelle ce liquide n'a aucune raison de se trouver en équilibre avec une autre des formes possibles.

M. JAEGER. — C'est avec un vif intérêt que j'ai lu le Rapport présenté par M. Timmermans. Je ne ferai qu'une seule remarque : il me semble que M. Timmermans a attribué beaucoup trop d'importance à la notion de molécule autonome à l'état solide.

Dans ses recherches röntgenographiques sur la structure du benzène, par exemple, M. Bragg a simplement *supposé* l'existence de molécules C_6H_6 faisant partie de l'architecture cristalline, et il ne l'a fait que parce qu'à ce moment il lui paraissait impossible de fixer d'une autre façon les positions occupées dans la maille élémentaire par les atomes individuels du carbone et de l'hydrogène. Mais cela n'est qu'une *pure hypothèse*, faite *a priori* pour faciliter l'interprétation des röntgenogrammes. L'existence des molécules dans le benzène cristallisé n'a jamais été prouvée et, dans mon opinion, ne le sera peut-être jamais. Ce que l'on peut faire seulement — et c'est la seule méthode exacte suivie de nos jours — c'est d'attribuer aux atomes individuels, d'après les röntgenogrammes, des positions déterminées dans la maille élémentaire, de façon que cette distribution particulière d'atomes produise des interférences concordant le mieux possible avec les intensités relatives des images de diffraction observées. C'est là une tâche fort pénible et qui n'est pas toujours couronnée de succès. Mais une fois ce travail achevé, il est souvent possible d'arranger les atomes ainsi localisés en groupes plus serrés. En raison du caractère périodique de la structure du cristal, il y a une infinité de modes de groupement possible. Parmi ces innombrables possibilités, on en choisit une seule, d'une manière assez arbitraire, simplement dans le but de mettre le groupement choisi en concordance avec la formule chimique de la molécule, celle-ci étant d'ailleurs établie d'après le comportement général de la substance à l'état liquide ou gazeux. On voit dès lors qu'admettre l'existence des molécules libres à l'état solide n'est qu'une hypothèse secondaire plus ou moins vraisemblable. En fait, la notion

de molécule n'a de signification réelle que pour des particules matérielles pouvant se mouvoir librement, comme c'est le cas dans les liquides et dans les gaz. De plus, si l'on trouve dans la maille élémentaire, comme cela arrive souvent, un nombre d'atomes correspondant à 2, 4, 8, 16 molécules chimiques, on n'a aucun droit d'en conclure, à mon avis, que l'édifice cristallin contient des polymères, même s'il était justifié d'établir une distinction entre les réseaux « atomiques » et « moléculaires ».

Le fait que les molécules autonomes existent à l'état liquide, après fusion du cristal, ne peut être invoqué comme preuve de l'existence de ces mêmes molécules à l'état cristallin. La génération des molécules autonomes par fusion ou dissolution du cristal indique seulement qu'à l'état liquide certains arrangements d'atomes ou de radicaux sont excessivement stables, mais on n'a aucune preuve certaine que ces mêmes arrangements ont préexisté dans l'édifice cristallin. Il n'y a donc pas lieu, dans mon opinion, de se demander quel est le poids moléculaire d'une substance cristallisée.

Des considérations analogues s'appliquent à la symétrie propre des molécules : on ne peut en parler que si l'on envisage l'état liquide ou gazeux. Dans le cristal, la symétrie propre des soi-disant molécules dépend entièrement de la symétrie qui doit être attribuée aux atomes, et celle-ci est à son tour complètement déterminée par les positions particulières qu'occupent les atomes par rapport aux éléments de symétrie qui caractérisent le groupe spatial auquel appartient le cristal ⁽¹⁾.

M. STAUDINGER. — Les intéressantes observations de M. Timmermans concernant la convergence des points de fusion dans les

(1) Je ne veux pourtant pas nier qu'on ait le droit de conclure, dans certains cas et jusqu'à un certain point, à la *possibilité* d'un réseau moléculaire, en se basant sur certaines propriétés physiques de la substance étudiée. C'est surtout une volatilité excessive, une température de fusion très basse, une faible cohésion, etc., qui peuvent conduire à cette conclusion. Néanmoins, il ne faut pas oublier que même dans ces cas, les groupements plus serrés que l'on adopte pour représenter les soi-disant molécules dans l'édifice cristallin ont toujours un caractère hypothétique, et qu'il est toujours douteux qu'on ait le droit d'admettre que ces molécules sont identiques à celles existant à l'état liquide. (Note transmise après la discussion.)

séries homologues des paraffines peuvent être complétées par les résultats analogues que fournissent les séries homologues des polymères de l'oxyméthylène et de l'oxyde d'éthylène. Le point de fusion des premiers termes des séries de polymères de l'hydrate, de l'éther diméthylque et du diacétate de l'oxyméthylène s'élève régulièrement d'un terme au suivant. Cette variation n'existe plus pour les termes supérieurs, de sorte que le point de fusion tend vers une valeur limite. D'autre part, les termes supérieurs de même degré de polymérisation, appartenant à des séries différentes, ont des points de fusion très voisins, contrairement à ce qui a lieu pour les termes inférieurs. C'est ainsi, par exemple, que le terme de degré de polymérisation 10 de la série des polymères de l'éther diméthylque de l'oxyméthylène a un autre point de fusion que le terme correspondant de la série des polymères du diacétate de l'oxyméthylène : le premier fond à 50°, le deuxième à 65°. Par contre, les termes supérieurs des deux séries fondent tous au voisinage de 160°.

Il est à remarquer que dans les composés cristallisés à poids moléculaire élevé, tels que les termes supérieurs des polyoxyméthylènes et des polymères de l'oxyde d'éthylène, les atomes formant les chaînes sont disposés en zigzag, comme dans les paraffines. Une disposition des atomes en hélice n'a jamais été observée pour ces composés, et il est peu probable qu'elle existe à l'état solide.

M. SUGDEN. — La règle de convergence énoncée par M. Timmermans présente un très grand intérêt, et sa vérification est vraiment remarquable pour de nombreuses séries de composés organiques.

Je voudrais attirer l'attention de M. Timmermans sur une série importante de composés répondant à la formule générale $(RC_5H_6O_2)_nCu$, étudiée par Morgan. Le point de fusion baisse d'abord avec le poids moléculaire croissant de R, passe par un minimum d'environ 110° pour R répondant approximativement à $C_{11}H_{23}$, puis se relève quand R continue à augmenter. Le terme le plus élevé que l'on ait étudié fond à 145° environ.

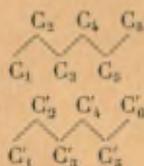
M. BRINER. — Les régularités sur lesquelles M. Timmermans

a attiré notre attention sont susceptibles de rendre de précieux services aux travailleurs de laboratoire. Il est donc très utile de chercher à en donner des explications. Celle suggérée par Hinrichs pour interpréter les alternances des points de fusion soulève diverses objections. Notamment, si le corps est fondu, les rotations, selon la théorie des quanta, ne se font pas nécessairement autour de l'axe de la molécule. Pour les termes inférieurs des séries homologues tout au moins, les rotations pourraient se faire autour des deux autres axes.

Comment expliquer, d'après le mécanisme de Hinrichs, le phénomène général d'abaissement du point de fusion par l'addition d'un corps étranger ?

Au sujet du passage de l'état solide à l'état liquide, il y a lieu de rappeler les travaux de Trillat, qui a constaté qu'à la surface des liquides les molécules reproduisent à peu près l'arrangement qu'elles prennent à l'état solide.

M. Lowry. — Des expériences de Müller ont montré que les cristaux des hydrocarbures sont rectangulaires, tandis que ceux des acides gras et de quelques autres composés à longues chaînes sont inclinés. A une réunion récente de la Faraday Society (*Trans. Farad. Soc.*, t. 25, 1929, p. 413), M. C. G. Lyons a montré que cette inclinaison correspondait à celle qui se produirait si des chaînes en zigzag



étaient décalées l'une par rapport à l'autre, de façon que C_1 vienne en face de C'_1 . Cette remarque s'applique également aux pellicules monomoléculaires des acides gras étalés sur l'eau : la surface occupée par chaque molécule est généralement celle que l'on pourrait déduire du décalage des molécules dans le cristal. Dans d'autres cas, pourtant, on trouve une surface plus grande, correspondant à un décalage plus important, celui notamment qui amène C_1 en correspondance avec C'_4 . Dans le cas des pellicules

d'acides gras sur des surfaces de verre ou d'un métal, Trillat à Paris et Piper à Bristol ont constaté, par l'analyse röntgenographique, que la hauteur des molécules, mesurée perpendiculairement à la surface, pouvait prendre diverses valeurs, correspondant aux décalages de C_1 vers C_2 , C_3 ou C_4 . Si C_1 est décalé vers C_2 ou C_4 , les chaînes doivent s'orienter alternativement à gauche et à droite, de façon à rapprocher les coudes des chaînes voisines. Cette disposition ne diffère pas, en principe, de celle correspondant au décalage, de C_1 vers C_3 ou C_4 .

M. BÖESEKEN. — M. Timmermans admet que le phénomène de l'alternance paire-impair est toujours lié à l'état cristallisé. Je voudrais signaler à ce sujet un travail de M. Knetemans, qui a observé cette alternance dans l'étude de la volatilité des acides gras entraînés par la vapeur d'eau. Il faut en conclure que déjà, à l'état liquide, il y a une sorte d'arrangement des molécules, arrangement qui ressemble un peu à celui réalisé à l'état solide. On peut dire que déjà avant la cristallisation les molécules du liquide occupent des positions privilégiées, ce qui est d'ailleurs démontré par les recherches de mes élèves et de moi-même concernant certains dérivés de l'acide borique. L'état privilégié dont parle M. Timmermans préexiste donc dans le liquide, et les molécules conservent cet état en entrant dans le réseau cristallin.

M. DUCLAUX. — Je ne partage pas entièrement l'opinion de M. Jaeger au sujet de l'inexistence des molécules dans les cristaux. Il me semble qu'on peut tirer un argument en faveur de la persistance des molécules à l'état solide du fait que les chaleurs de fusion sont invariablement négatives. Cela se comprend très bien si la molécule préexiste dans le cristal, car le phénomène consiste alors simplement dans un relâchement ou une rupture des liens entre molécules. Mais s'il y avait superposition d'un autre phénomène, qui pourrait être exothermique, on ne comprendrait pas très bien pourquoi la somme algébrique des chaleurs mises en jeu par les deux phénomènes ne serait pas positive dans quelques cas isolés; aux quels cas le cristal devrait fournir de la chaleur en fondant.

M. BODENSTEIN. — Lindemann a donné une explication du

point de fusion des corps cristallisés à réseaux atomiques : c'est la température à laquelle l'amplitude des vibrations des atomes devient égale à la distance entre les atomes voisins dans le cristal.

En se basant sur cette théorie, Lindemann a pu calculer les fréquences caractéristiques des atomes. Ce sont donc les vibrations des éléments faisant partie du cristal qui déterminent le point de fusion, et non pas les rotations des molécules devenues libres après fusion.

M. SWARTS. — A propos du Rapport très intéressant de M. Timmermans, je désire présenter une remarque.

Dans l'étude des relations entre la constitution de la molécule et la température de fusion, il me semble que certaines interprétations, telle celle de Hinrichs, ne font pas suffisamment le départ entre la température de fusion et l'énergie absorbée pour amener la désagrégation de la phase cristalline. Or, celle-ci est stable jusqu'à une température immédiatement voisine de son point de fusion : ce n'est qu'au moment où ce dernier est atteint que s'absorbe l'énergie employée à vaincre la cohésion et que, selon la théorie de Hinrichs, les molécules peuvent entrer en rotation. Cette théorie, ce me semble, ne rend aucunement compte du niveau auquel il faut porter la température pour assurer l'absorption de l'énergie de dislocation. Cette température sera atteinte lorsque les molécules auront reçu de ce chef le complément d'énergie nécessaire pour pouvoir absorber l'énergie de fusion, complément que l'on peut assimiler à une activation.

Il me paraît que l'on n'a pas fourni jusqu'à présent une interprétation de la relation entre la valeur de ce complément et la configuration de la molécule.

M. TIMMERMANS. — Vous voudrez bien me permettre de grouper sous quelques rubriques générales les remarques que vous avez consacrées à mon Rapport.

La théorie de Hinrichs a fait l'objet de plusieurs critiques autorisées; je n'ai pas l'intention d'en tenter ici une défense complète; quel que soit le jugement que l'on porte sur sa valeur comme interprétation du mécanisme de la fusion, il n'en reste pas moins que son auteur est le premier, à ma connaissance du moins, à avoir

prévu l'existence de longues chaînes hydrocarbonées en zigzag, bien avant que l'étude des röntgenogrammes n'ait fourni le moyen de justifier cette manière de voir. Pour ma part, je lui suis reconnaissant de m'avoir fourni cette hypothèse de travail, qui m'a aidé à concevoir plus facilement les rapports qui lient la symétrie des molécules aux propriétés des substances cristallisées; mais, sans recourir à l'hypothèse d'Hinrichs, on peut résumer l'ensemble des constatations exposées dans mon Rapport, en constatant que, à l'état cristallisé, l'apparition des systèmes les plus symétriques est favorisée et, en ce qui concerne les points de fusion, que les molécules les plus symétriques fondent le plus haut.

L'observation d'une température de convergence différente de 120° ne doit pas nous étonner dans le cas des exemples signalés par MM. Staudinger et Sugden; les séries considérées présentent, en effet, toutes deux, une structure particulière : dans les polyoxyméthylènes, les chaînons $-\text{CH}_2$ sont reliés par des atomes d'oxygène; la série indiquée par M. Sugden, avec son atome de cuivre, ne peut être directement comparée aux séries organiques sur lesquelles a porté mon examen et qui ne contiennent guère comme éléments outre le carbone et l'hydrogène que O, N, S et les halogènes.

La priorité de M. Lucas, que M. Perrin a bien voulu me signaler dans le cas des acides tartriques, m'est bien connue, et j'ai eu soin de la signaler dans l'une de mes publications antérieures (*Journal de Chimie physique*, t. 27, 1930, p. 68).

Ces conceptions nouvelles sur l'origine du polymorphisme et les configurations particulières à l'état cristallin étaient d'ailleurs dans l'air en quelque sorte, puisque Wittig, dans son *Traité de stéréochimie* paru l'an dernier, a développé des idées analogues.

Dans mon Rapport, j'ai traité la question d'une manière plus générale, en insistant sur les problèmes nouveaux de stéréochimie qui sont ainsi posés dans le cas des substances cristallisées et dont quelques-uns ont déjà reçu une réponse fort nette. Cela ne veut pas dire que des problèmes du même ordre ne puissent surgir au cours de l'étude des états fluides, ainsi que M. Bøseken nous l'a montré dans ses belles recherches sur les complexes boriques des polyalcools; mais dans ce cas, les structures privilégiées mises en évidence dans l'étude de systèmes fluides ne sont pas exclusives

de toutes les autres, comme cela se produit dans les cristaux; les particularités physiques (phénomènes d'alternance par exemple), en corrélation avec cette structure, sont donc relativement estompés dans le cas des fluides.

Il y a lieu de remarquer, d'ailleurs, que la structure privilégiée que telle ou telle réaction met en évidence dans un fluide n'est pas nécessairement celle qui y est le plus fréquemment représentée, statistiquement parlant; en effet, dans de tels systèmes où différentes formes tautomériques sont en équilibre entre elles dans le fluide pur, l'introduction d'un réactif étranger peut déplacer l'équilibre en faveur des molécules du type privilégié. Il en sera de même si un germe cristallin déterminé apparaît au sein de la masse liquide; dans ce système d'isomères dynamiques, la transformation correspondante se propagera dans le fluide de manière à maintenir l'équilibre pendant la durée de toute la cristallisation, la configuration cristalline ne correspondra donc pas nécessairement à la configuration la plus fréquente dans le liquide correspondant.

Je désirerais également attirer votre attention sur la faiblesse des arguments employés par certains auteurs pour défendre la conception suivant laquelle les chaînes hydrocarbonées auraient une structure hélicoïdale de périodicité 5 (voir LEE, *Journ. of phys. Chem.*, t. 33, 1929, p. 1543). La plupart des propriétés envisagées par ces auteurs ne sont pas susceptibles d'une mesure très exacte, et là où des mesures peuvent être réalisées avec précision, les données numériques empruntées à la littérature négligent dans certains cas les exemples défavorables; ainsi, il me paraît arbitraire de citer à l'appui de ces vues l'existence d'un minimum de température de fusion au terme 5 pour quelques séries, en négligeant les autres séries beaucoup plus nombreuses où le minimum correspond à un autre terme; de plus, l'anomalie de température de fusion signalée par Lee, en ce qui concerne l'alcool en C_6 est basée sur une erreur d'observation.

Il me reste à répondre aux considérations développées par M. Jaeger sur l'existence de la molécule au sein du réseau cristallin. Avec sa haute compétence, M. Jaeger nous a justement fait remarquer que la méthode röntgenographique ne permet pas à elle seule de préciser l'existence de molécules à cet état; ceci est facile à comprendre puisque cette méthode est encore incapable

de mettre en évidence les électrons de valence qui pourraient seuls nous renseigner directement sur l'emplacement des liens unissant les atomes pour constituer les molécules; mais il me semble que cette carence, d'une méthode expérimentale si précieuse à d'autres titres, ne légitime pas l'exclusive prononcée par M. Jaeger contre l'existence de véritables molécules, même dans les cristaux, notion dont je suis moi-même un défenseur convaincu.

Les arguments que j'opposerai à la thèse de M. Jaeger sont de deux ordres, appartenant l'un au domaine de la chimie organique, l'autre à celui de la chimie physique. Tout d'abord, il me semble difficile de se figurer le mécanisme capable d'expliquer que l'on retrouve inaltérées, lors de la disparition du réseau cristallin par fusion ou dissolution, les molécules parfois si complexes que l'on étudie en chimie organique: pourquoi n'obtient-on jamais à la fusion un isomère ou un polymère de la substance primitive si la personnalité de chaque molécule ne se maintient pas d'une manière quelconque lors de la cristallisation? D'autre part, si M. Jaeger refuse d'admettre l'existence des phénomènes de diffusion à l'intérieur des cristaux, dans tous les cas où ces phénomènes n'ont pas pu être mis en évidence par des expériences directes, il me semble qu'il rejette en même temps pour les cristaux mixtes la notion de solution solide, dont les applications sont si nombreuses dans les chapitres les plus divers de la science. Si l'on admet avec Van't Hoff qu'au point de vue thermodynamique, les cristaux mixtes sont comparables aux solutions liquides, je ne vois pas ce qui nous autoriserait à rejeter l'application de la règle du coefficient de partage de Nernst à la détermination de la grandeur moléculaire au sein de ces cristaux; il me semble donc également légitime d'employer cette méthode à la détermination du coefficient d'association moléculaire à l'état cristallin et d'en comparer les résultats avec ceux obtenus, suivant une tout autre voie, par Weissenberg et ses émules.

RELATIONS
ENTRE LE
SPECTRE D'ABSORPTION
ET LA
STRUCTURE DES MOLÉCULES ORGANIQUES

PAR M^{me} RAMART-LUCAS

INTRODUCTION.

Bien qu'on ne doute pas que les molécules organiques ne sont ni planes ni rectilignes, on représente ordinairement dans le plan, et quand on le peut en ligne droite, les formules structurales de ces molécules.

La connaissance de la configuration spatiale des composés organiques présente cependant une grande importance; elle permet de prévoir, par exemple, des réactions intramoléculaires entre certaines fonctions qui sont éloignées sur la chaîne mais qui peuvent être proches dans l'espace.

Non moins importante est la connaissance des causes susceptibles, soit de changer la forme du squelette carboné supportant les différentes fonctions et, par suite, de faciliter ou d'empêcher les réactions intramoléculaires, soit encore de modifier les propriétés des groupes fonctionnels de telle sorte que les réactions normales de ces derniers sont facilitées ou parfois empêchées.

Au cours de ce rapport, je me préoccuperai surtout des renseignements qu'une certaine propriété physique, *l'absorption de la lumière*, apporte dans la connaissance de telles configurations.

CHAPITRE I.

RÉFRINGENCE ET ABSORPTION.

1. Une propriété strictement additive, c'est-à-dire pour laquelle intervient seulement l'influence propre de chaque atome, ne rendrait évidemment aucun service pour la détermination de la structure des molécules et de leur configuration dans l'espace; tout au plus pourrait-elle, dans certains cas, être employée en analyse. Pour qu'une propriété puisse aider à la connaissance de l'arrangement des atomes dans la molécule, il est nécessaire que cette propriété dépende non seulement de la nature des atomes présents dans la molécule, mais encore de leur mode de liaison et de leur position respective.

La réfraction est, par suite de la facilité et de la précision des mesures, parmi les propriétés physiques celle qui a été le plus étudiée.

Réfringence. — A l'origine on s'est efforcé de trouver une fonction de l'indice qui fût indépendante de la température et de l'état d'agrégation des molécules, avec la conception que chaque atome agirait sur la « réfringence » ainsi définie, comme s'il était dans la molécule à l'état de simple mélange. Et cela parut d'abord approximativement exact, en définissant comme « réfringence » le produit par le volume moléculaire $\frac{M}{d}$ de l'une des expressions : $(n - 1)$ (Newton), ou $(n^2 - 1)$ (Gladstone et Dale), ou mieux $\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ (Lorenz et Lorentz).

Si une telle recherche présentait de l'intérêt au point de vue atomistique, elle ne pouvait aider la chimie structurale. Un grand progrès fut fait dans ce domaine quand on eut constaté que la réfringence dépend, pour les atomes polyvalents, du mode de liaison de ces atomes; par exemple que l'influence de l'oxygène sur la réfringence n'est pas la même suivant qu'il est lié à un seul atome de carbone (carbonyle) ou à deux atomes de carbone (éthers oxydes).

Ceci permettait déjà de choisir pour un composé telle ou telle formule représentant des isomères de compensation (cétone, énol; cyclane, carbure éthylénique; etc.). Des mesures plus précises, effectuées en plus grand nombre, montrèrent que, non seulement le mode de liaison des atomes a une influence sur l'indice, mais encore que celui-ci varie avec la proximité de doubles ou triples liaisons; on pouvait par exemple observer des « exaltations » dues à la présence de doubles liaisons en position conjuguée (Bruhl, Auwers, Eisenlohr). L'action mutuelle de certains groupements était ainsi mise en évidence.

Ces mesures ne donnèrent lieu à aucune règle quantitative et servirent simplement à déterminer dans quelques cas les positions respectives de certaines fonctions dans une molécule.

Une série de déterminations effectuées sur des couples d'isomères cis et trans montrèrent que, dans chaque cas, les indices des deux isomères étaient différents. A la suite de ces déterminations, on énonça une loi suivant laquelle des deux isomères cis et trans c'est l'isomère trans qui possède l'indice le plus élevé.

Ceci est un fait important qui montre que l'indice peut varier notablement avec la position relative des groupements dans l'espace.

2. D'autre part, toutes les théories de la réfraction (Helmholtz, Ketteler, etc.), ont expliqué cette propriété comme une conséquence nécessaire de l'existence de bandes d'absorption plus ou moins éloignées, et les formules précises auxquelles elles ont conduit se sont trouvées suffisamment vérifiées pour que l'on ne puisse douter que l'absorption et la réfraction sont deux propriétés profondément liées. Mais, s'il y a une connexion certaine pour chaque longueur d'onde entre la réfringence d'un corps et l'ensemble de son spectre d'absorption, la théorie de cette connexion est encore trop simpliste pour donner la forme et la position de larges bandes d'absorption dans l'ultraviolet pour un liquide dont on connaît la réfringence dans le visible.

Dans les conditions où l'on mesure communément la réfringence (c'est-à-dire dans le spectre visible et pour une région où le corps étudié se trouve transparent), cette réfringence se calcule correctement en admettant l'addition d'influences séparément attribuables aux groupements présents dans la molécule, à la réserve de

certaines « exaltations » de réfringence produites par le voisinage, dans le squelette carboné, de doubles liaisons (et qui, réciproquement, permettraient de révéler un tel voisinage). A part ce cas et celui de l'isomérisie *cis* et *trans*, la connaissance des réfringences ne renseigne pas sur la position relative des groupes présents dans la molécule. En peu de mots, on peut dire que la réfringence est une propriété peu sensible à l'influence réciproque de ces groupes.

La forme du spectre d'absorption est au contraire excessivement sensible à de telles influences et se trouve donc être une propriété de choix pour analyser finement la structure et la forme d'une molécule organique.

On pouvait tout d'abord songer à étudier l'absorption dans le spectre visible, mais les molécules organiques qui absorbent dans cette région du spectre sont très compliquées, et c'est par l'étude dans l'ultraviolet que l'on a tenté d'obtenir de nouvelles indications, tout au moins qualitatives, sur la structure des molécules et sur leur configuration dans l'espace.

CHAPITRE II.

LIMITATION DES RÈGLES D'ADDITIVITÉ.

3. Ainsi qu'on devait s'y attendre, l'étude de l'absorption dans l'ultraviolet a confirmé en ce qui concerne la structure des molécules organiques les quelques indications données par les mesures de réfringence. Plus généralement on a constaté l'influence mutuelle de certains chromophores, cette influence variant avec leur distance respective et ayant pour effet de modifier leur absorption propre.

Mais toute tentative faite pour prévoir de façon générale, avec quelque précision, le spectre d'absorption d'une molécule possédant plus d'un chromophore, même quand on y connaît l'enchaînement des atomes, a échoué jusqu'à ce jour.

Bien entendu, c'est d'abord le cas pour toute règle d'additivité qui tenterait simplement d'obtenir ce spectre par superposition des spectres dus aux différents groupes. Néanmoins, quelque chose

de l'additivité ainsi imaginée subsiste puisque, au moins pour une certaine région du spectre, nous savons caractériser comme « chromophores » ou comme « transparents » certains groupes. Nous entendons par là que, disons dans le visible et l'ultra-violet moyen, tel groupe C qui sera dit chromophore donne le même spectre à toutes les molécules contenant seulement ce groupe C avec divers autres groupes définis T, dont nous dirons qu'ils sont transparents [identité par exemple des spectres des acides $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CO OH}$, des cétones $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{R}$]. (Certains cas d'interaction entre C et les T, que nous discuterons plus loin, étant réservés.)

Dès que deux chromophores sont présents et pas trop éloignés, une perturbation se produit par laquelle la prévision par additivité échoue complètement.

4. On cherchera naturellement des règles permettant de prévoir cette influence, c'est-à-dire en définitive de prévoir la « couleur » d'un composé contenant plusieurs chromophores.

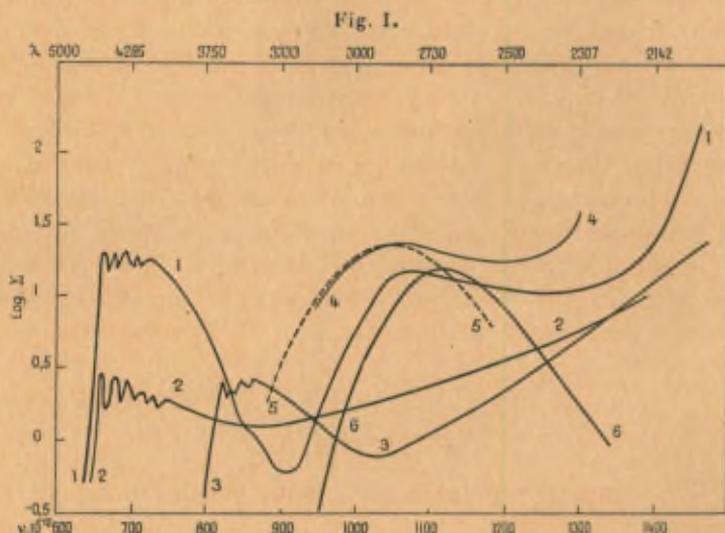
Je ne connais jusqu'ici qu'un essai dans ce sens, dû à M. V. Henri, dont on connaît le rôle en ce qui concerne les méthodes de mesures d'absorption et qui a donné aux recherches faites dans ce domaine une impulsion considérable.

Mais, spécialement en ce qui concerne cet essai, je ne puis être d'accord avec ce savant. Il a pensé pouvoir calculer ⁽¹⁾ au moyen de deux constantes empiriques la courbe d'absorption d'un composé (A, B) contenant deux chromophores A et B pour chacun desquels on est supposé connaître l'absorption : On mesure l'absorption d'un mélange de deux molécules contenant l'une seulement le chromophore A et l'autre seulement le chromophore B (courbe 1); on mesure, d'autre part, l'absorption de la molécule qui contient les deux chromophores A et B (courbe 2). La règle de M. V. Henri consiste en ce que l'on peut calculer

(1) *Études de photochimie*, Gauthier-Villars, 1919, p. 196.

« Avec les tables ainsi composées, il est facile de prévoir les spectres d'absorption de plusieurs milliers de corps différents » (*Tables annuelles de constantes et données numériques*, Gauthier-Villars, 1930).

la courbe 2 à partir de la courbe 1, tout d'abord en cherchant par quel nombre entier il faut multiplier la fréquence des bandes infrarouges (sans spécifier laquelle) appartenant aux chromophores en question, pour obtenir le déplacement vers le visible de la courbe 2 par rapport à la courbe 1. On multiplie ensuite



- 1, diacétyle dans l'hexane (Lardy); 2, glyoxal dans l'hexane (Luthy); 3, acide pyruvique dans l'hexane; 4, courbe du diacétyle calculée à partir de l'acétone; 5, courbe observée; 6, acétone dans l'hexane (V. Henri).

les ordonnées de la courbe ainsi déplacée par un certain facteur (deuxième constante).

Je suis forcée de dire que cette solution ne convient pas même dans les cas choisis pour établir cette règle à moins de se limiter à une petite partie du spectre mesuré. Naturellement, on peut facilement, grâce au choix de deux constantes, faire coïncider une partie de la courbe 2 avec une partie de la courbe 1, mais l'extension à tout le spectre est incompatible avec les faits. Lorsque deux chromophores sont proches et qu'ils exercent une influence mutuelle, cette dernière a pour effet non seulement de changer la position de leurs bandes d'absorption, mais encore d'en modifier la forme. Ainsi qu'on peut le voir sur la figure I la forme des courbes du glyoxal, du diacétyle, de l'acide pyruvique

(et nous verrons par la suite bien d'autres exemples) est très différente de celle de l'acétone (1).

Les courbes 4 et 5 sont celles qui ont été données pour appliquer au diacétyle la règle précédente. Or, on voit que la coïncidence de position des deux courbes n'a lieu que sur un espace très restreint, et de plus c'est la seconde bande du diacétyle qui a été comparée à la première bande de l'acétone. (Cette dernière possède deux larges bandes : le maximum de la première est situé dans l'ultraviolet moyen, celui de la seconde ne peut être atteint; lorsque deux carbonyles sont liés directement ils modifient leur absorption propre et les deux bandes des cétones simples sont remplacées par deux autres bandes situées plus près du visible.)

En résumé : sauf quand les chromophores par suite de leur nature ou de leur position n'exercent aucune influence mutuelle, on ne peut actuellement calculer dans son entier la courbe d'absorption d'une molécule où l'on connaît pourtant l'enchaînement des atomes.

CHAPITRE III.

ABSORPTION DANS LES SÉRIES HOMOLOGUES.

5. *Transparence des groupes CH_3 et CH_2 .* — On peut considérer toute molécule organique comme formée d'un squelette carboné qui sert de support aux groupes fonctionnels. Avant d'entreprendre l'étude de l'influence mutuelle des chromophores présents dans une même molécule, suivant leur position respective, par la mesure de l'absorption, il était nécessaire de connaître tout d'abord l'influence exercée par les groupes CH_3 , CH_2 qui forment les chaînes carbonées.

Si ces groupements avaient eu une absorption propre ou s'ils avaient modifié par leur présence l'absorption des chromophores, il eût été nécessaire, ou bien d'en tenir compte, ou bien de comparer seulement l'absorption des isomères de position, ce qui eût compliqué considérablement cette étude.

(1) Nous verrons plus loin qu'en solution aqueuse la constitution de certains de ces composés n'est plus la même.

On sait que les carbures d'hydrogène saturés (cycliques ou acycliques) sont transparents pour des radiations de $\lambda > 1900 \text{ \AA}$; ils servent d'ailleurs de solvants pour la mesure de l'absorption dans l'ultraviolet moyen.

Cependant, une loi avait été énoncée d'après laquelle la courbe d'absorption des monoacides et des alcools à chaînes normales de la série grasse se déplace régulièrement vers le visible quand on passe d'un composé à son homologue supérieur. Une seconde loi suivant laquelle tous les éthers-sels d'un même acide ont la même absorption semblait en contradiction avec la précédente. On comprend mal, en effet, que si les alcools ont une absorption qui varie avec leur poids moléculaire, ils perdent cette propriété lorsqu'ils entrent en combinaison avec un acide pour former un éther-sel.

On relève les résultats les plus contradictoires quand on consulte les travaux qui concernent cette question de la relation entre l'homologie et la valeur de l'absorption et ceci s'explique aisément par la difficulté avec laquelle on isole les substances organiques à l'état pur.

Parmi les recherches dont les conclusions infirment la première des lois énoncées plus haut, il faut citer : celles de Hantzsch qui, au cours d'une étude sur les acides de la série grasse, observe que l'acide laurique est, au point de vue de l'absorption, très peu différent de l'acide acétique et de l'acide butyrique, et que la courbe d'absorption de HCO OH est située plus près du visible que celle des autres acides; il en déduit que l'influence de l'homologie est très faible pour les acides gras (¹). Il faut encore citer les observations de Ley qui, ayant mesuré l'absorption de la diéthyl, dipropyl, diamylaniline, constate que l'augmentation du poids moléculaire ne provoque qu'un très léger déplacement de l'absorption vers le visible (²); et les déterminations de Rice (³) qui montre que les cétones $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{R}$ ont une même valeur du maximum quand R est un radical éthyle propyle pentyle, octyle.

Néanmoins, ces divers auteurs ne paraissent pas avoir songé à donner des conclusions d'ordre général.

(¹) *Ber.*, t. 46, 1913, p. 3570.

(²) *LEY, Ber.*, t. 54, 1921, p. 363.

(³) *Proc. Roy. Soc.*, t. 91, 1915, p. 76.

J'ai de mon côté, avec M^{lle} Biquard et M. Grunfeld (1), par une étude systématique de l'absorption d'un assez grand nombre d'acides gras à chaîne normale, montré que tous les homologues de l'acide formique (à chaîne normale) ont sensiblement le même coefficient d'absorption pour des longueurs d'onde comprises entre 2500 et 2200 Å (quant à l'acide formique, anormal comme souvent le premier terme des séries, il est plus absorbant que tous ses homologues). C'est ainsi que la courbe d'absorption de CH_3COOH se superpose pratiquement à celle de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$.

Je puis encore citer les mesures effectuées dans mon laboratoire et qui ont permis de constater que, dans la série des alcoylphénylcétones, les éthyl, butyl et undécylphénylcétones ont, aux erreurs d'expérience près, la même absorption en solution alcoolique. Le même fait a encore été observé pour les homologues du méthylstyrolène $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{R}$ (R représente un radical alcoylé à chaîne normale).

L'ensemble de tous ces résultats me paraît imposer l'énoncé suivant :

Les groupes CH_3 et CH_2 sont transparents dans l'ultraviolet, au moins jusqu'à deux mille angströms.

Par suite, pour cette région du spectre, dans une série homologue à chaîne normale ne contenant qu'un groupe fonctionnel, le poids moléculaire n'intervient sensiblement pas dans l'absorption. (Le premier terme de la série étant toujours aberrant.)

Ce résultat est important pour l'étude de la configuration des molécules organiques puisque l'absorption des séries de composés de formule $\text{A}\cdot(\text{CH}_2)_n\cdot\text{B}$ sera indépendante de la chaîne $(\text{CH}_2)_n$ et par suite ne dépendra que de la nature des chromophores A et B et de leur influence mutuelle.

Disons tout de suite que le remplacement des atomes d'hydrogène par des radicaux alcoyles au voisinage immédiat des groupes fonctionnels peut avoir pour effet de modifier l'absorption de ces derniers, ainsi que nous le verrons au Chapitre VIII.

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. 190, 1930, p. 1196. Les difficultés rencontrées pour purifier les acides fournis par le commerce ont été telles qu'il a fallu réaliser la synthèse de la plupart de ces acides pour les avoir optiquement purs.

CHAPITRE IV.

INFLUENCE MUTUELLE DE DEUX CHROMOPHORES EN FONCTION DE LEUR DISTANCE SUR LA CHAÎNE CARBONÉE.

6. Nous avons dit que la réfringence, sauf dans quelques cas particuliers, est peu sensible à l'influence réciproque des groupements présents. Rappelons, en effet, que lorsque dans une molécule il existe deux groupements contenant des atomes unis par plus d'une valence tels que $C = O$, $CH = CH$, etc., si ces groupements sont unis directement et forment ainsi ce que l'on appelle un système de doubles liaisons conjuguées, on observe que les valeurs trouvées pour la réfraction sont supérieures à la somme des valeurs propres de chacun de ces groupements; mais l'« exaltation » due à la position des groupes non saturés cesse dès qu'ils sont séparés par au moins un atome de carbone, ainsi que le montrent les exemples suivants :

Substances.	RM.		Différence.
	Trouvé.	Calculé.	
$CH_2-CH=CH-CH=CH-CH_2$ 2-4-Hexadiène.	30,64	28,97	1,67
$CH_2=CH-CH_2-CH_2-CH=CH_2$ 1-5-Hexadiène.	28,99	»	0,02
$CH_3.O$  $-CH=CH-CH_2$ Anéthol.	50,65	47,99	2,16
$CH_3.O$  $-CH_2-CH=CH_2$ Estragol.	47,99	»	0,00

Par contre, l'absorption est extrêmement sensible à la position des chromophores.

7. L'étude de l'absorption de divers composés ⁽¹⁾ possédant

⁽¹⁾ Les diacides oxalique, malonique et succinique; les dicétones diacétyl, acétylacétone et acétonylacétone; les acides-cétoniques pyruvique et lévulique; enfin quelques acides, cétones et aldéhydes non saturés. Les deux chromophores présents dans ces molécules étaient séparés par au plus deux groupes CH^2 (*Études de photochimie*, 1919, p. 174).

deux groupes chromophores a conduit M. V. Henri à un énoncé assez fréquemment invoqué pour que je le rappelle, savoir :

« Lorsque la molécule d'un corps contient deux groupes chromophores, ce corps possède les bandes d'absorption caractéristiques de ces chromophores; si ces groupes sont voisins dans la molécule, la position des bandes d'absorption est déplacée vers le rouge, l'intensité de l'absorption n'étant que faiblement modifiée; si ces chromophores sont éloignés les uns des autres dans la molécule, la position des bandes n'est pas modifiée, mais la valeur de l'absorption est augmentée. »

Quand les chromophores ne sont pas liés directement l'un à l'autre, l'énoncé de M. V. Henri donne une règle qualitative généralement exacte sur la façon dont deux chromophores agissent chacun sur l'absorption de l'autre; mais pour vérifier sa règle concernant les chromophores « éloignés », ce savant ne cite pas de cas où les chromophores sont séparés par plus de deux CH_2 (ce sont les acides succinique, lévulique, l'acétonylacétone, l'allylacétone). En fait, bien que les bandes des chromophores y soient reconnaissables, on peut voir, sur les courbes d'absorption, que ces composés ont une absorption franchement différente respectivement de celles de deux molécules d'acide acétique, d'un mélange équimoléculaire d'acide acétique et d'acétone, enfin de deux molécules d'acétone. Il y a donc là une extrapolation qui a besoin d'une vérification expérimentale plus complète, qu'on va trouver plus loin.

La première partie de l'énoncé, qui concerne le cas où les chromophores sont liés directement, ne se vérifie généralement pas; dans le spectre du diacétyle, du glyoxal, du diphenyle, du styrolène et de ses dérivés de substitution sur la chaîne, du stilbène et de ses dérivés, etc., on ne trouve plus pour les deux premiers la bande du carbonyle et pour les derniers celle du noyau benzénique. D'autre part, l'intensité de leur absorption est parfois fortement et non faiblement augmentée (voir les courbes du n^o 13).

8. Dans cet ordre d'idées j'ai dirigé des recherches ayant pour objet l'étude de l'absorption de séries de composés de formules générales $\text{A}(\text{CH}_2)_n\text{B}$ (A et B étant des groupements chromo-

phores) afin de déterminer comment varie l'absorption de ces substances lorsque n croît régulièrement, et pour quelle valeur de n on n'observe pratiquement plus de variation dans un même sens quand on passe d'un terme au terme homologue supérieur.

Si l'on veut faire une étude semblable il est indispensable : 1° de comparer seulement l'absorption de substances ayant une même structure, c'est-à-dire possédant une même forme du squelette carboné; 2° d'employer un même solvant pour mesurer l'absorption de tous les corps d'une même série; 3° d'effectuer des mesures avec les mêmes concentrations.

9. *Importance de la structure.* — On a pu constater que l'accumulation de radicaux au voisinage d'un groupe fonctionnel a pour effet de changer, et de façon parfois très importante, l'absorption de ce groupe, même lorsque les radicaux sont transparents et ne semblent avoir aucune action chimique, comme par exemple des radicaux alcoyles.

Je citerai par exemple le cas des cétones : toutes les cétones de formule $\text{CH}_3\text{CO.CH}_2\text{CH}_2\text{R}$ ont, quel que soit R, sensiblement le même $\lambda_{\text{max}} = 2810 \text{ \AA}$, alors que pour les hexaalcoylacétone ce λ_{max} est reculé de plus de 150 \AA vers le visible.

Le déplacement des bandes est accompagné d'une augmentation du coefficient d'absorption. Pour le λ_{max} , ce coefficient d'absorption est de 15,8 pour l'acétone, et de 49 pour l'hexaméthylacétone.

10. *Influence du solvant.* — On observe fréquemment que l'absorption d'une substance varie suivant le solvant dans lequel cette substance est dissoute. C'est ainsi que le coefficient d'absorption des acides de la série grasse n'est pas le même suivant qu'ils sont en solution dans l'eau ou dans l'alcool.

Pour certaines cétones, le phénomène se présente avec une importance particulière. Scheibe, qui a longuement étudié cette influence du solvant sur le spectre d'absorption, signale que non seulement la position du maximum de la première bande d'absorption des cétones due au groupe $\text{C}=\text{O}$ est très différente, mais encore que le coefficient d'absorption pour ce maximum varie suivant les solvants. Je donne ici les positions du maximum de

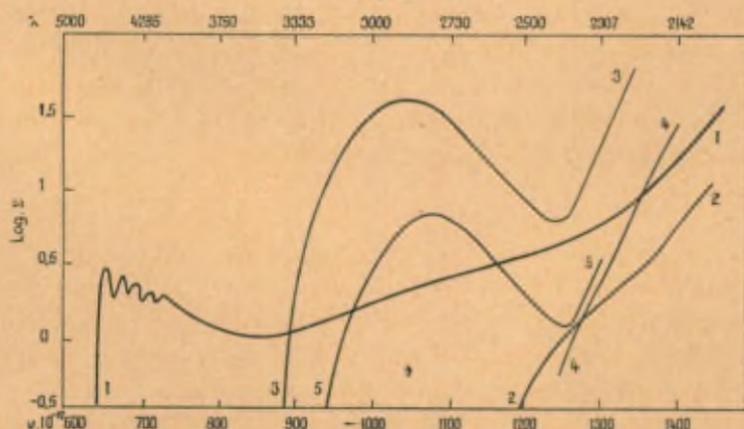
la bande ultraviolette et les valeurs du coefficient d'absorption correspondant pour différentes solutions d'acétone (Scheibe) (1).

Solvants.	CCl_4	C_6H_{14}	Éther	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	CHCl_3	CH_2Cl_2	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
λ_{max} .	2795	2790	2774	2755	2770	2757	2720
ϵ .		14,5			18,2		15,5

Solvants.	CH_3COOH	H_2O	$\text{HCl}, 2,5\text{N}$	$\text{HCl}, 10,8\text{N}$	Acétone pure.
λ_{max} .	3700	2664	2645	2590	2747
ϵ .		17	17	17,8	15,8

Plus typique encore est la modification que subit par l'action du solvant le spectre d'absorption de certaines aldéhydes, telles que le chloral ou le glyoxal, de cétones telles que le diacétyle qui, en solution dans H_2O , sont transformées en hydrates par fixation d'une molécule d'eau sur le groupe carbonyle : la fonction aldéhyde ou cétone ayant été ainsi transformée, l'absorption de ces composés est donc entièrement différente suivant que les mesures sont faites en solution aqueuse ou, en milieu anhydre, dans un solvant indifférent tel que l'hexane ainsi qu'en témoignent les courbes suivantes.

Fig. II.



1, glyoxal dans l'hexane; 2, dans H_2O ; 3, chloral dans l'hexane; 4, dans l'eau; 5, acétaldéhyde dans l'hexane. 1-5, Luthy; 2-3-4-5, Lardy.

11. Influence de la concentration. — Il est enfin nécessaire de

(1) SCHEIBE, *Ber.*, t. 59, 1926, p. 2617.

faire les comparaisons à des concentrations comparables, car la loi de Beer ne se vérifie pas toujours.

12. Dans la série grasse, l'étude des combinaisons $A(CH_2)_nB$, où A et B sont des groupes qui absorbent dans l'ultraviolet moyen, ne peut être très étendue. En effet, parmi les groupes fonctionnels formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, seuls le carbonyle des aldéhydes et des cétones et le carboxyle des acides possèdent une absorption sélective se prêtant à des observations faciles dans cette région du spectre. Les autres groupes fonctionnels absorbent dans un ultraviolet plus lointain.

Le groupe $C=O$ des aldéhydes et des cétones a le grand avantage de posséder une bande d'absorption dont on peut aisément étudier le déplacement. Malheureusement, on ne connaît qu'un petit nombre de dicétones, de dialdéhydes ou d'acides cétoniques dont l'absorption ait été mesurée; de plus, dans les molécules des substances étudiées les deux fonctions sont séparées par au plus deux atomes de carbone. On peut cependant constater que l'absorption de ces molécules n'est pas la somme de l'absorption des chromophores présents dans ces molécules.

La fonction acide se prête beaucoup mieux à une étude semblable, mais le maximum de la bande d'absorption du carboxyle n'est pas facilement accessible, et il faut se contenter d'observer le déplacement de la branche ascendante de leur courbe d'absorption.

L'absorption des trois premiers termes de ces diacides (acides oxalique, malonique, succinique) a été mesurée par M. V. Henri; il a constaté que la branche ascendante de leur courbe se déplace vers l'ultraviolet à mesure que les carboxyles s'éloignent. Nous avons étudié les homologues supérieurs et nous avons observé que la courbe de l'acide glutarique occupe sensiblement la même position que celle de l'acide succinique.

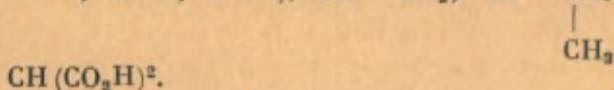
On peut en déduire que l'influence mutuelle des groupes CO_2H , due à leur position respective sur la chaîne, cesse de varier de façon appréciable dès que deux CH_2 les séparent. Cependant, si l'on compare l'absorption de l'acide succinique et de l'acide acétique, on voit que, pour toutes les radiations dont l'absorption a été mesurée, le coefficient d'absorption de l'acide succinique est toujours différent de celui de deux molécules d'acide acétique

et que cette différence n'est pas constante (elle est le plus souvent positive, mais pas toujours).

13. Les séries dans lesquelles un des chromophores au moins est un radical aromatique, tel que C_6H_5 , se prêtent particulièrement bien à l'étude de l'influence mutuelle de deux chromophores. Le noyau benzénique possédant une absorption sélective très caractérisée, il est facile d'observer, non seulement le déplacement de la bande principale, mais encore les modifications que peuvent subir les bandes fines qui la constituent, suivant l'influence exercée par le groupe $(CH_2)_n A$. Dans ce qui va suivre, ce n'est pas (sauf pour le diphényle) le benzène qui servira de terme de comparaison mais l'éthylbenzène. On peut considérer, en effet, les substances étudiées comme dérivant de ce carbure dans lequel $(C_2 H_5)$ aurait été remplacé par $(CH_2)_n A$.

Je donnerai les courbes d'absorption les plus caractéristiques de ces composés sans indiquer les bandes fines du noyau aromatique; les photographies du spectre d'absorption de ces substances permettront, mieux que ne le ferait un graphique, d'observer les changements provoqués sur l'absorption sélective des chromophores par leur influence mutuelle (*voir* la planche).

Parmi les séries qui ont été étudiées, je citerai celles pour lesquelles A représente l'un des radicaux C_6H_5 ; CO_2H (et ses dérivés : éthers, amide, nitrile), $CH = CH_2$; $CO - CH_2$; $CH - CHO$;



Voici, brièvement résumées, les observations faites :

1° Lorsque les chromophores sont liés directement, c'est-à-dire lorsque n est nul, l'absorption propre de chacun d'eux est toujours profondément modifiée à tel point que parfois il ne reste plus trace de leur absorption sélective. Il en est ainsi dans le diphényle, où l'on ne peut plus discerner une seule des bandes fines du noyau benzénique même en solution hexanique. Dans d'autres cas, on peut encore observer la présence de deux ou trois au plus de ces bandes fines. On observe toujours un déplacement de l'absorption à la fois vers le visible et vers l'ultraviolet et une augmentation parfois considérable de l'intensité de cette absorption.

Fig. III.

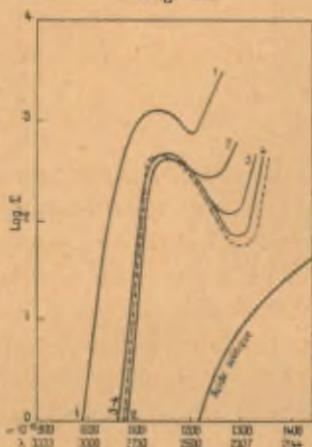


Fig. IV.



Fig. III. — — — —, $C_6H_5CH_2CH_2$; 1, C_6H_5COOH ; 2, $C_6H_5CH_2COOH$; 3, $C_6H_5CH_2CH_2CO_2H$; 4, $C_6H_5CH_2CH_2CH_2CO_2H$. (Dans l'alcool.)

Fig. IV. — 1, $C_6H_5CH=CH_2$; 2, $C_6H_5CH_2CH=CH_2$; 3, $C_6H_5CH_2CH_2CH=CH_2$,
— — — —, $C_6H_5CH_2CH_2$. (Dans l'alcool.)

Fig. V.

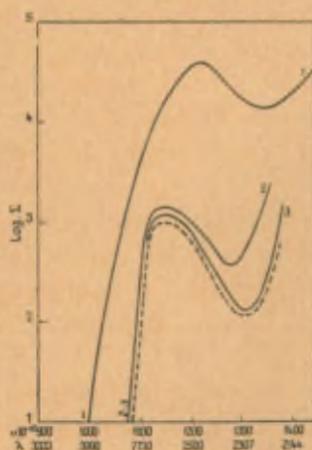


Fig. VI.



Fig. V. — 1, $C_6H_5C_6H_5$; 2, $C_6H_5CH_2C_6H_5$; 3, $C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$;
— — — —, $C_6H_5CH_2CH_2$ (αN). (Dans l'alcool.)

Fig. VI. — 1, $C_6H_5CH_2COCH_2$; 2, $C_6H_5CH_2CH_2COCH_2$;
3, $C_6H_5CH_2CH_2CH_2COCH_2$. (Dans l'hexane.)

L'influence du radical sur la déformation du spectre d'absorption de l'éthylbenzène décroît dans l'ordre suivant : C_6H_5 ; CO.R; $-CH=CH_2$, $CH-CHO$; $-CH(CO_2H)_2$; CO_2H .



2° *Lorsqu'un groupe CH_2 unit les deux chromophores*, en somme lorsque ceux-ci sont fixés sur le même atome de carbone, ils semblent en grande partie reprendre l'un et l'autre leur individualité, comme on peut le constater pour ceux qui possèdent des bandes sélectives. En effet, dans chacun des spectres de tous ces composés, on retrouve la plupart des bandes fines de l'éthylbenzène sans déplacement appréciable (voir la planche p. 254). Seule, l'intensité de leur absorption est un peu plus forte. Leur influence mutuelle se traduit surtout par une valeur plus élevée du coefficient d'absorption de leur minimum comparé à celui de l'éthylbenzène.

3° *Lorsque deux CH_2 séparent les chromophores*, l'individualité de chacun de ceux-ci est entière et la valeur de leur minimum se rapproche de celui de l'éthylbenzène sans toujours l'atteindre.

Enfin, lorsque la chaîne qui unit les chromophores est formée de trois atomes de carbone, l'absorption de chacune de ces substances est pratiquement identique à celle de son homologue inférieur. On peut observer que la courbe d'absorption d'un terme de l'une de ces séries est « encadrée » par la courbe de son homologue inférieur.

Les courbes d'absorption des trois premiers termes des séries les plus caractéristiques sont données dans les figures III, IV, V, VI; le quatrième terme se superposant pratiquement au troisième il n'a pas été représenté. Les mesures ont été faites à la concentration de $N/10$.

En résumé : l'influence mutuelle des chromophores décroît rapidement, à mesure qu'un, puis deux atomes de carbone, les séparent. Pour certaines séries comme $(CH_2)_n(COOH)_2$, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_n \cdot C_6H_5$, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_n \cdot CH=CH_2$, $C_6H_5(CH_2)_n \cdot COOH$, les termes pour lesquels $n = 2$ et $n = 3$ se superposent pratiquement et par suite, si ces molécules ont des formes droites, les termes supérieurs doivent avoir une absorption identique.

CHAPITRE V.

CONFIGURATIONS SPATIALES.

14. *Isomères éthyléniques cis et trans.* — Le nombre des isomères cis et trans dont la configuration a pu être déterminée de façon indiscutable est assez restreint. On ne peut en effet assigner en toute certitude à l'un ou à l'autre des isomères telle ou telle structure que dans le cas où deux radicaux, fixés chacun sur les deux atomes de carbone doublement liés, peuvent donner directement, par réaction intramoléculaire, une chaîne fermée, comme font par exemple les acides éthylènedicarboniques (acides maléique et fumarique), leurs homologues ou leurs dérivés, les acides orthooxycinnamiques, etc.

Il est possible que certaines déterminations de telles structures basées sur d'autres criteriums soient exactes (comme par exemple la configuration de l'acide crotonique établie par Auwers), mais on ne saurait se montrer trop prudent dans les conclusions que l'on peut tirer en particulier d'une filiation chimique quand on sait la facilité avec laquelle peuvent s'effectuer, chez ces isomères, des stéréomutations au cours des transformations qu'on leur fait subir, objection qu'on ne peut faire au raisonnement de l'alinéa précédent puisque, dans ce cas, l'acide maléique, aussi bien que l'acide fumarique, devrait donner un même anhydride.

Ce n'est d'ailleurs pas là l'objet du présent rapport et le nombre des couples d'isomères dont la configuration ne fait aucun doute et pour lesquels on a étudié l'absorption est suffisant pour savoir si, actuellement, la mesure de cette propriété permet de déterminer de façon générale, les formules respectives des isomères cis et trans.

Je crois utile de préciser les dénominations employées pour désigner ces isomères : l'isomère trans est celui dans lequel les deux groupements les plus électronégatifs fixés sur chacun des atomes de carbone doublement liés sont le plus éloignés ou en position trans. Par suite d'une généralisation bien hâtive, on emploie souvent le terme trans pour désigner l'isomère le plus

stable aux basses températures (chaleur de combustion plus faible). De fait, on connaît au moins un cas où la règle ainsi suggérée ne se vérifie pas; le nitrile isocrotonique (cis) a une chaleur de combustion plus faible que le nitrile crotonique (trans) (1).

L'étude de l'absorption des acides maléique et fumarique, citraconique et mésaconique dont la configuration est bien établie, celle des dérivés éthyléniques dihalogénés dont la structure a été déterminée par des arguments chimiques (2), et par des mesures de constantes diélectriques (3), a conduit MM. V. Henri et Errera (4) à énoncer une règle suivant laquelle « le dérivé trans absorbe toujours plus que le dérivé cis ».

Nous allons voir qu'il est bien loin d'en être toujours ainsi.

Déjà, si l'on examine les courbes des couples d'isomères qui ont été choisis comme exemple pour énoncer la règle précédente, on remarque que pour certains d'entre eux les courbes des deux isomères se coupent. C'est ainsi que la courbe de l'acide maléique (cis) est, d'après Magini (5), située plus près du visible que celle de l'acide fumarique (trans) dans la région du spectre comprise entre 3000 et 2640 Å, et c'est seulement entre 2640 et 2400 Å que la règle précédente se trouve vérifiée par des mesures qualitatives. D'après V. Henri et Bieleki (6) les courbes d'absorption de ces deux isomères se coupent pour les radiations $\lambda = 2700$ et $\lambda = 2400$ Å. Il en est de même pour les chloriodoéthylènes : le coefficient d'absorption de l'isomère cis est plus élevé que celui de l'isomère trans pour les radiations $\lambda > 3000$ Å et c'est seulement pour $\lambda < 3000$ Å que le coefficient d'absorption de l'isomère trans est plus élevé que celui du cis.

Il semble alors assez délicat de déterminer ce que l'on entend par « absorber plus ». La question ne soulève aucune

(1) BRUYLANTS, *Bull. Acad. Roy. Belg. Classe des Sciences*, 5^e série, t. 130, 1927, p. 767.

(2) CHAVANNE, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, t. 26, 1912, p. 287.

(3) ERRERA et LEPINGLE, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, t. 43, 1925, p. 150; — J. ERRERA, *Ibid.*, p. 154.

(4) *C. R. Acad. Sc.*, t. 180, 1925, p. 2049; t. 181, 1925, p. 548.

(5) MAGINI, *Journ. de Chim. phys.*, t. 2, 1904, p. 403.

(6) *Ber.*, 46, t. 2, 1913, p. 2596.

difficulté si, dans le domaine spectral étudié, les coefficients d'absorption, ε_1 du corps 1 et ε_2 du corps 2, obéissent pour chaque longueur d'onde à une inégalité telle que, par exemple, $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$.

Mais si les courbes représentatives de l'absorption ε en fonction de la fréquence ν viennent à chevaucher comme dans les exemples précédents, une autre définition est nécessaire.

Il semblerait assez rationnel de considérer alors le coefficient d'absorption moyen défini par :

$$\varepsilon_{\text{moy.}} = \frac{1}{\nu_2 - \nu_1} \int_{\nu_1}^{\nu_2} \varepsilon \, d\nu,$$

qui représente, à un facteur constant près, si les limites sont les mêmes, l'aire comprise entre la courbe, l'axe des fréquences et les ordonnées ν_1 et ν_2 . [Le classement d'un corps absorbant vis-à-vis de l'autre avec cette définition pourrait se trouver renversé si l'on utilisait la représentation (ε, λ) .]

15. On connaît des cas où le coefficient d'absorption de l'isomère cis est, pour la plus grande partie de l'ultraviolet moyen, constamment plus élevé que celui de l'isomère trans, contrairement à la règle sus-énoncée. C'est ainsi que pour les trois couples d'isomères correspondant aux éthers des acides diphenyl, diparatolyl, dimétatolyléthylènes dicarboniques, c'est l'isomère cis qui possède la courbe d'absorption la plus près du visible et ceci pour les longueurs d'onde comprises entre 3700 et 2300 Å⁽¹⁾.

J'ajoute que, quelles que soient les méthodes de synthèse employées pour préparer ces dérivés diarylmaléiques et fumariques, c'est l'isomère cis qui se forme presque exclusivement, ce qui incite à penser que, dans cette série, c'est l'isomère cis qui est l'isomère stable aux basses températures.

Un autre exemple, non moins probant, a été signalé par M. Bruylants⁽²⁾ lors d'une étude sur les relations entre les propriétés et la configuration des dérivés des acides crotonique et isocrotonique.

(1) M^{me} RAMART-LUCAS et M. J. HOCH, *C. R. Acad. Sc.*, t. 189, 1929, p. 696; *Ann. de Chim.*, 10^e série, t. XIII, 1930, p. 385.

(2) *Loc. cit.*

L'acide crotonique et son amide (trans) vérifient la règle précédente; leur courbe d'absorption est située plus près du visible que celle de leurs isomères respectifs cis; mais, si l'on passe au nitrile, on constate une inversion. M. Bruylants, se basant sur les mesures de l'absorption dans l'ultraviolet et sur la chaleur de combustion du nitrile (P. E. 121°), obtenu à partir de l'acide crotonique, lui avait tout d'abord attribué la formule cis. Par la suite, il a pu montrer qu'il n'en est rien et que ce nitrile a la configuration trans (2).

Ce savant en conclut : « qu'il serait imprudent de se baser exclusivement sur les propriétés physiques de paires d'isomères géométriques pour fixer leur structure. On remarque nettement ici que c'est à la nature du groupe fonctionnel lié à la soudure oléfinique tout autant qu'à leur distribution stérique ou même davantage qu'il y a lieu de rattacher les différences dans les propriétés physiques d'isomères géométriques. Ainsi, lorsque, dans les acides crotoniques et isocrotoniques, on substitue le carbonyle par CN, certaines propriétés en sont à ce point affectées, que cela ferait supposer une filiation inverse; du moins, en est-il ainsi dans le cas présent pour l'absorption dans l'ultraviolet et pour la chaleur de combustion ».

Enfin, dernièrement (1), M. Castille a constaté que les nitrile et amide angélique (cis) ont un coefficient d'absorption plus faible que les dérivés trans, tandis que c'est l'inverse pour les acides.

De l'ensemble de ces faits, il ressort que l'étude de l'absorption des isomères cis et trans ne peut servir de la façon que l'on avait pensé pour déterminer la configuration de ces isomères.

16. Si la mesure de l'absorption dans l'ultraviolet ne permet pas actuellement d'attribuer telle ou telle structure aux stéréoisomères éthyléniques, leur étude a pourtant permis d'observer un fait très important : leur absorption n'est pas la somme des absorptions propres dues aux chromophores et à la liaison éthylénique et, de plus, ils n'ont pas la même couleur.

Déjà, M. Errera (2) s'était étonné de la différence de coloration

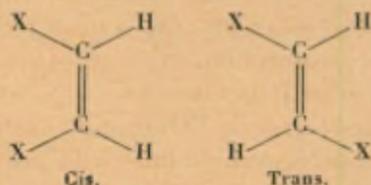
(1) CASTILLE, *Bull. Acad. Roy. Belg.*, 5^e série, t. XVI, 1930, p. 817.

(2) *Loc. cit.*

dans l'ultraviolet des isomères *cis* et *trans* dihalogénés éthyléniques, et il avait attribué cette différence soit « à une influence » relative des atomes les uns sur les autres : dans la forme *cis*, les » deux halogènes étant plus rapprochés doivent s'influencer » davantage que la forme *trans* où ils sont antipodes »; ou bien » comme l'absorption dans l'ultraviolet est surtout déterminée » par la liaison éthylénique, on peut supposer que c'est lorsque » les deux halogènes se gênent le moins (position *trans*) que leur » influence sur la liaison peut être la plus forte ».

Je supposerai que la différence d'absorption reste bien due aux chromophores, mais que ces chromophores ont modifié leur absorption par une influence mutuelle dont je chercherai à définir le caractère.

Considérons deux stéréoisomères possédant sur chacun des atomes de carbone doublement liés un seul groupement chromophore dans l'ultraviolet moyen et que nous désignerons par X. On peut sans inconvénient représenter chacun de ces composés dans le plan par les formules suivantes :



Si l'influence mutuelle des chromophores se transmettait le long de la chaîne, à la façon d'une influence électrique, il n'y aurait aucune différence dans l'absorption de ces isomères puisque, pour chacun d'eux, la longueur de la chaîne qui unit les chromophores est la même.

Il faut donc, pour expliquer la couleur différente de ces isomères, faire intervenir l'influence mutuelle des chromophores suivant leur position respective dans l'espace.

Si cette influence était seulement fonction de la distance réelle des chromophores, le coefficient d'absorption devrait être constamment plus élevé pour celui de deux isomères dans lequel les chromophores sont le plus voisins, c'est-à-dire pour l'isomère *cis*. On a vu en effet dans le chapitre précédent que

L'absorption a une valeur maximum lorsque deux chromophores sont liés directement et que cette valeur diminue rapidement quand la distance qui les sépare augmente. Il s'ensuit que l'influence de la distance spatiale des chromophores ne suffit pas encore à expliquer que, dans certains cas, l'isomère trans possède un coefficient d'absorption plus élevé que son isomère cis. Il semble donc que doive intervenir leur orientation, comme nous allons le comprendre.

CHAPITRE VI.

EXPLICATION DE L'INFLUENCE MUTUELLE DES CHROMOPHORES.

17. Aucune interprétation de l'influence mutuelle de deux chromophores n'avait encore été proposée lorsque René Lucas ⁽¹⁾, cherchant à expliquer les faits qui précèdent et ceux qui suivent, a réussi à en donner (en ce qui concerne le déplacement de l'absorption, mais pas encore en ce qui concerne la variation de l'intensité d'absorption) une explication selon la théorie électromagnétique de l'absorption, explication qui suit et qui se trouve en accord avec les faits observés.

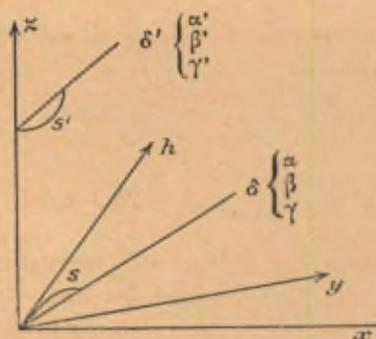
Dans les théories classiques de l'absorption et de la réfraction, on considère ces propriétés comme dues à la présence d'oscillateurs à l'intérieur de la molécule. Divers travaux, ceux de Drude en particulier, ont établi que, dans le domaine ultraviolet, ces oscillateurs sont formés par des électrons susceptibles de vibrer autour de leur position d'équilibre.

D'autre part, la théorie des biréfringences électrique et magnétique, développée par Langevin, ainsi d'ailleurs que différents faits expérimentaux, ont établi qu'en général ces oscillateurs sont caractérisés par une direction de vibration liée à la molécule et entraînée par celle-ci dans ses mouvements. Aucune raison ne s'oppose à ce que les chromophores, porteurs de ces oscillateurs électroniques, ne soient caractérisés, chacun dans le cas le plus simple, par un oscillateur du genre précédent, les positions d'équi-

(1) René LUCAS, *Comptes rendus*, t. 190. 1930, p. 1497.

libre étant à une distance fixée, et les directions de vibration faisant entre elles des angles déterminés. Chacun de ces oscillateurs, s'il était seul, serait caractérisé par une certaine fréquence propre, mais il est clair que les oscillations de l'un des vibrateurs correspondant à un chromophore vont retentir sur les oscillations de l'autre, autrement dit il y aura *couplage* pour employer un terme utilisé dans des circonstances analogues dans l'étude des circuits oscillants électriques.

La théorie du fonctionnement des oscillateurs ainsi couplés placés dans le champ électromagnétique de l'onde est assez simple avec l'ancienne mécanique. En première approximation, pour chaque oscillateur, le champ variable produit par l'électron mobile et les charges positives fixes est analogue à celui d'un doublet électrique et cette assimilation simplifie beaucoup le calcul. Appelons δ et δ' les directions de vibration des électrons



de charge de masse m et distants en moyenne de r . Soient α, β, γ et α', β', γ' les cosinus directeurs des directions δ et δ' , a, b, c , ceux du champ électrique de l'onde lumineuse.

Désignons par k et k' les forces élastiques de rappel. Les équations du mouvement des électrons qui, vibrant séparément, seraient les suivantes :

$$m \frac{d^2 s}{dt^2} + k s = e h (\alpha a + \beta b + \gamma c),$$

$$m \frac{d^2 s'}{dt^2} + k' s' = e h (\alpha' a + \beta' b + \gamma' c),$$

s et s' désignant les déplacements sur δ et δ' deviennent, en tenant compte du couplage,

$$m \frac{d^2 s}{dt^2} + k s = e \left[h(z a + \beta b + \gamma c) + \frac{e s'}{k_0 r^3} (z x' + \beta \beta' + \gamma \gamma') \right],$$

$$m \frac{d^2 s'}{dt^2} + k' s' = e \left[h(z' a + \beta' b + \gamma' c) + \frac{e s}{k_0 r^3} (z x' + \beta \beta' + \gamma \gamma') \right],$$

k_0 désigne ici la constante diélectrique du vide. Nous avons admis, pour simplifier, que le champ électrique a la même valeur aux deux points où se trouvent les oscillateurs. Ceci est pratiquement vérifié pour les longueurs d'onde de l'ultraviolet qui sont grandes par rapport à celle des molécules. Les équations précédentes, lorsqu'on élimine la variable s ou s' , fournissent une équation donnant les fréquences propres ν et ν' de l'ensemble. On trouve ainsi

$$\left. \begin{matrix} \nu \\ \nu' \end{matrix} \right\} = \sqrt{\frac{f^2 + f'^2}{2} \pm \sqrt{\frac{(f^2 - f'^2)^2}{4} + \varphi^2}},$$

f et f' désignent les fréquences propres d'oscillations des chromophores vibrant isolément

$$4 \pi^2 m f^2 = k \quad \text{et} \quad 4 \pi^2 m f'^2 = k'.$$

φ est défini par

$$\varphi^2 = \frac{e^2}{4 \pi m k_0 r^3} (z x' + \beta \beta' + \gamma \gamma').$$

Il y a modification des valeurs des fréquences propres de la manière suivante. Si l'on considère les deux fréquences f et f' et les deux fréquences ν et ν' , les valeurs f et f' seront encadrées par les valeurs ν et ν' , il y a éloignement des valeurs des fréquences d'oscillations (ou d'absorption) sous l'influence du couplage. Dans le cas particulier où les deux chromophores sont identiques $f = f'$, on voit que la fréquence d'absorption unique sera remplacée par deux fréquences, l'une plus grave, l'autre plus aiguë. Le rôle du couplage se trouve précisé par le terme φ^2 qui montre l'influence de la distance spatiale r qui sépare les chromophores et l'influence des directions de vibrations. L'influence du couplage décroît très vite avec la distance, le rôle de l'orientation est tel que la quantité

$$\varphi^2 = \frac{e^2}{4 \pi^2 m k_0 r^3} (z x' + \beta \beta' + \gamma \gamma')$$

peut varier entre la valeur zéro lorsque les directions de vibration sont perpendiculaires entre elles et la valeur maxima

$$\tau_{\max}^2 = \frac{e^2}{2\pi^2 m k_0 r^2},$$

lorsque les directions des vibrations coïncident avec la droite joignant les résonateurs.

Ordres de grandeur. — Prenons le cas simple de deux chromophores identiques, porteurs d'oscillateurs électroniques distants en moyenne de 3 \AA (environ deux fois le diamètre d'un atome de carbone); la fréquence propre de ces résonateurs étant : $f = f' = 1,51.10^{13}$ sec. ce qui correspondrait à une fréquence d'absorption située à $\lambda = 2000 \text{ \AA}$. Dans le cas d'un couplage maximum, on trouve pour les deux nouvelles fréquences $\nu = 1,66.10^{13}$ et $\nu = 1,32.10^{13}$, soit en longueurs d'onde $\lambda = 1800 \text{ \AA}$ et $\lambda = 2250 \text{ \AA}$ environ. Au cas où la distance précédente de 3 \AA séparant les deux chromophores se trouverait doublée (avec la même orientation) les deux nouvelles longueurs d'onde λ et λ seraient respectivement 1970 \AA et 2030 \AA environ. (C'est bien l'ordre de grandeur qui correspond aux mesures.) On voit le rôle considérable de la distance des chromophores sur les fréquences d'absorption.

Il ressort de ces considérations que l'absorption doit constituer un réactif particulièrement sensible aux changements de structure des molécules.

CHAPITRE VII.

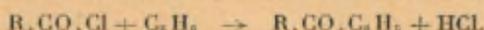
ENROULEMENT DES MOLÉCULES.

18. Ainsi nous devons admettre que l'influence mutuelle de deux chromophores dépend de leur nature et de leur distance absolue, et que cette influence mutuelle peut être décelée par la mesure de l'absorption. Dès lors, l'étude des spectres d'absorption doit permettre de montrer que les molécules n'ont pas toujours une forme allongée, et c'est bien ce qu'en effet beaucoup de faits chimiques semblent prouver.

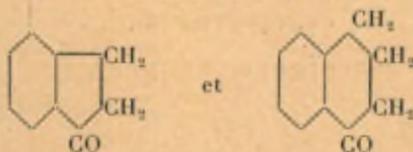
1° *Arguments d'ordre chimique.* — On sait, en effet, que certaines réactions intramoléculaires se font plus facilement que les mêmes réactions entre molécules voisines (formation de lactones, de lactames, d'anhydrides, d'acides, etc.). Ces réactions intramoléculaires se font avec une facilité variable non seulement suivant le nombre d'atomes de carbone qui séparent les deux fonctions, mais encore suivant le nombre et la nature des autres groupements présents.

Parmi de bien nombreux exemples, je citerai celui des acides alcools qui, si la chaîne carbonée qui les unit n'est formée que de CH_2 , ne donnent pas de lactones lorsque les deux fonctions sont en 1-2 et en 1-3; mais si elles sont en 1-4 et en 1-5, les lactones se font avec une facilité telle qu'il est parfois impossible d'isoler l'acide alcool. Lorsqu'un plus grand nombre d'atomes séparent les deux fonctions, sauf dans des cas très rares, il ne se forme plus de lactones.

Plus probant encore est l'exemple suivant : normalement, les chlorures d'acides se condensent avec les carbures aromatiques, le benzène par exemple, pour donner des cétones selon :



Si le radical R renferme un noyau benzénique, la réaction se fait normalement avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO.Cl}$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CH}_2\text{.CO.Cl}$; alors que pour les deux homologues supérieurs $\text{C}_6\text{H}_5\text{.(CH}_2)_2\text{.CO.Cl}$ et $\text{C}_6\text{H}_5\text{.(CH}_2)_3\text{.CO.Cl}$, la réaction ne se fait plus entre molécules voisines, mais sur la même molécule et il se forme même en solution benzénique des cétones cycliques (1).



Or, on admet actuellement que les molécules de solvants forment un « cortège » aux groupements fonctionnels. Si le groupement COCl n'était pas au voisinage immédiat du radical phényle, on ne

(1) M^{lle} AMAGAT, *Bull. Soc. Chim.*, 4^e série, t. 41, 1927, p. 940.

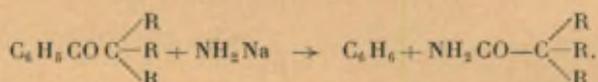
s'expliquerait pas que la condensation n'ait pas lieu entre ce COCl et l'une des molécules de benzène qui l'entourent. Si l'on introduit une double liaison en α vis-à-vis de COCl la forme de la molécule change et la réaction s'effectue entre deux molécules voisines :



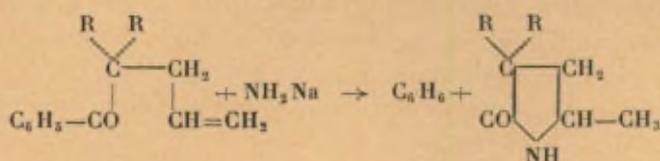
Enfin, je citerai une série de cas particulièrement intéressants puisqu'ils mettent en évidence à la fois par des arguments chimiques et par des mesures d'absorption la proximité de certains radicaux dans l'espace alors qu'ils sont éloignés sur la chaîne carbonée; il s'agit des dérivés allylés des cétones.

La proximité spatiale de la liaison éthylénique et du groupe cétonique est mise en évidence par les réactions de cyclisation qui s'effectuent sous l'influence de l'amidure de sodium.

Lorsqu'on traite les trialkoylacétophénonnes par NH_2Na , il se forme, par scission de la molécule, une trialkoylacétamide et du benzène



Lorsque l'un des radicaux est un radical allyle, il se forme exclusivement une imide cyclique, une pyrolidone



ce qui indique bien la proximité dans l'espace des groupements CO et $CH = CH_2$.

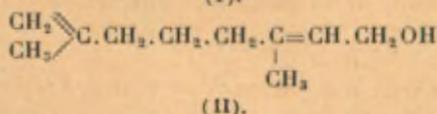
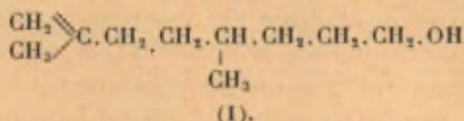
Ce voisinage des deux groupements CO et $CH = CH_2$ se manifeste par ailleurs de telle sorte qu'on ne peut supposer que le rapprochement de ces fonctions n'a lieu que lorsque la rupture s'effectue sous l'influence de NH_2Na .

Leur influence mutuelle, en effet, paralysé leurs caractères

chimiques et certaines des réactions ordinaires de la fonction cétone ne peuvent plus s'effectuer (1).

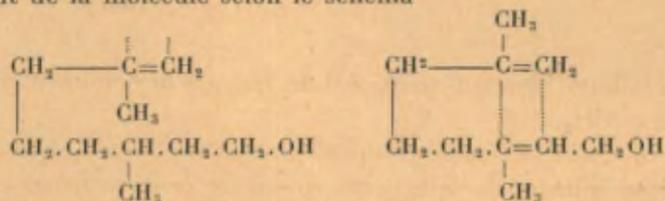
C'est ainsi que, contrairement aux trialcoylacétophénones qui donnent des oximes et des semicarbazones, les allyldialcoylacétophénones ne se combinent ni avec l'hydroxylamine ni avec le semicarbazide, la présence de la double liaison, cependant éloignée sur la chaîne, a donc une influence sur le groupe cétonique : or, comme nous le verrons par la suite, cette influence mutuelle est révélée par l'absorption.

19. 2^o *Arguments d'ordre spectral.* — Arno Muller avait déjà observé (2) que la courbe d'absorption du citronellol (I) qui ne possède qu'une seule liaison éthylénique est située plus près du visible que celle du géranol (II) qui en possède deux :



Si ces molécules avaient des formes droites, on ne pourrait comprendre que la présence d'une liaison éthylénique au voisinage de la fonction alcool ait pour effet de reculer la courbe d'absorption vers l'ultraviolet. On sait, en effet, que la courbe d'absorption de l'alcool allylique est déplacée vers le visible de plus de 150 Å par rapport à celle du propanol.

Pour expliquer cette anomalie, Arno Muller suppose un enroulement de la molécule selon le schéma



(1) HALLER et BAUER et M^{me} RAMART, *Ann. Chim.*, (10), t. 11, 1924, p. 270.

(2) *Ber.*, t. 54, 1921, p. 1466.

les deux liaisons éthyléniques du géraniol sont alors proches l'une de l'autre et leur influence mutuelle a pour effet de modifier leur absorption propre.

Cet exemple est d'autant plus intéressant que l'on connaît la facilité avec laquelle ces substances se cyclisent.

Je puis également citer ce que j'ai observé, avec M^{me} Bruzeau, dans la série des cétones non saturées. Le maximum de la bande d'absorption de la diallyltétraméthylacétone est déplacé vers l'ultraviolet de plus de 150 Å par rapport au maximum des cétones saturées de même structure (hexaméthyl et hexaéthylcétone). Ici encore on ne peut expliquer cette anomalie que par une action mutuelle spatiale des chromophores présents dans la molécule.

Enfin je signalerai encore que la courbe d'absorption du triméthyléthylène se trouve plus près du visible (en moyenne de 100 Å) que la courbe d'absorption du diallyle qui cependant possède deux liaisons éthyléniques.

20. Ce qui précède suggère un enroulement de la molécule ayant pour effet de rapprocher (autant que le permet la rigidité des valences et sans doute périodiquement suivant le nombre d'atomes qui les séparent) les groupes fonctionnels, ceux-ci pouvant se trouver parfois plus proches alors qu'une chaîne plus longue d'atomes de carbone les sépare.

Dans le cas où les molécules s'allongent au maximum, compte tenu de l'angle que paraissent faire deux valences consécutives



et ont par suite des formes telles que l'absorption de chaque terme d'une série homologue $A.(CH_2)_n.B$ (A et B étant des groupements chromophores) doit varier de façon continue dans un même sens à mesure que l'on monte dans la série, puisque la distance qui sépare A et B croît avec n ; et ceci se traduirait comme dans l'hypothèse où la transmission de l'influence électrique se fait le

(¹) SCHEIBE et Rudolf PUMMERER, *Ber.*, 60, 1927, p. 2163.

long de la chaîne par un déplacement régulier, dans un même sens, de la courbe d'absorption, à mesure que n augmente, jusqu'à ce que l'influence mutuelle des chromophores cesse de varier quand on passe d'un terme au terme homologue supérieur. A partir de ce terme, tous les homologues supérieurs auraient la même absorption, comme cela a lieu dans les séries homologues contenant un seul chromophore.

Si, au contraire, la molécule subit un enroulement en sorte que la distance réelle qui sépare A et B devient parfois plus petite lorsque n devient plus grand, l'absorption qui varie avec cette distance réelle des chromophores subira des variations correspondantes et, par suite, la courbe d'absorption ne se déplacera pas régulièrement dans un même sens pour des valeurs croissantes de n .

21. Récemment, une étude dans ce sens a été entreprise sous ma direction. Les premiers résultats obtenus montrent qu'effectivement, pour certaines séries de molécules contenant deux chromophores séparés, par un nombre croissant de groupes CH_2 , l'absorption ne varie pas dans un même sens à mesure que le nombre de CH_2 augmente.

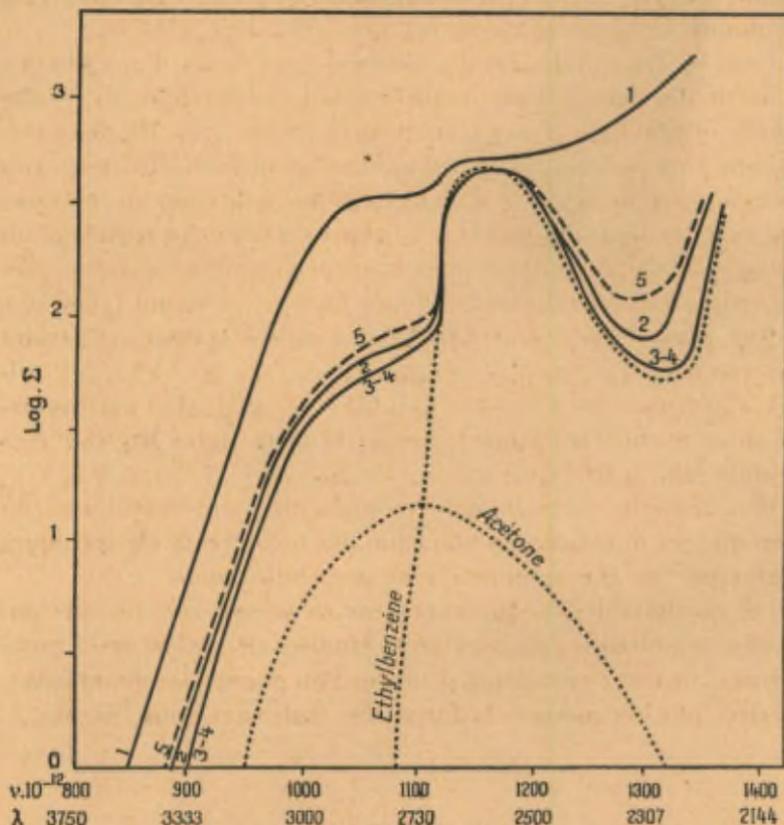
Il en est, en particulier, ainsi dans la série des diacides $(\text{CH}_2)_n \cdot (\text{CO}_2\text{H})_2$.

La courbe d'absorption de ces acides se déplace vers l'ultra-violet quand on passe de l'acide oxalique à l'acide succinique; la courbe de l'acide glutarique est pratiquement semblable à celle de l'acide succinique, puis les courbes des acides pimélique, azélaïque sont situés plus près du visible. M. Chuit, dont on connaît les beaux travaux sur les composés à longue chaîne, a bien voulu me confier des échantillons très purs des diacides supérieurs à l'acide en C_{19} pour lesquels j'ai pu observer des alternances curieuses.

Cependant, je ne considérerai les faits précédents comme définitivement établis que lorsque les synthèses de plusieurs de ces composés, en particulier celles des acides en C_7 , C_9 , C_{10} auront été effectuées. Je reviendrai un peu plus loin sur l'importance de la pureté des produits pour l'étude de l'absorption. La purification par cristallisation répétée ne suffit pas en effet à débarrasser les

diacides fournis par le commerce d'impuretés absorbantes. Et j'ai pu constater, avec M. Grunfeld, que l'acide pimélique, préparé par synthèse et purifié par des cristallisations répétées, nous a fourni des résultats qui, tout en confirmant le phénomène

Fig. VII.



- 1, $C_6H_5CH_2COCH_3$; 2, $C_6H_5(CH_2)_2COCH_3$; 3, $C_6H_5(CH_2)_2COCH_3$;
4, $C_6H_5(CH_3)_2COCH_3$; 5, $C_6H_5(CH_3)_2COCH_3$ en solution dans l'hexane.

décrit (sa courbe d'absorption est déplacée d'environ 80 Å vers le visible par rapport à celle de l'acide succinique), sont différents de ceux que nous avons publiés pour ce qui concerne la partie de la courbe correspondant aux basses fréquences (1).

(1) *C. R. Acad. Sc.*, t. 189, 1929, p. 915.

Les autres séries dont, avec MM. Hoch et Labaume, j'ai étudié l'absorption sont les suivantes : $C_6H_5(CH_2)_nCO_2H$, les aldéhydes $C_6H_5(CH_2)_n-CH-CHO$, les cétones $C_6H_5(CH_2)_n.CO.CH_3$, les



carbures $C_6H_5(CH_2)_n.C_6H_5$, les dicétones $C_6H_5.CO.(CH_2)_n.COC_6H_5$. Je donne ici les courbes des cétones $C_6H_5(CH_2)_n.CO.CH_3$:

Pour les trois premières de ces séries voici ce que l'on observe : à partir des termes pour lesquels $n = 1$, la partie de la courbe correspondant aux basses fréquences, ainsi que les maxima, varient très peu, les minima diminuent graduellement jusqu'aux termes pour lequel $n = 3$, puis, lorsque 5 atomes de carbone séparent les deux chromophores, l'allure de la courbe d'absorption change : le début de la première branche ascendante est plus près du visible que celle du terme précédent et le minimum prend une valeur plus élevée; nous n'avons pu encore étudier les termes supérieurs.

L'absorption des dicétones $CH_3.CO.(CH_2)_n.COC_6H_5$, par contre, ne subit aucun changement, depuis le terme pour lequel $n = 2$ jusqu'à celui pour lequel $n = 8$.

Ceci indique, ou bien que les molécules sont rectilignes, ou bien que les directions de vibration des oscillateurs électroniques portés par les chromophores sont perpendiculaires.

Les résultats déjà acquis sont donc en accord avec un enroulement des molécules, mais les séries étudiées ne sont ni assez nombreuses, ni assez complètes pour que l'on puisse, dès maintenant, préciser par ces mesures la forme des molécules dans l'espace.

CHAPITRE VIII.

ABSORPTION ET RÉACTIVITÉ DES GROUPES FONCTIONNELS.

22. Influence mutuelle de groupes voisins sur la chaîne carbonée.

— On sait que, suivant le nombre et la nature des éléments ou des radicaux fixés sur les atomes de carbone voisins de celui qui porte un groupe fonctionnel, les propriétés chimiques (aptitude à réagir) de cette fonction peuvent être profondément modifiées.

Elles sont parfois exaltées : le caractère acide de l'acide acétique est augmenté lorsque l'on remplace les atomes d'hydrogène du groupe CH_3 par des atomes de chlore (la constante de dissociation qui est de $1,8 \cdot 10^{-5}$ pour CH_3COOH devient égale à $12.000 \cdot 10^{-5}$ pour l'acide trichloracétique). Il en est de même pour le groupe méthylénique CH_2 dans lequel les atomes d'hydrogène possèdent une grande mobilité lorsqu'il est lié directement à des groupes d'atomes tels que : $-\text{CO.R}$, CO OR , COCl , etc.

Elles sont parfois atténuées, et au point que les réactions normales du groupe ne se font plus, ou bien se font difficilement : c'est le cas, par exemple, de l'une des fonctions acides de l'acide camphorique (celle qui est fixée sur un atome de carbone tertiaire), laquelle s'éthérifie et se saponifie très difficilement. C'est encore le cas pour les hexalcoylacétones qui ne donnent ni oxime ni semicarbazone lorsqu'on les traite par l'hydroxylamine ou par la semicarbazide.

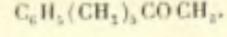
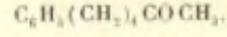
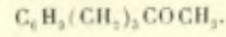
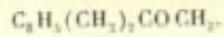
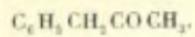
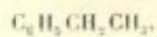
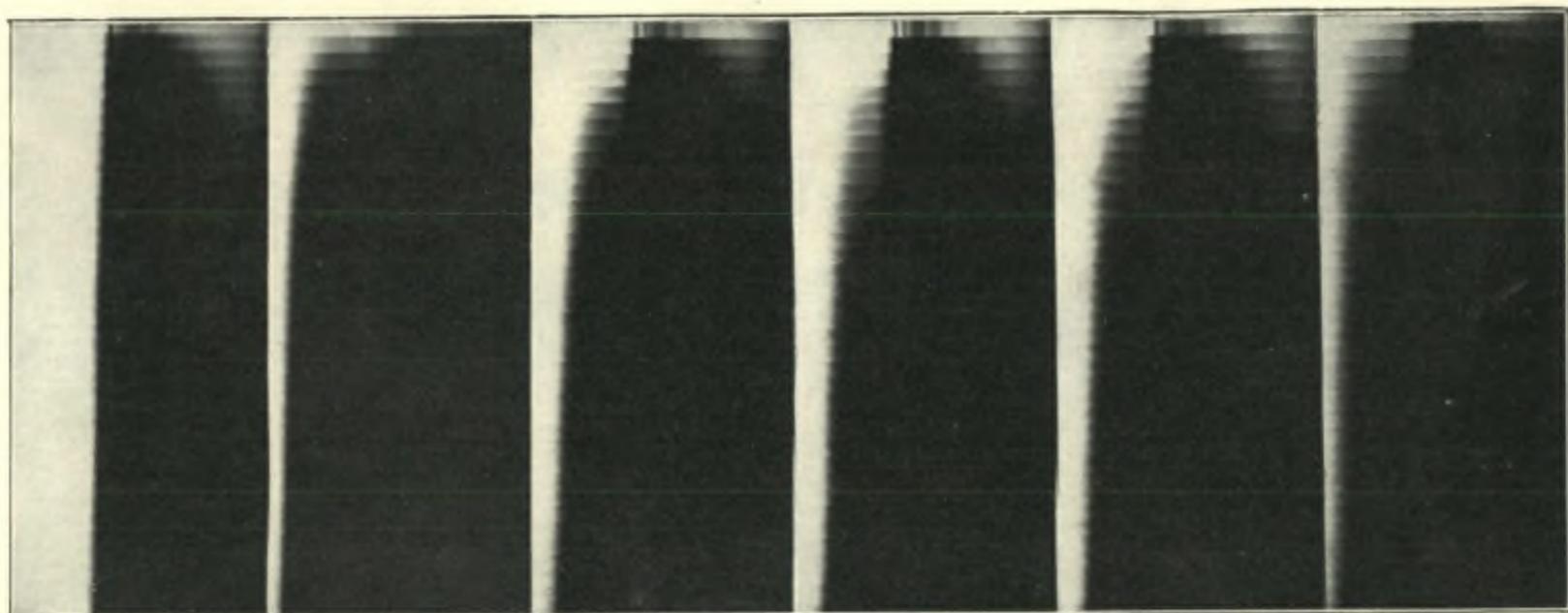
23. Lorsque l'accumulation de radicaux au voisinage d'un groupe fonctionnel a pour effet de diminuer l'activité chimique de ce dernier, ce phénomène a été attribué par V. Meyer à un empêchement stérique : les radicaux voisins du groupe fonctionnel forment autour de celui-ci une sorte de barrière protectrice qui empêche les molécules voisines de venir à son contact.

Cette explication a soulevé des objections sérieuses : tout d'abord, suivant la nature du groupe fonctionnel, un même radical (n'ayant par lui-même aucune action chimique, comme par exemple CH_3 , CH_3CH_2) peut provoquer des effets contraires. Situés au voisinage d'une fonction acide ou cétone, ces radicaux alcoylés diminuent, par leur présence, l'activité de ces fonctions, alors que dans certains cas ils peuvent au contraire exalter les propriétés de la fonction éthylénique. On sait, en effet, que la vitesse avec laquelle le brome se fixe sur l'acide acrylique est multipliée par 3000 quand on effectue cette même réaction sur l'acide diméthylacrylique ⁽¹⁾.

Je ne veux pas faire ici l'historique de cette question qui a été

(1) SUDBOROUGH, *Journ. of. the Chem. Society*, 1910, p. 2456.

Série des Cétones $C_6H_5(CH_2)_nCO.CH_3$
Solution alcoolique N/5.



exposée de façon remarquable par M. Vavon ⁽¹⁾ dans une conférence faite au laboratoire de chimie organique de la Sorbonne et dont je rappellerai, pour l'essentiel, les conclusions. D'après M. Vavon : « L'introduction d'un radical au voisinage d'une » fonction apporte autre chose qu'un encombrement dans l'espace, » le radical a des propriétés chimiques qui influent sur celle de la » fonction déjà existante. Il y a superposition de deux effets, l'un » stérique, l'autre chimique, dont la résultante seule est accessible » à l'expérience. » M. Vavon estime « que l'on peut chercher à » conserver la théorie de l'empêchement stérique dans sa simplicité » primitive en précisant, d'après les données expérimentales, les » cas où elle s'applique : *a.* soit parce que l'empêchement stérique » est très grand ; *b.* soit parce que l'effet chimique est très petit ».

Par suite, « avec les radicaux de faible affinité comme les radicaux saturés de la série grasse l'empêchement stérique est prédominant dans un bon nombre de réactions » et au nombre de ces réactions M. Vavon cite la formation des oximes et des phénylhydrazones de la série grasse.

Cependant, même dans ce dernier cas, où effectivement on ne pouvait prévoir une influence chimique d'un radical alcoyle sur un groupe fonctionnel, il me semble difficile de ne pas se ranger entièrement à l'avis de M. Swarts ⁽²⁾ quand on considère les faits suivants, que l'on n'a pas, à ma connaissance, envisagés de ce point de vue.

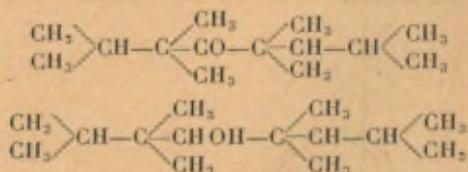
Les hexalcoyl-acétones ne donnent ni oximes ni semicarbazones ; traités par le sodium et l'alcool, elles fournissent normalement les alcools secondaires correspondants ⁽³⁾.

⁽¹⁾ Cette conférence a été publiée dans la *Revue générale des Sciences*, 1924, p. 506.

⁽²⁾ M. SWARTS, dans le remarquable exposé critique de cette question, qu'il a fait ici même, s'exprime ainsi : « Sans nier que certains atomes ou radicaux puissent, dans certains cas, rendre plus difficiles des réactions qui pourraient se faire dans leur voisinage en raison de leur encombrement, il nous paraît infiniment plus probable que dans la plupart des cas la gêne stérique n'est que le phénomène accessoire si tant est qu'elle existe, et qu'il s'agit bien de modification dans les allures du groupement fonctionnel affecté par la fonction chimique des atomes ou des radicaux qui l'entourent, en d'autres mots d'une solidarité fonctionnelle. »

⁽³⁾ HALLER et BAUER, *Ann. de Chim.*, 8^e série, t. 29, 1913, p. 313.

L'alcool ainsi obtenu possède la même structure que la cétone; la protection de la fonction alcool pour les radicaux alcoylés doit donc être la même que pour la fonction cétone, or ces alcools traités par de l'isocyanate de phényle donnent facilement des phényluréthanes, tandis que les cétones, quand on les traite par de l'hydroxylamine (molécule cependant beaucoup plus petite que l'isocyanate de phényle) ne donnent pas d'oxime. Ceci s'observe même avec des cétones et des alcools très ramifiés tels que :



Il faut donc admettre que la modification des propriétés chimiques du groupement fonctionnel dépend plutôt de la nature de ce dernier que de l'encombrement spatial des radicaux. Il s'ensuit que les radicaux alcoyles et le groupe cétonique exercent une influence mutuelle malgré la faible activité chimique dont témoignent ordinairement les radicaux alcoyles.

24. L'étude de l'absorption des cétones de la série grasse apporte un argument précieux en faveur de cette hypothèse.

Les radicaux alcoyles n'ont dans l'ultraviolet moyen aucune absorption propre. Donc, si la couleur d'un chromophore est modifiée par le voisinage d'un tel radical, il est certain qu'il existe entre les deux groupes une influence mutuelle.

Rappelons tout d'abord que les travaux de Rice (1) et de Scheibe (2) ont montré que l'absorption des cétones à chaîne normales $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}$ ne varie pratiquement pas, quelle que soit la valeur de R. Toutes ces cétones possèdent, soit à l'état homogène, soit en solution, une bande d'absorption dont le maximum est situé vers $\lambda_{\text{max}} = 2800 \text{ \AA}$.

Rice, ayant mesuré l'absorption de cétones α substituées : pinacone, hexaméthylacétone, a constaté que leur bande d'absorption

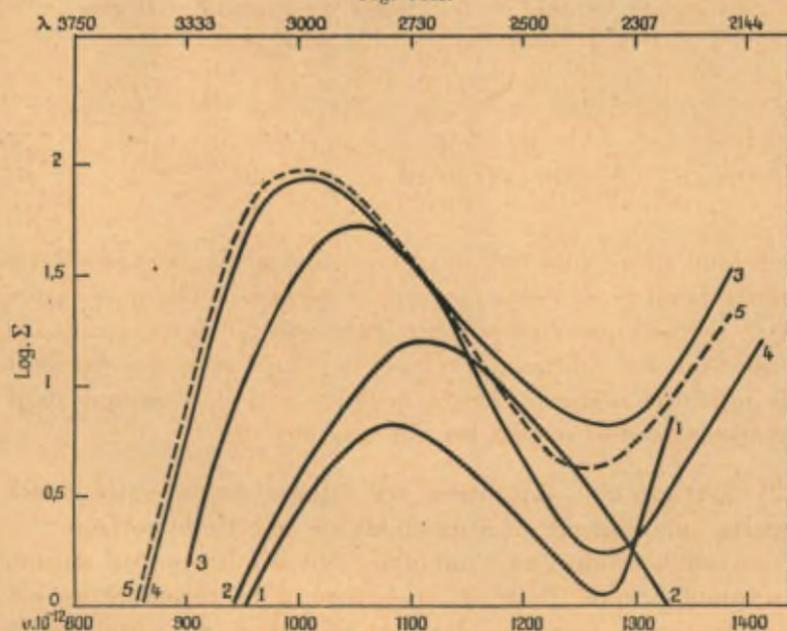
(1) RICE, *loc. cit.*

(2) SCHEIBE, *loc. cit.*

est fortement reculée vers le visible par rapport à celle de l'acétone. Récemment, j'ai repris cette étude ⁽¹⁾ sur un certain nombre d'acétones hexasubstituées, solides à la température ordinaire et qui, par suite, ont pu être purifiées par des cristallisations répétées (l'hexaméthylacétone est liquide à la température ordinaire).

Les résultats de cette étude ont confirmé ce que Rice avait

Fig. VIII.



1, acétaldéhyde; 2, acétone (V. Henri); 3, hexaméthylacétone;
 4, hexaéthylacétone; 5, $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -tétrapropylcyclohexanone.

constaté avec l'hexaméthylacétone : les hexaalcylacétones ont une absorption très différente des cétones non substituées; le maximum de leur bande d'absorption est reculé vers le visible de plus de 150 \AA , le coefficient d'absorption de ce maximum est beaucoup plus élevé que pour les cétones à chaîne normale. Je donne ici les courbes d'absorption de l'acétaldéhyde, de l'acétone

(1) M^{me} RAMART et M^{me} BRUZEAU, *C. R.*, t. 192, 1931, p. 147. Les tétrapropylcyclohexanones nous ont été obligeamment données par M. le professeur CORNUBERT.

et de quelques hexalcoylacétones, les mesures ayant été faites en solution hexanique (fig. VIII).

25. Ce qui précède suggère l'idée qu'à une modification de l'activité chimique d'un groupe fonctionnel correspond une modification de son absorption; ces modifications pouvant être provoquées par des groupements qui n'ont, par eux-mêmes, aucune absorption dans la région de l'ultraviolet moyen et qui ne possèdent qu'une très faible activité chimique comme par exemple les radicaux alcoyles.

On peut s'expliquer par là le comportement anormal tant chimique que spectral du premier terme des séries homologues. On sait, par exemple, que les acides formique et acétique n'ont pas la même absorption, alors que cet acide acétique, ainsi que tous ses homologues supérieurs, ont des courbes d'absorption qui se superposent pratiquement; de même, l'acétone et la diéthylcétone, dont l'absorption diffère, n'ont pas la même activité chimique vis-à-vis de certains réactifs (NH_2Na , SO_4H_2 , etc.).

Je crois devoir signaler combien les faits qui précèdent sont en accord avec les conclusions d'un très intéressant travail du professeur Radulescu ⁽¹⁾ qui considère qu'on ne peut accepter comme exactes les propositions suivantes concernant les relations entre la réactivité des molécules et leur absorption : « Toute substitution chimique qui déplace les bandes d'absorption vers le rouge diminue l'état de saturation de la molécule ⁽²⁾. » « Les corps organiques qui réagissent le plus facilement, qui sont les plus instables, possèdent les bandes ultraviolettes les plus fortes » ⁽³⁾.

Or la bande est déplacée vers le rouge par l'introduction des radicaux saturés au voisinage du groupe CO alors que leur activité chimique diminue. Ces exemples sont d'autant plus suggestifs que les modifications dans l'activité chimique et dans l'absorption du carbonyle ne sont dues qu'à la présence de radicaux saturés.

26. Influence mutuelle entre groupes éloignés sur la chaîne car-

(1) *Bull. de la Soc. des Sciences de Cluj* (Roumanie), t. IV, p. 297.

(2) *Staudinger : Die Ketene*. F. Enke, Stuttgart, 1912, p. 98.

(3) V. HENRI, *C. R.*, t. 156, 1913, p. 1979. *Études de photochimie*, 1919, p. 187.

bonée. — Dans le chapitre précédent, nous avons vu les arguments chimiques qui témoignent de la proximité et de l'influence mutuelle dans les allylacétones du groupe cétonique et de la double liaison. Or ces groupements, séparés par deux carbones, sont éloignés sur la chaîne. On peut ainsi résumer ces arguments : réactions de cyclisation, conduisant à la formation de pyrrolidones par action de NH_2Na sur les allyldialcoylacétophénones, et inertie de la fonction cétone qui ne se manifeste pas pour les cétones saturées de même structure. Or, à ces modifications dans les propriétés chimiques correspondent des variations dans l'absorption.

Ainsi, l'influencé mutuelle des deux groupes CO et $\text{CH} = \text{CH}_2$, voisins dans l'espace, mais éloignés sur la chaîne carbonée, provoque à la fois une modification dans leurs propriétés chimiques et dans leurs propriétés spectrales. On conçoit par suite très bien qu'une influence semblable puisse s'exercer entre atomes ou groupes d'atomes portés par deux molécules voisines.

26 bis. Influence du solvant sur le spectre d'absorption. — Ce qui précède permet de concevoir de façon particulièrement simple qu'un solvant peut modifier l'absorption et la réactivité chimique d'un corps dissous. Nous avons dit que l'accumulation d'alcoyles au voisinage de la fonction cétone exerce sur ce dernier une influence qui se traduit par une variation dans ses propriétés fonctionnelles et dans ses propriétés spectrales. Je ne vois aucune raison pour que les radicaux alcoyles qui entrent dans la constitution d'un solvant ne viennent pas agir sur les chromophores qu'entourent les molécules de ce solvant.

Je signalerai à ce sujet que, dans l'hexane, la modification de la position du maximum d'absorption de la bande de l'acétone est analogue à celle qui est produite par l'introduction sur la molécule d'acétone de radicaux alcoyles :

	max.
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (dans C_6H_{14}).....	2785
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ (sans solvant).....	2747
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$	2770
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2790

et, de même que certains éléments ou radicaux fixés sur une molécule peuvent en modifier les caractères chimiques, de même

une modification de ce genre peut être produite par la présence de molécules voisines (solvants).

Je signale à ce propos une étude très documentée de Scheibe ⁽¹⁾ concernant l'influence des solvants sur les spectres d'absorption, la vitesse et l'équilibre des réactions. C'est dans ce mémoire que j'ai puisé les renseignements relatifs à l'influence des solvants sur l'absorption de l'acétone.

Aussi bien que dans l'étude des influences mutuelles intermoléculaires on doit écarter le cas où cette influence mutuelle des groupements peut produire une transformation qui change le caractère fonctionnel de la molécule (cétone, énol; acide éthylénique, lactone), il faudra écarter le cas où, par suite de l'action mutuelle de deux molécules voisines, il peut se faire une combinaison entraînant la transformation d'une fonction en une autre fonction, comme il arrive par exemple pour le chloral, le diacétyle, le glyoxal.

27. En résumé, il semble raisonnable :

1^o D'expliquer les variations dans l'activité chimique ⁽²⁾ et dans le spectre d'absorption, d'un groupe fonctionnel, suivant les radicaux présents, par une influence mutuelle du groupe fonctionnel et de ces radicaux, sans que l'encombrement de ces derniers intervienne de façon appréciable.

2^o D'admettre, sans toutefois identifier les deux actions, d'une part une certaine analogie entre les effets produits sur l'activité chimique et sur l'absorption d'un groupe fonctionnel par l'influence des radicaux fixés sur la molécule même qui porte la fonction, et d'autre part les effets produits par l'influence des radicaux fixés sur une molécule voisine (solvant). La principale différence entre les deux genres d'influence proviendrait de ce que les radicaux d'une même molécule ont des positions et des directions imposées.

Or, toute variation d'activité chimique à des températures,

⁽¹⁾ *Ber.*, t. 60, 1927, p. 1406.

⁽²⁾ Nous dirons que A aura une réactivité plus grande que B vis-à-vis de C, si la vitesse de combinaison A + C est inférieure à la vitesse de la combinaison B + C, les comparaisons étant faites dans les mêmes conditions de température, de pression, de solvant et de concentration.

disons inférieures à celle du rouge sombre, doit correspondre (Jean Perrin) à l'apparition ou à la disparition de bandes infrarouges (les quanta infrarouges pouvant seuls être fournis en quantités notables à ces températures aux dépens de l'agitation moléculaire). Nous sommes donc assurés d'une correspondance entre ce genre de variation dans le spectre infrarouge et les variations apparues dans le spectre ultraviolet.

CHAPITRE IX.

IMPORTANCE D'UNE PURIFICATION RIGOREUSE.

Les difficultés d'ordre expérimental que l'on rencontre dans l'étude de l'absorption des substances organiques ne proviennent pas des appareils de mesure. On construit des spectrographes qui permettent d'effectuer aisément ces mesures et cela avec une précision suffisante.

Si les progrès n'ont pas été plus rapides dans ce domaine, cela tient à ce que, malgré la richesse immense de composés organiques connus et la variété des méthodes de synthèse, non seulement il est encore bien difficile d'obtenir certaines séries de molécules, comme par exemple les composés à longue chaîne sur lesquels sont fixés des groupements dans des positions parfaitement déterminées (les transpositions intramoléculaires, les cyclisations sont souvent à craindre). Mais surtout il est difficile de préparer les substances à l'état très pur.

Il est bien évident que si l'impureté qui souille le produit étudié s'y trouve en petite quantité et si elle n'absorbe pas dans la même région du spectre mais dans un ultraviolet plus lointain (alcool, eau) la modification de l'absorption due à la présence de cette impureté sera très faible, mais des traces d'impuretés très absorbantes peuvent fausser complètement les résultats et c'est ce qui explique que de bons expérimentateurs ont énoncé des règles inexactes.

— Non seulement il faut toujours pousser aussi loin que possible la purification des produits, mais encore il est parfois indispensable

de réaliser leur synthèse par des méthodes différentes, afin d'étudier leur absorption sur plusieurs échantillons ne pouvant contenir une impureté commune. Je citerai le cas du dibenzyle dont le spectre d'absorption était décrit par différents auteurs comme constitué par deux très larges bandes, l'une comprise entre 3300 et 2700 Å, l'autre entre 2700 et 2300 Å. Comme, d'autre part, des dérivés du dibenzyle, tels que l'hydrobenzoïne, l'acide benzylphénylacétique, etc. ne possédaient pas la première de ces bandes, j'ai alors pensé, ou bien que le dibenzyle avait une structure différente de celle de ses composés, ou bien que tous les échantillons jusque-là étudiés contenaient une même impureté.

J'ai préparé le dibenzyle par deux méthodes différentes : 1^o par action de Na ou de Mg sur le chlorure de benzyle, lui-même obtenu par des méthodes excluant la formation de chlorure de benzylidène; 2^o par condensation du bromo-1-phényl-2-éthane sur le benzène en présence de AlCl₃ (1).

La première de ces méthodes a toujours fourni un dibenzyle possédant les deux bandes signalées plus haut; la seconde méthode a donné un dibenzyle dépourvu de la bande située entre $\gamma = 3300$ et 2700 Å.

Ajoutons que ces deux dibenzyles différaient encore par leur aspect cristallin.

J'ai reconnu, par la suite, que la bande 3300-2700 Å était due à une trace de stilbène (environ 1/4000) qui avait pour effet, non seulement de modifier considérablement le spectre du dibenzyle, mais encore d'en changer l'aspect cristallin.

Enfin, je rappelle que pour obtenir les acides homologues de l'acide acétique à l'état pur (et montrer que la règle suivant laquelle la courbe d'absorption de ces acides se déplace vers le visible n'est pas exacte), il a été nécessaire d'en effectuer la synthèse. A cette fin, nous avons préparé les acides maloniques R. CH. (COOH)₂ qui sont bien cristallisés, et c'est en chauffant ces composés soigneusement purifiés, que nous avons obtenu les acides cherchés.

(1) M^{me} RAMART et M. HOCH, *Comptes rendus*.

CONCLUSIONS.

J'ai tenté, dans cet exposé, de tirer certaines conséquences générales des recherches faites sur l'absorption dans l'ultraviolet par divers observateurs (pour mon compte j'ai étudié environ, sur 2000 clichés, 300 substances).

On a vu ainsi que les groupes CH_3 et CH_2 doivent être considérés comme transparents dans l'ultraviolet de longueur d'onde supérieure à 2000 \AA , et au reste, que les chromophores organiques connus, formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, se réduisent jusqu'à ce jour aux groupes : $\text{C} = \text{O}$, $\text{C} = \text{C}$, $\text{C} \equiv \text{C}$, CO OH .

On a vu que l'additivité ne se vérifie pas, sauf pour des chromophores éloignés (distance absolue); mais une influence mutuelle apparaît généralement quand les chromophores se rapprochent : il y a « couplage », le nouveau spectre encadrant, en général, celui des deux chromophores. Ces faits d'expérience s'interprètent dans une théorie électronique présentée par René Lucas, lequel assimile les chromophores à des vibrateurs dont l'influence mutuelle décroît très vite avec la distance, cette influence devenant nulle pour des directions de vibrations orthogonales, en sorte qu'il sera nécessaire de considérer en ce qui regarde leur influence mutuelle, non seulement la distance absolue de deux chromophores, mais aussi leur orientation relative.

Nous sommes dès lors en état de reconnaître s'il y a enroulement des molécules étudiées, et cette étude, convenablement poursuivie, paraît devoir apporter une contribution utile à la connaissance générale des formes des molécules.

J'ai, d'autre part, pu mettre en évidence une relation certaine entre l'absorption dans l'ultraviolet (et par conséquent dans l'infrarouge) et la réactivité des groupes fonctionnels : tout changement dans l'absorption correspond à un changement dans la réactivité.

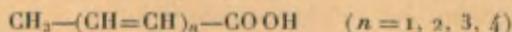
J'ai enfin observé que les influences mutuelles qui se produisent entre des groupes fixés sur une même molécule doivent également se produire quand l'un des groupes appartient aux molécules du solvant qui baignent les molécules du corps étudié, ce qui pourrait

expliquer, en partie, l'influence bien connue des solvants sur les vitesses de réaction et sur les spectres d'absorption.

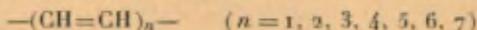
Les mesures que j'ai faites ont pu être réalisées grâce à une subvention de la Fondation Edmond de Rothschild à laquelle j'exprime ici ma reconnaissance. Je tiens aussi à remercier vivement MM. de Laire et Delange qui m'ont fourni gracieusement des quantités importantes des matières premières nécessaires pour la préparation des substances étudiées.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M^{ME} RAMART.

M. KUHN. — Le spectre d'absorption des acides



et des hydrocarbures



a été mesuré par M. A. Smakula. L'examen des courbes obtenues par cet auteur met bien en évidence l'influence de la conjugaison sur l'absorption des composés éthyléniques (1).

M. VAVON. — Je désire rectifier une erreur assez fréquente et que j'ai moi-même commise dans la conférence sur l'empêchement stérique citée par M^{me} Ramart : La notion d'empêchement stérique (« Raumerfüllung ») est due, non à M. V. Meyer, mais à M. Fr. Kehrman qui a publié plusieurs mémoires sur cette question avant M. V. Meyer (*D. Ch. G.*, t. 21, 1888, p. 3315; t. 22, 1889, p. 3263; t. 23, 1890, p. 130; t. 41, 1908, p. 4357; *J. f. ph. Ch.*, t. 40, 1890, p. 189, 257; t. 42, 1890, p. 134).

Je suis d'accord avec M^{me} Ramart sur l'influence chimique que les radicaux alcoylés exercent sur la réactivité de la fonction cétone et je pense que cette influence se superpose au facteur stérique pour modifier les vitesses de réaction.

L'empêchement stérique présenté par une molécule dépend essentiellement du réactif qu'on lui oppose, puisqu'il dépend à la fois de la structure de ce dernier et du champ de forces qui existe entre les deux molécules au moment du contact, forces qui pourront retenir le réactif et lui donner tout le temps nécessaire pour contourner l'obstacle (le choc envisagé ayant lieu entre le réactif et le radical *protégeant* la fonction de la première molécule).

Le facteur stérique agira donc bien dans le même sens pour

(1) M. KUHN montre ces courbes par projection.

toutes les réactions, mais non avec la même intensité. C'est à l'expérience d'indiquer les réactions sensibles à ce facteur. Tout au plus peut-on dire *a priori* qu'il jouera un rôle important, si l'on a affaire à une réaction qui met peu d'énergie en jeu ou qui présente, au départ ou à l'arrivée, des molécules ayant une zone très encombrée.

En ce qui concerne l'action de l'hydroxylamine et de la phénylhydrazine sur les cétones, ou leur hydrogénation catalytique par le platine, les faits connus sont en accord, dans leurs grandes lignes, avec ce que laisse prévoir l'empêchement stérique : la réaction étant d'autant plus lente que le voisinage de la fonction est plus encombré, que les radicaux sont plus nombreux, plus gros et surtout plus ramifiés (l'hydroxylamine agit 30 fois plus vite sur l'*o*-propylcyclohexanone que sur l'*o*-isopropylcyclohexanone).

Il en est de même pour l'action des magnésiens, mais ici la réaction peut être non seulement ralentie, mais modifiée : si l'alcool tertiaire est à zone trop dense, il ne se forme pas, et l'on obtient parfois l'alcool secondaire correspondant à la cétone, cette dernière réaction rencontrant un obstacle moindre.

Un passage du rapport de M. Mills illustre au mieux cette notion d'obstacle stérique : l'activité des acides 66'-dinitrodiphéniques s'interprète par la restriction à la rotation des cycles l'un par rapport à l'autre. restriction due à la rencontre des groupes NO_2 et CO_2H .

La notion d'empêchement stérique est simple et d'un emploi immédiat, elle peut rendre des services, mais il ne faut pas oublier qu'elle ne renseigne que sur l'un des facteurs qui commandent la réaction.

Les travaux de M^{me} Ramart me paraissent susceptibles d'apporter des renseignements précieux sur ces autres facteurs et de conduire ainsi, non au rejet de l'empêchement stérique, mais à une analyse plus précise de cette notion.

M. Lowry. — Il y a 23 ans que j'ai commencé l'étude des spectres d'absorption des composés organiques et déjà, en 1909 et en 1910, j'ai publié quatre mémoires au sujet de « La relation entre les spectres d'absorption et les transformations isomériques ». A cette époque, j'ai cherché à combattre une hypothèse de Baly,

selon laquelle la bande d'absorption si caractéristique des cétones dépendrait d'une transformation céto-énolique, c'est-à-dire en langage moderne, de la migration d'un proton, ce que j'ai nommé en 1923 « Prototropie ».

Ainsi, six années avant qu'ait paru le Mémoire de Rice, cité dans le Rapport, j'avais démontré que, dans les dérivés du camphre, la bande cétonique persiste même dans les composés où tous les atomes d'hydrogène voisins ont été remplacés par quelque autre radical.

M^{me} Ramart mentionne également une autre hypothèse défendue par Baly et ses élèves à Liverpool ainsi que par M. V. Henri : les bandes d'absorption dans l'ultraviolet seraient harmoniques des bandes de l'infrarouge. Je crois que l'école de Liverpool hésite à abandonner cette hypothèse qui ne repose que sur une relation empirique, mais je suis certain qu'elle a été abandonnée par M. V. Henri au moins depuis 1923, quand il montra que les fréquences infrarouges ont leur origine dans le noyau, tandis que les fréquences ultraviolettes sont d'origine électronique.

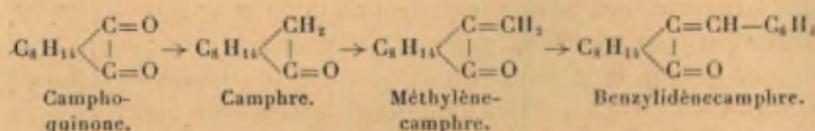
Avant de commenter les principaux points soulevés dans le Rapport, j'aimerais poser une question d'ordre expérimental.

Une expérience de vingt-deux ans dans le domaine des mesures d'absorption, m'amène à exprimer le regret que ces mesures n'aient pas le degré d'exactitude que l'on pourrait souhaiter. On peut mesurer, par exemple, le pouvoir rotatoire du quartz, avec des erreurs de quelques millièmes seulement, mais dans les mesures d'absorption, même en un champ divisé en deux parties, c'est-à-dire en opérant par la méthode à pénombre, on ne peut éviter des erreurs atteignant quelques unités pour 100 sur les coefficients d'absorption. Les erreurs sont plus grandes, je pense, dans les solutions les plus diluées contenant quelques centigrammes de corps dissous par litre et je soupçonne que ces erreurs peuvent être dues à l'absorption de traces du corps dissous par la surface des vases utilisés dans ces expériences.

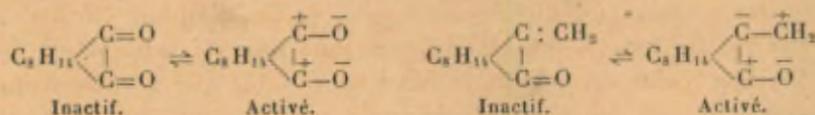
En ce qui concerne l'influence mutuelle de deux chromophores, j'aimerais à rappeler les essais que j'ai faits avec M. Owen en 1924 pour reproduire le spectre d'absorption du β -bromocamphre par l'action combinée de celui du camphre, qui donne une bande d'absorption et pas d'absorption générale, et de celui de quelques

composés bromés simples qui présentent une absorption générale, mais ne possèdent pas de bande d'absorption. L'absorption générale provoquée par CH_3Br était trop faible, celle de $1/2 \text{CH}_2\text{Br}_2$ trop élevée; l'effet d'absorption générale désiré a été obtenu au moyen d'une demi-molécule de $\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Br}$ où l'influence mutuelle des deux atomes de brome était à peu près égale à celle du brome, influencé par le groupe carbonyle du β -bromocamphre.

Je voudrais également rappeler le contraste observé dans les séries :



En passant à la camphoquinone, la bande du camphre est déplacée vers le spectre visible, mais sans changement d'intensité; dans le méthylène camphre et le benzylidène camphre, l'intensité de la bande d'absorption augmente respectivement de 16 fois et de 400 fois, mais sans changement de la longueur d'onde. Cette différence peut être expliquée en notant que, lorsque le groupement carbonyle est ionisé, c'est toujours l'atome d'oxygène qui porte la charge négative, tandis que dans une double liaison éthylénique, l'un ou l'autre des atomes de carbone peut devenir négatif par l'activation; les polarités des camphoquinones sont donc nécessairement croisées, tandis que celles des méthylènes camphres peuvent présenter l'alternance normale.



Dans ce cas, l'examen spectrographique fournit une distinction tranchée entre les deux types de conjugaison, mais l'influence mutuelle de deux chromophores provoque généralement un changement à la fois dans la longueur d'onde et dans l'intensité des bandes d'absorption.

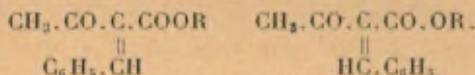
L'idée de couplage avec laquelle M. Lucas cherche à expliquer l'influence mutuelle de deux chromophores est très importante

dans la discussion des relations entre l'absorption et d'autres phénomènes comme la réfraction et la dispersion rotatoire. Le cas particulier cité (p. 271), où « les directions de vibration des oscillateurs électroniques portés par les chromophores sont perpendiculaires », correspond précisément aux conditions énoncées par M. Werner Kuhn, pour qu'apparaisse le pouvoir rotatoire optique. Dans le but de relier le pouvoir rotatoire à l'absorption, il est tout à fait nécessaire de déterminer la forme exacte des courbes d'absorption. L'équation de Ketteler-Helmholtz, basée sur l'hypothèse de l'amortissement d'un simple vibreur, ne correspond pas à la forme des bandes d'absorption données par des composés organiques en solution, puisque la courbe théorique s'étend beaucoup trop largement. On obtient des courbes dont la forme générale est correcte, si l'on adopte une distribution des fréquences d'après leur probabilité, c'est-à-dire une distribution exprimée par la formule exponentielle de Bielecki et Henri. Kuhn et Braun se sont servis d'une formule qui est symétrique *par rapport aux fréquences*, tandis que la formule de Bielecki et Henri donne une courbe asymétrique. Dans les xanthates, par exemple, pour $C_{10}H_{15}O.CS.SCH_3$, que j'ai étudiés avec M. Hudson, les deux bandes d'absorption sont symétriques *par rapport aux longueurs d'onde* et la dispersion rotatoire se conforme à une équation du même type. La distribution des fréquences ne semble être gouvernée par aucune loi générale et peut varier d'un composé à l'autre, mais une fois la forme correcte de la courbe d'absorption découverte, la forme de la courbe de dispersion rotatoire paraît s'en déduire automatiquement.

Des mesures du dichroïsme circulaire du camphre, effectuées par un de mes assistants de recherche dans le laboratoire de Werner Kuhn, ont révélé le fait remarquable que le dichroïsme circulaire est concentré dans une étroite section de la bande d'absorption du côté des grandes longueurs d'onde. Cette observation montre qu'une bande qui ne peut être résolue par les méthodes ordinaires pourrait se révéler comme étant complexe, si elle donne lieu à l'activité optique. En rapport avec le caractère complexe de la bande d'absorption, la dispersion rotatoire de la vapeur, étudiée dans mon laboratoire, montre un maximum principal correspondant à celui de la courbe du dichroïsme circulaire, avec

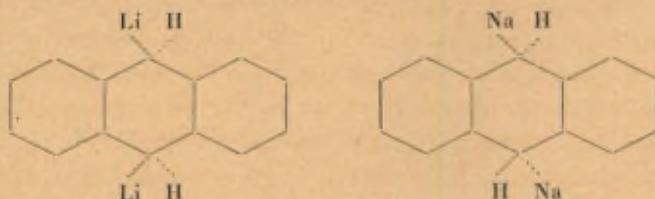
indication d'un maximum secondaire du côté des longueurs d'onde les plus courtes, ce qui correspond peut-être à un dichroïsme circulaire plus faible du composant principal de la bande d'absorption.

M. SCHLENK. — Bien que les méthodes spectroscopiques soient importantes pour la distinction entre les configurations *cis* et *trans* en chimie organique, l'application dans ce domaine est néanmoins limitée aux cas où le groupement éthylénique est lié à trois ou quatre groupements « chromophores ». Souvent le choix des formes que l'on appellera *cis* ou *trans* est laissé à l'appréciation de celui qui les découvre. L'ester benzylidèneacétique fournit un exemple simple de ce cas. En voici les deux formes possibles :



Laquelle faut-il considérer comme forme *cis*, et laquelle comme forme *trans* ?

Le chimiste organicien sait qu'il existe souvent une différence de couleur entre les formes *cis* et *trans* des substances colorées. Un cas où cette différence est attribuable à une isomérisie *cis-trans* par rapport au noyau est fourni par les produits d'addition d'un métal alcalin avec l'anthracène : la combinaison lithinée de ce composé est violet intense, la combinaison sodée est bleue. Cette différence de couleur n'est pas attribuable à la nature du métal, mais à une différence de constitution stérique :



La difficulté rencontrée par M^{me} Ramart pour s'assurer de l'absence du stilbène dans le dibenzyle pourrait être levée par l'étude de l'action du lithium ; ce métal donne avec le stilbène un produit d'addition rouge intense, alors que le dibenzyle ne réagit pas

dans ces conditions. C'est là probablement le moyen le plus sûr pour préparer du dibenzyle privé de stilbène puisque ce dernier corps régénère le dibenzyle par l'action de l'eau sur la combinaison du stilbène avec le lithium.

M. JAEGER. — Je voudrais savoir si M^{me} Ramart a étudié, à l'aide du microscope polarisant, les cristaux apparemment hexagonaux du dibenzyle qu'elle a purifié. Il est bien connu que les cristaux du dibenzyle ordinaire montrent toujours dans la lumière polarisée linéaire et convergente une division en six sections biaxes, c'est-à-dire des anomalies optiques dues à des tensions internes. Il est possible que la présence de petites traces de stilbène en solution solide dans les cristaux du dibenzyle soit la cause des tensions internes et de la biréfringence anormale. On disposerait alors, peut-être, par l'examen en lumière polarisée, d'une méthode simple pour juger de la pureté du dibenzyle obtenu.

M. JEAN PERRIN. — Il est généralement admis aujourd'hui que toute absorption de lumière se traduit, à l'échelle moléculaire, par la métamorphose de telle ou telle molécule « ordinaire » en une molécule « activée », l'énergie absorbée pour l'activation étant $h\nu$, où h est la constante de Planck, et ν la fréquence de la radiation absorbée.

D'autre part, selon la théorie classique d'Arrhénius (vérifiée par ses conséquences relatives à l'action de la température sur les vitesses de réaction), c'est grâce à de telles *molécules activées* (dont la proportion toujours très faible croît rapidement avec la température), remplacées à mesure qu'elles disparaissent, que se font la plupart des réactions (toutes celles dont la vitesse grandit avec la température). Pour les réactions purement *thermiques*, c'est-à-dire poursuivies à température constante à l'abri de tout éclaircissement, le quantum $h\nu$ d'activation doit être fourni, soit par la radiation isotherme où baigne nécessairement la matière en expérience, soit par l'énergie d'agitation moléculaire, grâce à des chocs *équivalents*, capables de fournir ce quantum $h\nu$. (J'ai pu indiquer en quelle proportion précise interviennent l'agitation moléculaire et la radiation interne.) Et par suite, on comprend

que les quanta pour lesquels la fréquence ν correspond au visible ou à l'ultraviolet, pratiquement inexistant dans la matière en expérience, tant que sa température reste inférieure, disons à celle du rouge sombre, n'interviennent pas dans les réactions produites à une telle température. C'est seulement aux températures élevées, ou bien quand on éclaire de l'extérieur (*photochimie*) que de tels quanta peuvent intervenir.

On comprend dès lors que, pour tout chimiste, une part de l'intérêt que présente la connaissance d'une bande d'absorption tient en ce que la lumière correspondante constitue un moyen de faire entrer en réaction le corps absorbant. Et un parallélisme certain existe entre, d'une part, le spectre d'absorption d'une espèce chimique, et, d'autre part, l'ensemble de ses possibilités de réaction.

L'un des intérêts que présente le travail de M^{me} Ramart-Lucas, travail relatif à l'absorption dans l'*ultraviolet*, est donc de pouvoir guider les recherches sur la *photochimie* généralement encore inconnue des corps étudiés.

Mais on pourrait penser que les résultats de ce travail n'ont pas d'utilité pour la chimie aux températures ordinaires, à l'abri de la lumière ultraviolette. Or, cependant, M^{me} Ramart a mis en évidence une corrélation certaine entre, d'une part, les variations dans le spectre ultraviolet d'absorption qui accompagnent des changements dans la distance ou l'orientation relative de certains groupements, et d'autre part, la réactivité chimique aux températures ordinaires. Nous sommes donc forcés de penser qu'une variation correspondante doit se produire dans le spectre infrarouge d'absorption, et nous sommes conduits à désirer que la théorie de M. René Lucas puisse se préciser et s'étendre de manière à nous renseigner sur ce sujet.

Des mesures corrélatives d'absorption dans l'infrarouge seront en même temps nécessaires et formeront une extension naturelle du travail de M^{me} Ramart-Lucas.

M. ROBINSON. — Au cours de son intéressant Rapport, M^{me} Ramart a mentionné de nombreux exemples de l'influence de la proximité spéciale sur la réactivité des centres moléculaires et l'influence mutuelle à distance d'un groupement carboxyle et d'une double liaison a été discutée. D'autres exemples importants

se rencontrent dans le passage des dérivés terpéniques aliphatiques en dérivés cycliques, comme la transformation du citronellal en acétate d'isopulégyle. Le cas du *carbonyle-éthylène* paraît analogue au cas bien connu des combinaisons du tétranitrométhane et des substances non saturées, ce qui conduit à l'apparition de couleurs visibles. Dans un alcaloïde, la cryptopine, un groupement carboxyle et un groupement méthylimine exercent de même une influence mutuelle l'un sur l'autre; ici cette influence est plus prononcée et affaiblit la fonction basique de l'atome d'azote, aussi bien que la fonction cétonique du carboxyle. Le point qui paraît *le plus important* est que l'influence d'un groupement sur un autre groupement, qu'ils soient *directement rattachés* l'un à l'autre ou voisins dans l'espace, est essentiellement une influence polaire. Le développement plus complet de ce sujet anticiperait sur l'exposé de mon Rapport, mais il convient néanmoins d'insister ici sur l'importance des effets polaires.

On peut déduire du Rapport de M^{me} Ramart et des remarques de M. Vavon que l'hypothèse de l'empêchement stérique peut être exprimée de la manière suivante : « Deux atomes ne peuvent occuper le même emplacement en même temps. »

Je suis en parfait accord avec cette manière de voir; d'autre part, les exemples suivants peuvent être cités pour illustrer le rôle des effets polaires :

1^o Le contraste entre la stabilité du chlorure de 2.6-dinitrobenzoyle et la réactivité du chlorure de picryle;

2^o La comparaison des réactivités du tétraméthyléthylène et du tétraphényléthylène; le premier de ces composés est difficile à hydrogéner et facile à bromer, tandis que l'inverse a lieu pour le second composé;

3^o Le glyoxal est jaune, mais l'oxalate d'éthyle est incolore (dans la région du spectre visible). De même, le benzile est jaune, tandis que le 4.4-diéthoxybenzile est incolore. L'effet des groupements éthoxyde sur le système dicarbonyle n'est donc pas du tout stérique, mais entièrement polaire.

Des tests semblables peuvent être appliqués dans de nombreux cas, et l'on trouve généralement que les effets réactionnels sont de caractère nettement polaire.

LES PARACHORS

PAR M. S. SUGDEN

INTRODUCTION.

La notion de parachor repose sur une relation empirique entre la tension superficielle et la densité, donnée par l'équation

$$(I) \quad \gamma = C(D - d)^2,$$

dans laquelle γ est la tension superficielle d'un liquide, D sa densité et d la densité de sa vapeur, ces trois valeurs étant mesurées à la même température. On constate dans ces conditions que C possède bien une valeur constante pour un liquide déterminé, dans un intervalle très étendu de température et jusqu'à quelques degrés en dessous du point critique.

Cette formule a été d'abord obtenue par Kleeman (*Phil. Mag.*, t. 19, 1910, p. 783; t. 21, 1911, p. 92) en développant une théorie d'attraction moléculaire; elle est basée sur l'hypothèse que l'attraction entre molécules varie comme l'inverse de la onzième puissance de la distance. Kleeman n'appliqua la formule qu'à l'étude de quelques liquides seulement, et rejeta l'hypothèse sur laquelle elle était basée, les données relatives aux chaleurs latentes ne concordant pas d'une manière satisfaisante.

Plus tard, et indépendamment, MacLeod (*Trans. Faraday Soc.*, t. 19, 1923, p. 38) découvrit à nouveau cette formule (I), et montra qu'elle s'applique avec une remarquable exactitude, à un grand nombre de liquides normaux. Quelques exemples en sont donnés au tableau I.

TABLEAU I. — *Vérification de l'équation de Mac Leod.*

Benzène.		Chlorobenzène.		Alcool éthylique.	
<i>t.</i>	C.	<i>t.</i>	C.	<i>t.</i>	C.
20.....	48,4	12.....	32,0	30.....	57,6
61.....	49,1	81.....	32,4	80.....	61,2
90.....	49,0	123.....	32,4	110.....	60,1
150.....	49,3	180.....	32,3	140.....	63,0
210.....	49,4	240.....	32,1	170.....	63,9
270.....	56,3	300.....	33,5	200.....	66,4
280.....	129,3	333.....	37,9	230.....	69,9
$t_c = 288^{\circ},5.$		$t_c = 359^{\circ},2.$		$t_c = 243^{\circ}.$	

Pour des liquides associés tels que l'alcool éthylique, la constante C de Mac Leod augmente faiblement quand s'élève la température.

Pour des liquides normaux, l'équation (I) exprime de façon précise la relation entre la tension superficielle et la température pour un large intervalle de cette dernière; elle peut par conséquent être utilisée pour comparer les volumes moléculaires aux températures auxquelles un liquide possède une tension superficielle constante.

Soient γ_1 une tension superficielle arbitraire à laquelle la comparaison est faite, et D_1 et d_1 , respectivement, la densité du liquide et celle de la vapeur à la température à laquelle le liquide possède cette tension superficielle; soient γ , D et d la tension superficielle, les densités du liquide et de la vapeur à une autre température quelconque.

On déduit de l'équation (I)

$$C^{\frac{1}{3}} = \frac{\gamma_1^{\frac{1}{3}}}{(D_1 - d_1)} = \frac{\gamma^{\frac{1}{3}}}{(D - d)},$$

de telle sorte que

$$D_1 - d_1 = (D - d) \frac{\gamma_1^{\frac{1}{3}}}{\gamma^{\frac{1}{3}}}.$$

Si γ_1 est convenablement choisi, d_1 est très petit comparé à D_1 et peut être négligé. Le volume moléculaire à l'état liquide pour

une tension superficielle γ_1 est ainsi donné par l'expression

$$\frac{M}{D_1} = \frac{1}{\gamma_1^{\frac{1}{4}}} \frac{M\gamma_1^{\frac{1}{4}}}{D-d} = \frac{1}{\gamma_1^{\frac{1}{4}}} MC^{\frac{1}{4}},$$

et est donc proportionnel au poids moléculaire, multiplié par la racine quatrième de la constante de Mac Leod. Cette valeur peut évidemment être déterminée à toute température convenablement choisie.

Il est évident que la valeur de la tension superficielle arbitrairement choisie γ_1 , à laquelle la comparaison doit être faite, affecte à peine la grandeur du facteur $\frac{1}{\gamma_1^{\frac{1}{4}}}$; il convient par conséquent de choisir $\gamma_1 = 1$. On peut, dans ce cas, définir une grandeur [P] par la relation

$$(II) \quad [P] = \frac{M\gamma_1^{\frac{1}{4}}}{D-d} = MC^{\frac{1}{4}}.$$

Cette grandeur [P] est appelée le *parachor*, de $\pi\alpha\rho\alpha =$ mis à côté de et de $\kappa\acute{o}\rho\alpha =$ espace (SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, t. 125, 1924, p. 1185).

Une comparaison des volumes moléculaires, à des tensions superficielles égales est significative, car elle tient compte des grandes variations de pression interne des liquides. La pression interne ne peut être mesurée directement, pas plus que son rapport avec la tension superficielle ne peut être exprimé simplement, étant donné que la loi d'attraction entre molécules liquides affecte une forme très compliquée. Toutefois, comme la tension superficielle et la pression interne augmentent simultanément, une comparaison des volumes moléculaires à tension superficielle égale sera grossièrement équivalente à une comparaison sous pression interne égale. On devrait donc s'attendre à ce que les régularités constatées il y a bien des années, par Kopp, pour les volumes moléculaires à la température d'ébullition, prennent une signification plus précise si l'égalité de tension superficielle est imposée comme base de comparaison. Cette attente a été justifiée, puisque le parachor s'est révélé comme une fonction additive simple de certaines constantes représentant la part d'influence des atomes et des modes de liaison existant dans la molécule.

LE PARACHOR EN TANT QUE PROPRIÉTÉ ADDITIVE.

Lorsqu'on dresse la liste des parachors des termes d'une série homologue, on constate qu'il existe une différence quasi constante de 39 unités pour chaque groupe CH_2 ajouté à une molécule. Quelques exemples sont donnés au tableau II.

TABLEAU II. — *Parachors dans des séries homologues.*

Paraffines.	[P].	CH_2 .	Dérivés du benzène.	[P].	CH_2 .
$\text{C}_2 \text{H}_6$	110,5	40,3	$\text{C}_6 \text{H}_6$	206,0	39,6
$\text{C}_3 \text{H}_8$	150,8	$39,8 \times 3$	$\text{C}_7 \text{H}_8$	245,6	38,8
$\text{C}_6 \text{H}_{14}$	270,2	39,1	$\text{C}_8 \text{H}_{10}$	284,4	38,7
$\text{C}_7 \text{H}_{16}$	309,3	38,3	$\text{C}_9 \text{H}_{12}$	323,1	38,6
$\text{C}_8 \text{H}_{18}$	347,6	39,6	$\text{C}_{10} \text{H}_{14}$	361,7	40,3
$\text{C}_{10} \text{H}_{22}$	426,9		$\text{C}_{11} \text{H}_{18}$	402,0	
Esters.	[P].	CH_2 .	Nitriles.	[P].	CH_2 .
$\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$	138,2	39,1	$\text{CH}_3 \text{CN}$...	121,6	38,6
$\text{C}_3 \text{H}_6 \text{O}_2$	177,3	40,0	$\text{C}_2 \text{H}_5 \text{CN}$...	160,5	39,1
$\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$	217,3	38,2	$\text{C}_3 \text{H}_7 \text{CN}$...	199,6	37,6
$\text{C}_5 \text{H}_{10} \text{O}_2$	255,5	39,8	$\text{C}_4 \text{H}_9 \text{CN}$...	237,2	39,4
$\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_2$	295,3	37,7	$\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{CN}$...	276,6	39,5
$\text{C}_7 \text{H}_{14} \text{O}_2$	333,0	38,6	$\text{C}_6 \text{H}_{13} \text{CN}$...	316,1	$39,6 \times 2$
$\text{C}_8 \text{H}_{16} \text{O}_2$	371,6		$\text{C}_8 \text{H}_{17} \text{CN}$...	395,2	

On constate aussi que les parachors des substances isomères sont presque identiques; en particulier lorsque la structure des isomères diffère seulement par la position d'un groupe ou d'une liaison dans la molécule, les parachors ne présentent qu'une faible différence. Les valeurs données dans le tableau III illustrent ce point.

TABLEAU III. — *Parachors d'isomères.*Esters $\text{C}_4 \text{H}_8 \text{O}_2$.

Formiate d'isoamyle	293,6
Acétate d'isobutyle	295,1
Propionate de propyle <i>n</i>	295,3
Butyrate d'éthyle.....	293,6
Isobutyrate d'éthyle	292,9
Valérianate de méthyle	292,5

TABLEAU III (suite). — Parachors d'isomères,

Isomères géométriques.			
Fumarate de méthyle.....			308,5
Maléate de méthyle.....			309,6
Mésaconate de méthyle.....			341,9
Citraconate de méthyle.....			346,1
Cinnamate de méthyle.....			373,9
Allocinnamate de méthyle.....			376,1
α -Bromocinnamate de méthyle.....			426,6
α -Bromoallocinnamate de méthyle..			427,9
β -Bromocinnamate de méthyle.....			424,8
β -Bromoallocinnamate de méthyle..			427,5
Dérivés benzéniques disubstitués.			
Substituants.	Ortho.	Méta.	Para.
CH ₃ , CH ₃	293,8	283,8	283,8
CH ₃ , NO ₂	301,1	300,6	302,8
Cl, NO ₂	299,9	298,9	300,0
Br, NO ₂	312,9	313,5	313,5
CH ₃ , CN.....	290,6	295,6	294,4
Heptanes.			
<i>n</i> -Heptane.....			311,0
2-Méthylhexane.....			309,6
3-Méthylhexane.....			306,6
3-Ethylpentane.....			304,0
2 : 2-Diméthylpentane.....			305,4
2 : 3- ".....			303,4
2 : 4- ".....			305,6
3 : 3- ".....			304,2
2 : 2 : 3-Triméthylbutane.....			301,6

Les données relatives aux substances isomères montrent que l'influence de la position d'un substituant est faible. En première approximation, le parachor peut être considéré comme une fonction additive de constantes appropriées des atomes et des modes de liaison présents dans la molécule. Les constantes atomiques peuvent être déduites de la façon suivante :

Soient :

- C la part d'influence d'un atome de carbone;
- H la part d'influence d'un atome d'hydrogène;
- x la part d'influence d'une simple liaison.

(On admet que les liaisons exercent la même influence dans C—C et C—H.)

Pour deux homologues successifs de la série paraffénique, on aura

$$(2) \quad C_n H_{2n+2} [P] = nC + (2n+2)H + (3n+1)x,$$

$$(3) \quad C_{n+1} H_{2n+4} [P] = (n+1)C + (2n+4)H + (3n+4)x.$$

Soustrayant (2) de (3), il vient

$$CH_2 = C + 2H + 3x = 39,0.$$

Cette équation combinée à (2) ou à (3) fournit deux équations à trois inconnues; il est dès lors nécessaire de faire une hypothèse relativement à x . En supposant x égal à zéro, on peut obtenir la constante de l'hydrogène, en soustrayant $n CH_2$ du parachor de la paraffine $C_n H_{2n+2}$. Pour les paraffines allant jusqu'à $C_{10} H_{22}$, la valeur moyenne pour $2H$ trouvée par ce procédé est de $34,2$; comme CH_2 est égal à $39,0$, C égale $4,8$. Ces constantes fondamentales peuvent ensuite être utilisées pour calculer d'autres parachors atomiques et structuraux.

Les constantes atomiques et structurales déduites de cette façon présentent une grande régularité. Non seulement la constante d'un atome est à peu près la même dans tous ses composés, mais il en est encore ainsi pour les constantes de liaison. Ceci peut être illustré par les données relatives aux substances contenant une double liaison, et inscrites dans le tableau IV.

TABLEAU IV. — *Double liaisons non polaires.*

Substances.	Formules.	[P] obs.	$\Sigma[P]$.	Double liaison.
Ethylène.....	$CH_2=CH_2$	99,5	78,0	21,5
Amylène.....	$C_5H_7CH=CH_2$	218,2	195,0	23,2
Acétone.....	$Me_2C=O$	161,5	137,0	24,5
Méthyléthylcétone.....	$Me Et C=O$	198,2	176,0	22,2
Sulfure de carbone.....	$S=C=S$	144,7	101,2	$21,8 \times 2$
Sélénosulfure de carbone...	$Se=C=S$	156,4	113,8	$21,3 \times 2$
Éthylthiocarbimide.....	$Et N=C=S$	211,7	160,6	$25,5 \times 2$
Chlorure de nitrosyle.....	$Cl N=O$	108,1	86,8	21,3
Diéthylnitrosamine.....	$Et_2 NN=O$	260,3	235,2	25,1
Azobenzène.....	$C_6H_5N=NC_6H_5$	429,5	405,0	24,5

$\Sigma [P]$ y représente la somme des constantes atomiques et structurales autres que celles de la double liaison; en soustrayant $\Sigma [P]$ de $[P]$ observé, on obtient la valeur écrite dans la dernière colonne de ce tableau.

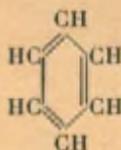
Ainsi, la double liaison accuse des valeurs assez voisines dans $C = C$, $C = O$, $C = S$, $C = Se$, $C = N$, $N = O$ et $N = N$. On constate de façon analogue que la même constante convient pour la triple liaison dans les dérivés acétyléniques et dans les nitriles, et que la constante pour un anneau à six chaînons est la même dans le cas de composés homocycliques et hétérocycliques.

Les constantes atomiques et de liaisons, pour autant qu'on les connaisse actuellement, sont réunies dans le tableau V. Les valeurs données entre parenthèses sont incertaines à ± 10 unités près; celles marquées d'un astérisque sont probablement exactes à ± 3 unités près; les autres sont exactes à ± 1 unité près.

Le parachor moléculaire peut être prévu en additionnant les constantes des atomes et des liaisons présents dans la molécule d'après l'expression

$$[P] = \Sigma [A] + \Sigma [S],$$

où $\Sigma [A]$ représente les constantes atomiques et $\Sigma [S]$ les constantes structurales. Ainsi le calcul pour le benzène se fait de la façon suivante :



C_6	$6 \times 4,8$	28,8
H_6	$6 \times 17,1$	102,6
3 doubles liaisons....	$3 \times 23,2$	69,6
Anneau à 6 chaînons.....		6,1
		207,1
[P] calc.....		207,1
[P] obs.....		206,0

TABLEAU V. — *Parachors atomiques et structuraux.*

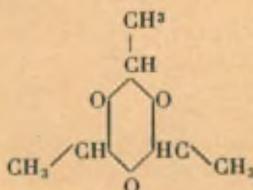
Symboles.	Éléments.	[P].
A	Argon.....	54,0
Ag	Argent.....	63 *
Al	Aluminium.....	38,6*
As	Arsenic.....	50,1
Au	Or.....	61 *
B	Bore.....	16,4
Ba	Baryum.....	(106)
Be	Béryllium.....	37,8*
Bi	Bismuth.....	80 *
Br	Brome.....	68,0
C	Carbone.....	4,8
Ca	Calcium.....	(68)
Cd	Cadmium.....	(70)
Cl	Chlore.....	54,3
Cr	Chrome.....	54,0*
Cs	Cæsium.....	(150)
Cu	Cuivre.....	(46)
F	Fluor.....	25,7
Ga	Gallium.....	50 *
H	Hydrogène.....	17,1
He	Hélium.....	20,5
Hg	Mercure.....	69,0
I	Iode.....	91,0
K	Potassium.....	(110)
Li	Lithium.....	(50)
Mo	Molybdène.....	(80)
N	Azote.....	12,5
Na	Sodium.....	(80)
Ne	Néon.....	25,0
Ni	Nickel.....	(50)
O	Oxygène.....	20,0
Os	Osmium.....	80 4*
P	Phosphore.....	37,7
Pb	Plomb.....	76 *
Rb	Rubidium.....	(130)
S	Soufre.....	48,2
Sb	Antimoine.....	66,0
Se	Sélénium.....	62,5
Si	Silicium.....	27,8
Sn	Étain.....	57,9
Te	Tellure.....	79,4
Ti	Titane.....	45,0*

TABLEAU V (suite). — Parachors atomiques et structuraux.

Symboles.	Éléments.	[P].
Tl	Thallium.....	64 *
W	Tungstène.....	(90)
Zn	Zinc.....	51 *
O ₂	dans les esters.....	60,0
	Triple liaison.....	46,6
	Double liaison.....	23,2
	Anneau à 3 chaînons.....	16,7
	» 4 »	11,6
	» 5 »	8,5
	» 6 »	6,1
	Doubles liaisons semipolaires.....	— 1,6
	Liaison polaire.....	— 1,6
	Singlet.....	—11,6

Les éléments sont rangés suivant l'ordre alphabétique de leurs symboles.

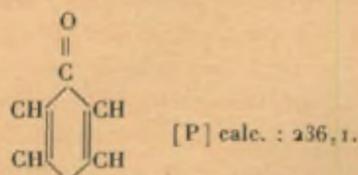
De même, le parachor de la paraldéhyde est bien d'accord avec sa structure cyclique.



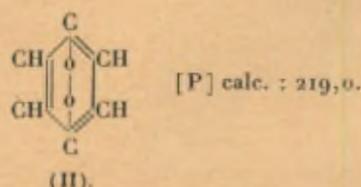
C ₆	6 × 4,8.....	28,8
H ₆	12 × 17,1.....	205,2
O ₂	3 × 20.....	60,0
Anneau à 6 chaînons.....		6,1
[P] calc.....		300,1
[P] obs.....		299,0

Puisque le parachor est peu influencé par le changement de position d'un groupe substituant ou d'une liaison dans la molécule, il rendra peu de services pour décider de la structure de substances isomères, à moins que la différence de structure n'implique le choix entre une double soudure et un anneau, ou le changement de grandeur d'un anneau. Un exemple de ce type est donné par les deux formules des quinones (GARNER et SUDGEN, *J. Chem.*

Soc., 1927, p. 2877). La formule habituelle (I) contient quatre doubles liaisons et un anneau à six chaînons, tandis que la formule de peroxyde contient trois doubles liaisons et deux anneaux à six chaînons.



(I).



(II).

Les parachors calculés figurent à côté des formules, et diffèrent considérablement, la valeur 236,8 trouvée expérimentalement indique clairement l'exactitude de la première formule.

Il a été démontré de même que la *p*-benzoquinone, la 2-méthyl-1.4-benzoquinone, le chlorure de succinyle, la forme la moins fusible du chlorure de phtalyle, le benzile, et le 2.2-diméthoxybenzile, contiennent tous deux groupes carbonyles, tandis que la forme la plus fusible du chlorure de phtalyle possède un anneau oxydique.

D'autres applications du parachor à de semblables problèmes sont discutés dans *The Parachor and Valency*, London, 1929, p. 44-52.

VALIDITÉ DU CARACTÈRE ADDITIF DU PARACHOR.

Dans une étude préliminaire d'ensemble basée sur les données connues (SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, t. 125, 1924, p. 1177), les parachors de 167 substances ont été calculés à partir des tensions superficielles et des densités observées, et ont été comparés à ceux

obtenus en additionnant les constantes atomiques et structurales correspondantes. Pour 145 substances, la différence était inférieure à 2 pour 100, elle était inférieure à 1 pour 100 pour 104 substances. Depuis lors, on a déterminé les parachors d'environ 200 nouvelles substances, et dans presque tous les cas, le règle d'additivité a été vérifiée à 2 pour 100 près. On a constaté plus tard que quelques-uns des plus grands écarts observés dans l'étude première étaient dus à une purification incomplète des substances utilisées.

Il est toutefois devenu de plus en plus évident que le parachor, tout en accusant un caractère additif marqué, est légèrement affecté par des influences constitutives. Cela ressort clairement des parachors des heptanes isomères (tableau III).

Des substances contenant les groupes $>CR_2$ et $>C(COOR)_2$ ont aussi des parachors inférieurs de quelques unités aux valeurs calculées et les deux atomes d'oxygène dans les esters ont une constante de 60 au lieu de 63,2, valeur calculée pour deux atomes d'oxygène et une double liaison. D'autre part, des substances contenant de longues chaînes hydrocarbonées, tendent à donner des parachors plus élevés que ceux prévus par l'usage des constantes du tableau V.

C'est pour cette raison que Mumford et Phillips (*J. Chem. Soc.*, 1929, p. 2112) ont proposé de porter la valeur de l'incrément de CH_2 de 39 à 40 unités, augmentation justifiée jusqu'à un certain point par les parachors élevés des composés à longues chaînes. Ils introduisent aussi des constantes de tension dont la valeur varie de — 3 à — 9 unités, destinées à rendre compte des ramifications de chaînes, de l'accumulation de groupes négatifs, etc. L'usage de ces nouvelles constantes améliore considérablement la concordance entre les parachors observés et calculés.

Dans l'opinion de l'auteur, la complication supplémentaire introduite dans le calcul des parachors par l'usage de ces nouvelles constantes est à peine justifiée par l'augmentation de la précision qui en résulte. Rappelons que le parachor, tout en étant à peu près indépendant de la température, présente néanmoins souvent une faible variation et peut augmenter de quatre unités entre le point de fusion et le point d'ébullition. Ceci dépasse la valeur de quelques-unes des constantes de Mumford et Phillips. De

même, la valeur de CH_2 dans différentes séries homologues varie de 38 à 40 unités. Il en résulte que pour la plupart des composés, on ne peut avoir confiance en la réciproque de l'argument de Mumford et Phillips, suivant laquelle le nombre de chaînes latérales pourrait se déduire de la connaissance du parachor, puisque les constantes de tension sont du même ordre de grandeur que les erreurs expérimentales et les variations dues à la température. L'auteur préfère, pour cette raison, maintenir les constantes moyennes du tableau V; il reconnaît que l'on doit s'attendre à de faibles influences constitutives, et qu'il convient en général de ne tirer des conclusions relatives à la structure que de différences de parachor suffisamment grandes.

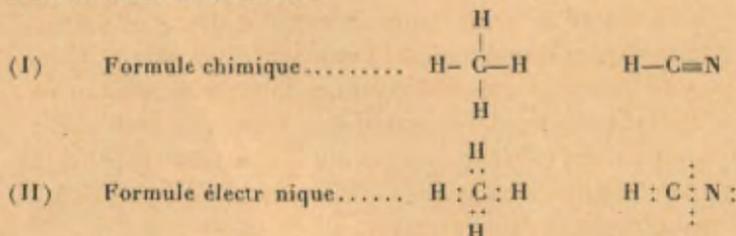
DOUBLES LIAISONS SEMI-POLAIRES.

Le développement de la théorie électronique de la valence par Kossel, Lewis, Langmuir et d'autres n'implique aucun changement dans les formules de la plupart des substances organiques. Les formules chimiques sont facilement transformées en formules électroniques, en remplaçant chaque liaison chimique par une paire d'électrons mis en commun. Un examen plus attentif des deux types de formules, montre que cette règle reste exacte, aussi longtemps que les atomes manifestent dans le composé envisagé, une valence caractéristique, que l'on peut qualifier de *normale*. Celle-ci est facilement définie comme suit : « Si le nombre des électrons de valence présents dans un atome est x , sa valence normale sera x ou $8 - x$, selon que l'une ou l'autre de ces valeurs sera la plus faible. » Ainsi pour la première période du tableau de Mendeleeff, nous avons

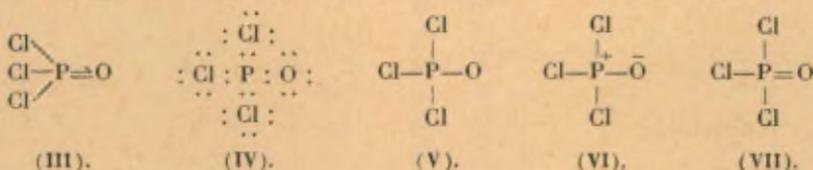
Éléments.	Li.	Be.	B.	C.	N.	O.	F.	Ne.
x	1	2	3	4	5	6	7	8
Valence normale....	1	2	3	4	3	2	1	0

Les deux règles du doublet et de l'octet se vérifient pour les composés dans lesquels tous les éléments manifestent leur valence normale; c'est-à-dire que toutes les liaisons sont formées par des paires d'électrons mis en commun, et que le nombre d'électrons, partagés ou non, de la couche périphérique d'un atome ne dépasse

jamais huit. A titre d'exemples simples, on peut citer les formules du méthane et de l'acide cyanhydrique. Dans la grande majorité des composés organiques, les éléments manifestent leur valence normale, et la théorie électronique n'introduit aucun changement fondamental de structure.



Il y a toutefois des substances pour lesquelles, la théorie électronique conduit à de nouvelles formules, différant considérablement des anciennes. Il en est ainsi surtout pour des substances renfermant de l'azote et du phosphore pentavalents (dont la valence normale est trois) et du soufre ou du sélénium tétra ou hexavalents (dont la valence normale est deux). Un exemple particulier tiré d'une classe importante de ces composés à valences supérieures est fourni par l'oxychlorure de phosphore. Si le phosphore est considéré comme pentavalent, l'oxygène est généralement représenté, dans la formule, porteur d'une double liaison, comme en (III). La théorie électronique conduit à la formule (IV), laquelle, transposée en formule chimique (V), ne laisse subsister qu'une seule liaison entre le phosphore et l'oxygène. Lowry a montré que dans cette liaison entre le phosphore et l'oxygène, une électrovalence se superpose à une covalence, de telle façon qu'elle serait constituée



d'une liaison polaire et d'une liaison non polaire (*Trans. Faraday Soc.*, t. 18, 1923, p. 285). Ce type de liaison peut être appelée double liaison semi-polaire et diffère essentiellement, par sa structure, de la double liaison non polaire de l'éthylène, laquelle est

constituée par deux covalences. La double liaison semi-polaire peut se formuler par les symboles utilisés en (VI) et (VII), tous deux proposés par Lowry.

Les deux types de double liaison exercent une influence très différente sur le parachor (SUGDEN, REED et WILKINS, *J. Chem. Soc.*, t. 27, 1925, p. 1525). Des exemples du type non polaire ont été donnés déjà au tableau IV, et la valeur moyenne de leur constante de parachor est de 23,2 unités. Quelques exemples de doubles liaisons semi-polaires sont cités dans le tableau VI, on constatera que ce mode de liaison n'exerce qu'une faible influence sur le parachor. La valeur moyenne trouvée est de $-1,6$; ce qui est du même ordre de grandeur que l'erreur expérimentale, mais la plupart des substances renfermant une double liaison semi-polaire, accusent une petite valeur négative pour cette constante.

La différence entre les effets des deux types de double liaison est toutefois importante, de sorte que le parachor fournit une méthode expérimentale, capable de décider lequel des deux modes de liaison est présent dans une molécule déterminée.

TABLEAU VI. — *Double liaisons semi-polaires.*

Substances.	Formules.	[P]		Double liaison semi-polaire.
		obs.	Σ [P].	
Oxychlorure de phosphore ..	$\text{Cl}_2\text{P}\equiv\text{O}$	217,6	220,6	$-3,0$
Phosphate d'éthyle.....	$(\text{Et})_2\text{P}\equiv\text{O}$	399,1	403,0	$-3,9$
Chl rure de thionyle.....	$\text{Cl}_2\text{S}\equiv\text{O}$	174,5	176,8	$-2,3$
Chlorure de sulfuryle.....	$\text{Cl}_2\text{S}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$	193,3	196,8	$-1,6 \times 2$
Sulfate de méthyle.....	$(\text{MeO})_2\text{S}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$	238,9	240,4	$-0,8 \times 2$
Sulfate d'éthyle.....	$(\text{EtO})_2\text{S}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array}$	313,8	318,4	$-2,3 \times 2$

Dans le tableau VII, les valeurs trouvées expérimentalement pour le parachor sont comparées aux valeurs calculées en supposant : *a.* que la double liaison est non polaire; *b.* qu'elle est semi-polaire. On verra que les parachors fournissent une preuve évidente de la présence de doubles liaisons non polaires dans le carbonate d'éthyle et le chlorure de nitrosyle, tandis que le diphenylsélénoxyde

et la diphenylsulfone contiennent des doubles liaisons semi-polaires.

TABLEAU VII. — Détermination du type de double liaison.

Substances.	Formules.	[P] obs.	[P] calc.	
			semi-polaire.	non polaire.
Carbonate d'éthyle.....	(EtO) ₂ C=O	277,4	253,4	278,2
Chlorure de nitrosyle...	ClN=O	108,1	85,2	110,0
Diphénylsélénioxyde.....	(C ₆ H ₅) ₂ Se=O	461,6	460,9	485,7
Diphénylsulfone.....	(C ₆ H ₅) ₂ S $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$	503,5	504,1	549,9

Cette méthode d'investigation a aussi été appliquée à un grand nombre de composés de l'azote, du soufre, du sélénium, etc. Les conclusions auxquelles on a abouti relativement à la structure des groupes typiques sont résumés dans le tableau VIII.

TABLEAU VIII. — Nature non polaire ou semi-polaire des doubles liaisons.

Groupes.	Formules.	Références.
Ethylène.....	\diagup C=C \diagdown	(¹)
Carbonyle.....	\diagup C=O	(¹), (²)
Thiocarbonyle.....	\diagup C=S	(²)
Sélénocarbonyle.....	\diagup C=Se	(²)
Thiocarbimide.....	-N=C=S	(²)
Nitroso.....	-N=O	(²)
Nitrite.....	-O-N=O	(²)
Azo.....	-N=N-	(¹)
Nitro.....	-N $\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow O \end{smallmatrix}$	(²)
Azoxy.....	-N=N- $\begin{smallmatrix} \downarrow \\ O \end{smallmatrix}$	(²)

TABLEAU VIII (suite). — Nature non polaire ou semi-polaire des doubles liaisons.

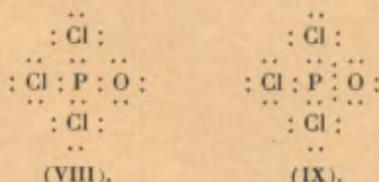
Groupes.	Formules.	Références.
Oximino.....	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$	(¹)
Diazo.....	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \\ \parallel \\ \searrow \text{N} \end{array} \end{array}$ ou $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}\equiv\text{N} \\ \diagdown \end{array}$	(²)
Triazo.....	$-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \\ \parallel \\ \searrow \text{N} \end{array}$	(³)
Isonitrile.....	$-\text{N}\equiv\text{C}$	(⁴)
Phosphate.....	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{P}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	(⁵)
Sulfoxyde } Sulfite } Sulfinate }	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	(⁶)
Sulfate } Sulfonate } Sulfone }	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \diagdown \end{array}$	(⁷), (⁷)
Sélénoxyde.....	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Se} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \diagdown \end{array}$	(⁸)
Chromate.....	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{Cr} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O} \end{array} \\ \diagdown \end{array}$	(⁷)
Tétoxyde d'osmium.....	$\text{Os}(=\text{O})_4$	(⁹)

Références. — (¹) SUGDEN, *Journ. Chem. Soc.*, 425, 1924, p. 1177. — (²) SUGDEN, REED et WILKINS, *Ibid.*, 427, 1925, p. 1525. — (³) HENLEY et SUGDEN, *Ibid.*, 1929, p. 1058. — (⁴) LINDEMANN et GROGER, *Ber.*, 63, 1930, p. 715. — (⁵) LINDEMANN, WOLTER et GROGER, *Ber.*, 63, 1930, p. 702. — (⁶) LINDEMANN et THIELE, *Ber.*, 1928, p. 1529. — (⁷) FREIMAN et SUGDEN, *Journ. Chem. Soc.*, 1928, p. 263. — (⁸) BRISCOE, PEEL et ROBINSON, *Journ. Chem. Soc.*, t. 56, 1930. — (⁹) LINDEMANN et WIEGREBE, *Ber.*, 63, 1930, p. 1650; HAMMICK, NEW, SIDGWICK et SUTTON, *Journ. Chem. Soc.*, 1930, p. 1876.

En même temps que les doubles liaisons non polaires et semi-polaires, le tableau donne la formule admise pour les diazoïques, laquelle contient une liaison polaire superposée à une double liaison non polaire, et celle des isonitriles, qui renferme une liaison polaire superposée à une triple liaison non polaire.

Il est remarquable que pour tous ces composés, la formule déduite de la détermination expérimentale du parachor est en

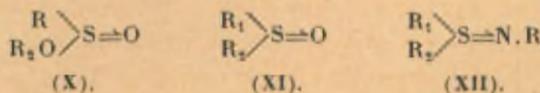
harmonie avec la règle de l'octet de Lewis. Dans tout composé renfermant une double liaison semi-polaire, la transformation de celle-ci en une double liaison non polaire entraînerait la formation d'une coque électronique de plus de huit électrons autour de l'un des atomes participant à la liaison. C'est ce que l'on voit aisément dans les formules électroniques (VIII) et (IX) de l'oxychlorure de phosphore.



Dans la formule semi-polaire (VIII), tous les atomes ont une couche périphérique de huit électrons, mais dans la formule (IX), qui possède une double liaison non polaire entre l'oxygène et le phosphore, ce dernier aurait une coque électronique de dix électrons.

On remarquera aussi qu'il doit exister à l'intérieur de la molécule des composés à double liaison semi-polaire un gradient de potentiel qui tendrait à attirer les électrons vers les atomes chargés positivement et conduirait à la formation d'une double liaison non polaire. En dépit de ces forces électrostatiques, la règle de l'octet limite le nombre de liens de covalence qu'un atome peut former, et prévoit de façon précise le nombre de doubles liaisons semi-polaires dans la molécule. On n'a encore découvert aucune substance pour laquelle le parachor implique la présence d'une coque de plus de huit électrons; dans l'opinion de l'auteur, les données dont il est question dans ce chapitre fournissent de forts arguments expérimentaux en faveur de la validité générale de la règle de l'octet.

La présence de doubles liaisons semi-polaires dans certains composés sulfurés, a aussi été confirmée par des preuves stéréochimiques. Ainsi les sulfinates (X), les sulfoxydes (XI) et les sulfonylimines (XII) ont été isolés sous des formes optiquement



actives (PHILLIPS, *J. Chem. Soc.*, t. 127, 1925, p. 2552; HARRISON, KENYON et PHILLIPPS, *Ibid.*, 1926, p. 2079; CLARKE, KENYON et PHILLIPS, *Ibid.*, 1927, p. 188). L'asymétrie de ces molécules s'explique très difficilement si la double liaison du soufre est du type non polaire.

Si, par contre, l'une des liaisons du soufre avec l'oxygène est semi-polaire, on est conduit à regarder l'atome de soufre comme se trouvant hors du plan défini par les trois groupes qui y sont attachés : de cette façon, la molécule pourra être représentée par un édifice asymétrique.

Si l'atome de soufre ne se trouve pas dans le plan des trois groupes, on peut s'attendre à ce que des substances renfermant deux fois la fonction sulfoxyde ou une fonction analogue présentent l'isométrie géométrique. Ceci a été vérifié expérimentalement pour quelques disulfoxydes et composés similaires (BELL et BENNETT, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1798; 1928, p. 86).

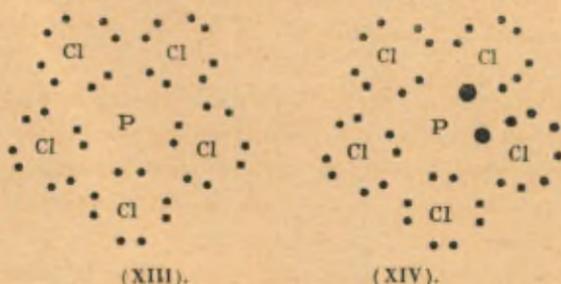
Il est à remarquer que la double liaison semi-polaire des composés dont il est question dans ce chapitre est identique au lien de coordination de Sidgwick (*J. Chem. Soc.*, t. 123, 1923, p. 725).

Toutefois, comme Sidgwick conclut à la présence de tels liens dans des composés de coordination qui peuvent avoir une structure différente, l'auteur préfère se servir du terme descriptif « semi-polaire » qui n'implique aucune hypothèse quant à la nature des liens dans les composés de coordination.

PERHALOGÉNURES.

Les perhalogénures des éléments des groupes (V), (VI) et (VII) du tableau périodique soulèvent un problème d'un autre genre. Dans les composés tels que le pentachlorure de phosphore, l'hexafluorure de soufre, etc., plus de quatre atomes sont fixés sur l'atome central; il en résulte qu'il faut abandonner soit la règle du doublet, soit celle de l'octet. Si l'on admet, comme on le fait généralement, que chaque atome d'halogène est tenu par un doublet, la formule du pentachlorure de phosphore peut s'écrire comme en (XIII), ce qui implique une coque électronique de dix électrons associée à l'atome de phosphore. Il est toutefois

possible de maintenir la règle de l'octet, en abandonnant celle du doublet, et admettant que deux des atomes de chlore soient



fixés au moyen d'un électron partagé, constituant ainsi un « singlet » [formule (XIV)].

L'auteur préfère cette dernière manière de voir, surtout pour les raisons suivantes : 1° il n'y a pas de preuve expérimentale de la présence invariable des doublets; 2° les parachors des composés à doubles liaisons semi-polaires, fournissent des preuves expéri-

TABLEAU IX. — *Singlets.*

Substances.	Formules.	[P] obs.	Σ [P].	Singlet.	Références.
pentachlorure de phosphore.....	$\text{Cl}_2\text{P}\begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	282,5	309,2	-13,3	(¹)
pentachlorure d'antimoine.....	$\text{Cl}_2\text{Sb}\begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	311,8	337,5	-12,8	(¹)
pentachlorure de sélénium.....	$(\text{HO})_2\text{Se}\begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	222,8	245,3	-11,3	(²)
pentachlorure de tellure.....	$\text{Cl}_2\text{Te}\begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	268,1	296,6	-14,2	(²)
pentachlorure de diphenyltellure.....	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Te}\begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	547,3	568,0	-10,3	(⁴)
» de dianisyltellure.....	$(\text{C}_7\text{H}_7\text{O})_2\text{Te}\begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	663,3	686,0	-11,4	(⁴)
» de diméthyltellure.....	$(\text{CH}_3)_2\text{Te}\begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	282,5	300,2	- 8,9	(⁴)
» de diéthyltellure.....	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Te}\begin{array}{l} \diagup \text{Cl} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	425 0	451,6	-13,3	(⁴)

Références. — (¹) SUGDEN, *Journ. Chem. Soc.*, 1927, p. 1173. — (²) HENLEY et SUGDEN, *Ibid.*, 1929, p. 1058. — (³) SIMONS, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 52, 1930, p. 3488. — (⁴) BURSTALL et SUGDEN, *Journ. Chem. Soc.*, 1930, p. 229.

mentales précises en faveur de la validité générale de la règle de l'octet; 3^o l'hypothèse des singlets fournit une solide interprétation des parachors des perhalogénures et des composés de coordination.

Les parachors des perhalogénures présentent tous une importante anomalie négative. Les données y relatives sont réunies dans le tableau IX.

Les singlets sont représentés dans les formules au moyen de lignes pointillées, et leur valeur moyenne a été trouvée égale à environ — 12 unités.

C'est là précisément la valeur à laquelle on peut s'attendre d'après les constantes de parachor des liaisons simple, double et triple. On assigne arbitrairement la valeur zéro à la simple liaison (page 6) et chaque électron partagé en excès par rapport aux deux premiers augmente le parachor de 11,6 unités. Il en résulte qu'une diminution d'un électron dans la liaison donne la constante de parachor du singlet, soit — 11,6, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale (tableau IX).

Liaison.	Nombre d'électrons.	P.
Triple	6	46,6
Double	4	23,2
Simple.....	2	0 0
Singlet	1	-11,6

On peut toutefois donner une autre explication des particularités des parachors des perhalogénures et des composés de coordination, laquelle n'implique pas l'hypothèse des singlets (SUDGEN, *J. Chem. Soc.*, 1929, p. 3232; *The Parachor and Valency*, Londres, 1929, p. 110-113, cf. avec SIPPÉL, *Ber.*, t. 63, 1930, p. 2185). On constate que les formules des perhalogénures, dans lesquelles tous les atomes sont liés par des doublets, impliquent pour les éléments considérés un plus grand nombre d'électrons partagés que celui que ces éléments admettent en valence normale. Ainsi, par exemple, l'atome de phosphore est normalement trivalent et met en commun, avec le chlore, trois de ses électrons dans le trichlorure. De même, le chlore partage normalement un électron avec un autre atome. Dans le pentachlorure de phosphore, le nombre normal d'électrons partagés doit

donc être de huit : trois pour l'atome de phosphore, et un pour chaque atome de chlore. La formule (XIII) à doublets contient cependant dix électrons, soit deux de plus que le nombre normal.

Les constantes atomiques du phosphore et du chlore sont déduites de l'étude de composés dans lesquels ces éléments manifestent leur valence normale et partagent le nombre normal d'électrons. Il s'ensuit que les anomalies de parachor, constatées dans les perhalogénures, peuvent s'interpréter en assignant à l'électron partagé une constante négative. Il en est déjà tenu compte dans les valeurs choisies comme constantes atomiques pour les composés à valence normale; mais les perhalogénures, qui sont supposés contenir un excès d'électrons partagés, devraient, pour cette raison, présenter une anomalie négative. En effet, si nous faisons l'hypothèse simple et séduisante qu'un électron non partagé exerce sur le parachor une influence plus grande de 11,6 unités que celle d'un électron partagé, on pourra interpréter toutes les anomalies de parachor, attribuées aux singlets dans les perhalogénures et les composés de coordination, en remplaçant les singlets par des doublets. Chaque singlet, ainsi remplacé, donnerait un excédent d'un électron partagé et interviendrait dans l'anomalie observée pour $-11,6$ unités (s'il est fait usage des constantes atomiques habituelles).

Il est à remarquer que dans les composés à doubles liaisons semi-polaires, le nombre total d'électrons partagés est normal, et que dès lors, on ne doit s'attendre à aucune anomalie du parachor. Ainsi, dans l'oxychlorure de phosphore, le nombre d'électrons partagés est de huit; le nombre normal est donné par la somme de trois pour le phosphore, d'un pour chaque atome de chlore et de deux pour l'atome d'oxygène, ce qui donne encore huit. Il est vrai que le phosphore partage un nombre d'électrons supérieurs à son nombre normal, mais cet excès est exactement compensé par le nombre plus petit d'électrons en commun avec l'oxygène.

Il y a toutefois plusieurs objections à faire à cette hypothèse des doublets comme mode invariable de liaison, et de la diminution du nombre d'électrons partagés. En premier lieu, il y a les preuves de la validité générale de la règle de l'octet, fournies par les parachors des composés à double liaison semi-polaire. On voit difficilement, par exemple, pourquoi l'octet existerait dans

l'oxychlorure de phosphore, et non pas dans le composé très voisin qu'est le pentachlorure de phosphore.

La seconde objection résulte de la vérification expérimentale de l'hypothèse d'une diminution du nombre d'électrons partagés. Il existe quelques composés dans lesquels le nombre des électrons partagés par un élément, change sans qu'il y ait compensation du nombre des électrons partagés par un autre élément (compensation qui existe dans l'oxychlorure de phosphore).

De l'étude de semblables composés, il résulte que l'effet du partage d'un électron supplémentaire sur le parachor peut être déterminé directement. Les valeurs à l'appui sont données dans le tableau X.

TABLEAU X. — Influence du partage d'électrons.

Substances.	[P] obs.	[P] calc.	Influence du partage.
Mercure.....	69,4	-	-
Mercure diphényle.....	448,7	449,4	-0,3 × 2
Cuivre.....	46	-	-
Caproïlacéonate de cuivre.....	861,0	862,0	-1,0
Composés thalleux..... Tl =	65,5	(voir tableau XI)	
Diméthylthalliumbenzoylacéone.....	523,7	524,6	-0,4 × 2

Le mercure métallique est monoatomique à l'état vapeur et très vraisemblablement à l'état liquide; il en résulte que le parachor comportera la part d'influence exercée par deux électrons non partagés, lesquels sont mis en commun dans le mercure diphényle. La valeur donnée pour [P] calc. utilise la constante atomique trouvée pour le métal et ne tient aucun compte de l'influence de la mise en commun d'électrons; l'évaluation d'une influence de ce genre peut être réalisée en soustrayant [P] calc. de [P] obs. On verra que cette influence est très petite. Les composés du cuivre et du thallium conduisent à la même conclusion; le calcul du parachor de composés de coordination du même type est discuté à la page 316.

D'autres objections à cette hypothèse de la contraction accompagnant le partage d'électrons sont discutées ailleurs de façon plus développée (*The Parachor and Valency*, Londres, 1929, p. 112, 133). On remarquera toutefois que cette hypothèse conduit à la conclusion que la double et la triple liaison comportent seule-

(X représente un équivalent du métal; un singlet, — un doublet, et = un triplet.) Les formules (XVIII a) et (XVIII b) sont équivalentes, pour autant qu'il s'agisse du parachor; dans (XVIII b) les électrons sont répartis de façon à obtenir une formule plus symétrique, et une répartition plus probable des polarités (SUGDEN, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 1173; 1929, p. 316).

Les parachors calculés pour les structures (XVII) et (XVIII) accusent une différence de 23,2 unités pour chaque résidu β dicétonique, différence due à la présence d'un singlet dans la formule (XVIII). Les arguments expérimentaux réunis jusqu'ici montrent que la formule à singlet (XVI) fournit la représentation la plus fidèle de la structure de ce composé.

Les données relatives aux composés du thallium figurent dans le tableau XI.

TABLEAU XI. — *Composés du thallium.*

Substances.	Singlets.			Doublets.	
	[P] obs.	Σ [P].	Tl.	Σ [P].	Tl.
Thalloacétylacétate d'éthyle.	332,2	272,0	60,2	295,2	37,0
Diméthylthalliumbenzoylacétone.	523,7	459,1	64,6	482,3	41,4
Ethoxyde de thallium.....	177,3	115,1	62,2		
Formiate "	150,3	80,3	70,0		
Acétate "	183,5	119,3	64,2		
Nitrate "	177,3	92,5	(84,8)		
Moyenne (en ne tenant pas compte du nitrate).....			65,5		

La constante de l'atome de thallium peut être déduite de façon indépendante des parachors des composés simples cités dans le bas du tableau.

Sidgwick et Sutton (*J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1461) ont montré récemment que quelques-unes de ces substances sont fortement associées en solution, mais ceci ne doit pas donner lieu à une erreur de plus de quelques unités pour le parachor atomique. (Comparer les données pour les alcools et l'eau dans le tableau XIV.) On verra dans le tableau XI que les deux composés de coordination conduisent, si l'on utilise la formule à singlet, à une constante de 62 pour le thallium, en bon accord avec la valeur obtenue à partir de l'éthoxyde, etc.; si l'on admet une structure avec lien

de coordination, comme il est figuré en (XVII), la constante du thallium devient 39, c'est-à-dire beaucoup trop faible.

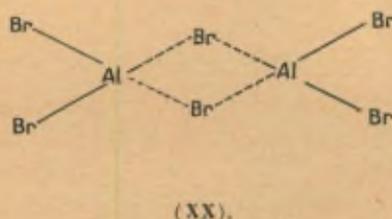
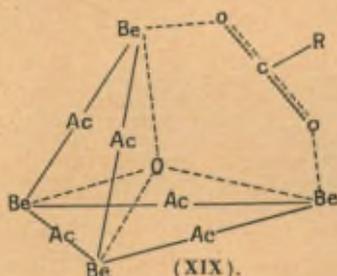
Un autre argument en faveur de la valeur la plus élevée est fourni par les parachors d'éléments voisins dans le tableau périodique; c'est ainsi que l'on a : Hg (69), Pb (76), d'où la constante du thallium doit être voisine de 70 unités.

Le tableau XII donne les nombres relatifs aux composés du béryllium et de l'aluminium, contenant respectivement deux et trois groupes β dicétoniques. La formule à singlet donne pour le béryllium une constante vraisemblable de 38, située entre le parachor du Li (50) et celui du B (16). La formule à doublet donne une valeur négative invraisemblable. De même, pour l'aluminium, la formule à singlet conduit à une constante atomique de 39, située entre le parachor du Na (80) et celui du Si (28); la formule à doublet fournit une forte valeur négative, tout à fait inadmissible.

On considère que l'on peut déduire la formule du troisième composé de béryllium de sa structure cristalline [BRAGG et MORGAN, *Proc. Roy. Soc.*, t. 104, 1923 (A), p. 437], dans laquelle un atome central d'oxygène serait entouré de quatre atomes de béryllium, disposés aux sommets d'un tétraèdre. Ceci s'interprète facilement au moyen de singlets et de triplets comme il est montré dans la formule (XIX); pour plus de clarté, la structure d'un seul des six groupes acyles formant les arêtes du tétraèdre a été représentée en détail. Cette formule attribue au béryllium un parachor qui s'accorde d'une manière satisfaisante avec celui trouvé pour le propionylacétionate. Le remplacement des singlets par des doublets fournit une valeur négative du parachor du béryllium. La structure admise pour le bromure d'aluminium est indiquée en (XX); elle ne donne de résultat satisfaisant que si l'on admet que les liens des deux atomes de brome intermédiaires sont constitués par des singlets.

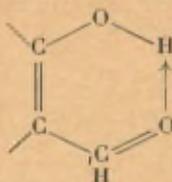
TABLEAU XII. — Composés du béryllium et de l'aluminium.

Substances.	Formules.	[P] obs.	Singlets.		Doublets.	
			$\Sigma[P]$.	Constantes atomiques.	$\Sigma[P]$.	Constantes atomiques.
Acétylacétone de béryllium.	$\text{Be}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$	470,4	426,0	44,4	472,4	-2,0
Propionylacétone de béryllium.	$\text{Be}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_2$	539,0	504,0	35,0	550,4	-11,4
Propionate basique de béryllium.	$\text{O Be}_2(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6$	985,4	849,6	34,0	1035,2	-12,4
Acétylacétone d'aluminium.	$\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$	680,0	639,0	41,5	708,6	-38,1
Propionylacétone d'aluminium.	$\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_2)_3$	788,5	756,0	32,0	825,6	-37,6
Bromure d'aluminium.	Al_2Br_6	457,6	373,2	42,2	419,6	+19,0



Il ressort des mesures de parachor que certains dérivés de l'acétylacétone sont des composés à chaîne ouverte, et ne contiennent pas l'anneau chélate ⁽¹⁾ caractéristique.

(¹) Chélate = pattes antérieures faisant suite aux pinces des homards (du grec $\chi\tau\lambda\tau\iota$ = appendice de crustacé), terme adopté par les auteurs anglais pour dénommer une formation annulaire à 6 atomes, avec 2 doubles liaisons conjuguées, dans laquelle n'existe aucune tension (SIDGWICK, *J. Chem. Soc.*, 1924, p. 527, et 1925, p. 908).



(↑
O) indiquant une
liaison de covalence)

Le tableau XIII indique les parachors de ces composés, y compris celui des β dicétones libres. Ces résultats montrent que la coordination avec l'hydrogène n'est pas un phénomène habituel.

TABLEAU XIII. — *Dérivés des β dicétones à chaîne ouverte.*

Substances.	Formules.	[P] obs.	[P] calc.	
			Chaîne ouverte.	Coordin.
Acétylacétone.....	$C_5H_8O_2$	254,4	247,2	230,1
Propionylacétone.....	$C_6H_{10}O_2$	279,7	286,2	269,1
Benzoylacétone.....	$C_{10}H_{10}O_2$	382,4	381,1	364,0
Acétylacétone difluorure de bore.....	$(C_5H_7O_2)BF_2$	300,6	297,5	280,4
bis-Acétylacétone dichlorure d'étain.....	$(C_5H_7O_2)_2SnCl_2$	617,2	626,7	592,5

LIQUIDES ASSOCIÉS.

La plupart des substances considérées jusqu'ici sont des liquides normaux et possèdent des parachors variant peu ou point avec la température. Les liquides associés n'obéissent pas à l'équation de Mac Leod, et leurs parachors augmentent faiblement lorsque s'élève la température.

On constate toutefois que les composés hydroxylés et les amines ont des parachors qui ne sont inférieurs que de quelques unités aux valeurs calculées à partir des constantes atomiques. Quelques exemples sont donnés dans le tableau XIV.

TABLEAU XIV. — *Liquides associés.*

Substances.	t.	[P] obs.	[P] calc.
Eau.....	{ 20	52,7	54,2
	{ 100		
Acide sulfurique.....	{ 10	144,8	159,2
	{ 132		
Alcool méthylique.....	{ 0	87,9	93,2
	{ 130		
Méthylamine.....	{ - 70	95,1	102,8
	{ - 12		

D'une façon générale, les parachors observés augmentent faiblement avec la température et se rapprochent des valeurs calculées au voisinage de la température critique. L'anomalie augmente avec le nombre de groupes hydroxyles et décroît généralement en s'élevant dans une série homologue.

Les composés hydroxylés et aminés donnent des liquides associés pratiquement non conducteurs de l'électricité. Les métaux et les sels fondus constituent un autre groupe de liquides associés, mais ceux-ci sont fortement conducteurs et présentent de fortes anomalies dans beaucoup de leurs propriétés physiques. Les parachors de ce dernier groupe sont parfois normaux, mais présentent parfois de fortes anomalies, soit positives soit négatives. Quelques exemples typiques sont donnés dans le tableau XV.

TABLEAU XV. — *Métaux et sels fondus.*

Substances.	[P] obs.	[P] calc.	Anomalies.
Cuivre.....	46	45	+ 1
Mercure.....	69	69	0
Aluminium.....	55	39	+16
Étain.....	83	55	+28
Plomb.....	91	76	+15
Antimoine.....	79	66	+13
Bismuth.....	93	80	+13
Chlorhydrate de méthylaniline...	349	346	+ 3
» d'éthylaniline.....	382	385	- 3
Nitrate de diméthylamine.....	250	251	- 1
» d'éthylamine.....	235	251	-16
Bromhydrate de diméthylaniline.	406	398	+ 8
Nitrate thalleux.....	177	157	+20
Chlorure stanneux.....	184	160	+24

Les données relatives aux métaux et sels sont encore trop peu nombreuses pour permettre une tentative d'explication quelconque, Il paraît possible cependant que, dans ces liquides conducteurs, existerait un mode de liaison qui n'aurait pas été rencontré dans les liquides normaux.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. SUGDEN.

M. ARMSTRONG. — J'aimerais connaître d'une façon plus précise le sens physique exact qu'il faut attribuer au terme : parachor. Est-ce autre chose qu'une « constante » que l'on peut employer pour caractériser tel ou tel type particulier ?

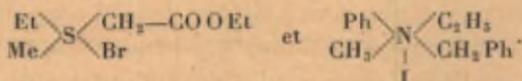
J'ai étudié le problème de la valence depuis 1870, époque à laquelle, dans ma dissertation inaugurale, j'ai soutenu la thèse que la valence est une fonction de la température et non pas une propriété absolue. J'étais élève de Frankland, qui venait de développer la notion de la valence et admettait que celle-ci était variable, tandis que Kékulé estimait qu'elle devait avoir une valeur fixe, et considérait les combinaisons plus complexes, telle $P Cl_5$, comme étant des composés moléculaires. L'obtention par Sir William Pope, de composés optiquement actifs du soufre, de l'azote et d'autres éléments, semblait avoir tranché la question.

En effet, il paraissait certain que dans ces composés, non seulement chacun des radicaux était fixé séparément sur l'atome central, mais encore que celui-ci avait une structure tétraédrique. Sir William Pope considère-t-il cette conclusion comme nécessaire ? Je crois possible de construire des modèles, en disposant les atomes dans deux plans et en arrangeant les différents groupements autour de l'atome de soufre, de façon à obtenir un composé optiquement actif, ayant une configuration du type spirane.

Il est hors de doute que le comportement d'un atome de phosphore n'est pas le même vis-à-vis de trois atomes de chlore que vis-à-vis de cinq. Dans ce dernier cas, les cinq atomes sont-ils tous unis de la même manière au phosphore, le lien étant peut-être moins solide que dans le trichlorure ? De telles questions ne peuvent être résolues que par une étude plus approfondie des structures.

SIR WILLIAM POPE. — En réponse à la question soulevée par M. Armstrong, je voudrais faire remarquer que la résolution en antipodes optiques des sels asymétriques de sulfonium, ainsi que d'un sel asymétrique d'ammonium quaternaire date de 30 ans.

Elles ont donc été effectuées avant qu'on utilisât les méthodes modernes et compliquées pour discuter les problèmes de constitution moléculaire. Mes anciens travaux semblent avoir montré clairement, et cela pour la première fois, que dans des composés tels que



trois des quatre valences du soufre et quatre des cinq valences de l'azote sont de même espèce. On pourrait admettre par analogie qu'une relation du même ordre existe dans les composés S Cl_4 et P Cl_5 , mais un tel raisonnement est dangereux et peut être même injustifiable.

M. JEAN PERRIN. — Je voudrais seulement dire que je ne comprends pas les raisonnements qui sont indiqués à la page 3 du rapport pour obtenir la relation (II).

Ce raisonnement semblait d'ailleurs inutile, car cette relation ne diffère pas réellement de la relation (I). Si, en effet, on élève à la puissance $1/4$ les deux membres de cette équation, puis si on les multiplie par M , et enfin si on les divise par $(D-d)$, on obtient évidemment la relation (II). Bien entendu, cette petite remarque ne touche en rien au fond du rapport.

M. SWARTS. — M. Armstrong vient de poser la question de savoir ce qu'est le parachor? On ne saurait déduire aucune définition physique de ses dimensions $mt^{-2}l^3$. Mais M. Sugden, en divisant par $p=1$, remplace la tension superficielle par un rapport, si bien que le parachor prend la dimension d'un volume.

M. Sugden vient de nous exposer, avec un remarquable souci d'objectivité, le résumé de ses recherches et de ses conclusions. Il dit explicitement que si le parachor est une grandeur de caractère additif, il est affecté par des influences constitutives. Je retiens notamment que des substances renfermant de longues chaînes hydrocarbonées donnent des parachors plus élevés que ceux que fournit le calcul par addition. Ce fait est à mettre en parallèle avec l'augmentation progressive de la valeur réfracto-

métrique de la substitution fluorée que j'ai constatée dans les hydrocarbures normaux, à mesure que la chaîne s'allonge.

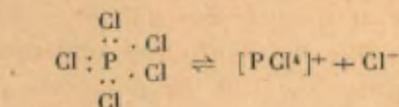
Pour ma part, je ne puis qu'approuver M. Sugden lorsqu'il se refuse à introduire des constantes de correction. Nous avons trop de malheureux exemples dans l'histoire de la chimie, de cette multiplication abusive de constantes qui peut conduire, en passant à la limite, à affecter chaque substance d'une constante caractéristique. Très justement, M. Sugden préfère déclarer qu'il ne faut utiliser le parachor qu'avec précaution pour conclure à la constitution moléculaire.

La partie du rapport de M. Sugden qui m'a intéressé le plus est celle dans laquelle est discutée la relation entre le parachor et les liaisons électroniques. J'en retiendrai quelques conclusions, celles qui sont relatives à la constitution des perhalogènes et particulièrement de PCl_5 .

Pour conserver la règle de l'octet, M. Sugden admet que, dans les composés de ce type, deux des cinq atomes d'halogène sont liés à l'atome de phosphore par un seul électron : la liaison est un singlet.

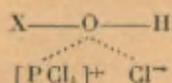
C'est avec une certaine satisfaction que j'ai lu cette partie de son rapport, car M. Sugden est, à cet égard, en complet accord avec moi. Il y a quelques années, j'ai avancé la probabilité de liaisons de l'espèce et cette question fut discutée au dernier Conseil par M. Urbain. M^{me} Ramart et M. Perrin ont d'ailleurs admis la possibilité de ce mode de liaison qu'ils désignent sous le nom de semi-valence, mais tandis qu'ils la limitent au cas de formes instables, d'existence fugace, je la considère comme susceptible d'existence permanente et j'ai interprété ainsi la différence d'allure entre SF_6 et WF_6 .

Il n'est point douteux que le singlet constitue un mode de liaison moins robuste que le doublet et il est possible que nous ayons à tenir compte d'un équilibre tel que



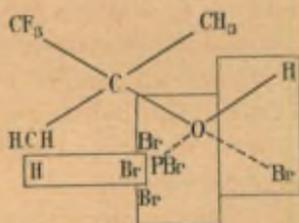
ainsi que l'admet aussi M. Sugden. C'est par cet équilibre qu'il

faut, à mon avis, interpréter la réaction de $P Cl_5$ sur les hydroxydes : il se fait un composé



Normalement, ce complexe se dissocie en $X Cl$, $PO Cl_3$ et $H Cl$. Mais je veux signaler au Conseil une réaction extrêmement curieuse que j'ai observée en faisant réagir $P Br_5$ sur $Cl_3C(OH).(CH_3)_2$. A ma grande surprise, j'obtins du trifluorisobutylène. Il était curieux de voir se former un éthylénique au sein d'un milieu aussi bromurant. On ne peut interpréter cette réaction par dissociation de $Cl_3.C Br(CH_3)_2$, ce dernier corps étant fort stable; on ne pourrait non plus l'expliquer par une déshydratation due à l'action de $H Br$ sur un alcool tertiaire, $H Br$ est sans action sur le trifluorisobutylcarbinol.

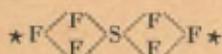
L'interprétation est donnée par la formation du composé oxonié, se dédoublant comme l'indique le schéma.



M. Sugden a adopté l'hypothèse du singlet pour conserver la configuration de l'octet. J'estime que la théorie de l'octet ne doit pas être considérée comme un dogme et qu'*a priori*, on ne peut pas se refuser à admettre des coques électroniques comprenant un nombre d'électrons différents. En particulier, l'existence d'une coque décaélectronique autour de l'atome de phosphore paraît imposée par l'isolement tout récent par M. Grignard (*C.R. Acad. Sc.*, 9 mars 1931) de composés remarquables de la forme $(C_6H_5)_3P.Alk_2$ dans un travail dont M. Sugden n'a probablement pas encore pris connaissance.

Les propriétés de $S F_6$, lequel se comporte presque comme un gaz noble, ne s'expliquent que par la liaison de 6 atomes de fluor au soufre par des covalences, soit par la mise en commun

de 12 électrons. Dans une conversation particulière, M. Sugden m'a fait part de son interprétation de la constitution de SF_6 qui serait



Une telle formule est inadmissible : d'abord les 6 atomes de fluor ne sont pas équivalents et les 2 atomes Fl^* devraient être très mobiles. De plus, le fluor est le seul élément se comportant toujours comme monovalent et au cours de mes longues recherches sur les composés organiques fluorés, j'ai observé que ces corps sont toujours moins associés, non seulement que les composés chlorés, mais même que les composés hydrogénés correspondants.

M. Bruni m'objecte la polymérisation de l'acide fluorhydrique. Je crois que la cause de cette polymérisation est due, non à Fl , mais à l'hydrogène. Ainsi que je l'ai fait observer, il y a déjà longtemps, la substitution de ce dernier par un alkyle fait disparaître l'association. La possibilité pour le proton de disperser son champ sur deux électrons, mis en commun avec deux atomes différents, a d'ailleurs été admise par Hantzsch et Lowry. La robustesse des polymères de HF , mise en parallèle avec la non-existence de composés semblables des autres hydracides, doit être attribuée à la haute densité du champ de force : $F-H-F$, conséquence de la petitesse de l'atome de fluor.

Mais je m'écarte ici, en raison des objections qui m'ont été faites, de l'objet de la discussion.

M. JAEGER. — Il serait utile, je pense, à propos de la question que je désire poser à M. Sugden, de rappeler brièvement la nature de la constante appelée par lui parachor.

En ce qui concerne la relation entre γ et t , van der Waals avait donné en 1894 l'équation

$$\gamma = \gamma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1,21}$$

γ_0 étant égal à $k T_c^{\frac{1}{3}} p c^{\frac{2}{3}}$.

$\frac{T}{T_c} = \Theta$ est, d'après la théorie des états correspondants, la « température réduite » à laquelle s'effectue l'expérience.

D'autre part, en 1916, Katayama a modifié l'ancienne formule

d'Eötvös concernant la relation entre la tension superficielle, le volume moléculaire et la température, en lui donnant la forme

$$\gamma \left(\frac{M}{D-\lambda} \right)^{\frac{2}{3}} = k \cdot T_c \left(1 - \frac{T}{T_c} \right).$$

On peut éliminer $\left(1 - \frac{T}{T_c} \right)$ entre ces deux équations, ce qui conduit à

$$\gamma \left(\frac{M}{D-\lambda} \right)^{4,93} = k' \frac{T_c^{4,93}}{\rho_c^{3,2}}$$

ou approximativement

$$\gamma^{\frac{1}{4}} \left(\frac{M}{D-\lambda} \right) = c' \frac{T_c^{1,08}}{\rho_c^{0,8}} = [P]$$

d'après le rapport de M. Sugden [p. 3, équation (2)].

Il semble, d'après cela, que les considérations concernant le parachor n'ont de sens que lorsqu'on les applique à des liquides obéissant à la loi des états correspondants, ce qui semble le cas surtout pour les substances dont les atomes sont unis les uns aux autres, par le partage de paires d'électrons.

A ce sujet, je voudrais rappeler une fois de plus des résultats datant d'il y a quelque 14 ans. En comparant les substances obtenues en remplaçant un atome d'hydrogène du benzène, respectivement par du fluor, du chlore, du brome ou de l'iode, on constate qu'à toute température, l'énergie superficielle moléculaire est maxima pour le composé iodé, et diminue régulièrement avec la masse atomique de l'halogène; en comparant à l'état fondu les tensions superficielles des halogénures d'un même cation, on remarque, au contraire, que c'est pour le fluorure que l'on obtient la valeur la plus grande et que la tension superficielle diminue lorsque augmente la masse atomique de l'anion.

Enfin, les halogénures des éléments amphotères As, Sb, Sn et même P se comportent, du point de vue qui nous occupe, à peu près comme des substances organiques, bien qu'ils s'en éloignent lorsque l'atome polyvalent se rapproche plus du caractère métallique. La différence de comportement de ces deux groupes de substances est certainement à rapprocher du fait que pour les composés salins, la valeur de γ est déterminée principalement

par les attractions et répulsions électrostatiques entre les ions dans la couche superficielle, tandis que pour les combinaisons homéopolaire, telles les combinaisons organiques, l'énergie superficielle résulte surtout du champ résiduel des atomes.

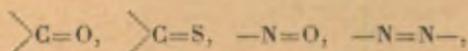
Il paraît, en tout cas, que les résultats de M. Sugden ne peuvent être valables dans le cas des substances hétéropolaires. Je voudrais lui demander ce qu'il pense de la validité de ses hypothèses, dans le cas de composés d'éléments amphotères et s'il est tout à fait certain que sa théorie puisse être appliquée au cas des liaisons semi-polaires ?

M. PINKUS. — Je voudrais attirer l'attention de M. Sugden sur le désaccord entre certaines formules de structure, déduites de la règle du parachor, et les progrès récents de la théorie électronique de la valence.

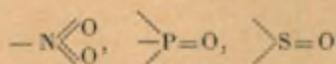
La mécanique ondulatoire conduit notamment à attribuer des moments magnétiques aux électrons, ce qui aboutit à une interprétation physique des liaisons homéopolaire : un lien covalenciel entre deux atomes A et B résulterait de l'attraction magnétique entre un électron appartenant à l'atome A et un électron de moment magnétique opposé appartenant à l'atome B. Les liaisons homéopolaire ne peuvent donc être réalisées que par des doublets et il faut dès lors renoncer aux « singlets » ou « semi-valences ».

Or, M. Sugden admet des liaisons monoélectroniques dans toute une série de composés, dans le pentachlorure de phosphore par exemple, et il est amené à attribuer à ce mode de liaison un coefficient du parachor négatif et très notable, de $-11,6$, alors que la covalence normale compte pour 0 et l'électrovalence pour $-1,6$. On est ainsi enfermé dans le dilemme suivant : ou bien conserver les « singlets » en renonçant à l'interprétation magnétique de la covalence ; ou bien remplacer les liaisons monoélectroniques par des doublets ou des électrovalences, en renonçant à la constance des coefficients du parachor pour chaque type de liaison. En effet, on devra admettre, par exemple, dans le pentachlorure de phosphore, qu'il y a trois covalences comptant pour 0 et deux comptant pour $-11,6$ chacune, ou bien quatre covalences normales et une électrovalence comptant pour $-23,2$ au lieu du coefficient normal de $-1,6$.

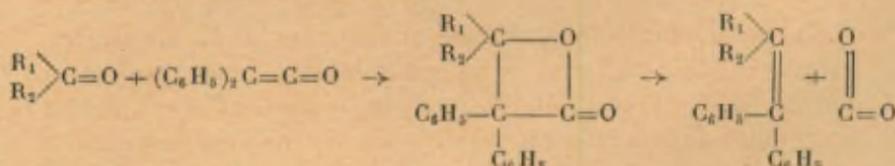
M. STAUDINGER. — Dans les tableaux VII et VIII de son Rapport, M. Sudgen montre que les déterminations du parachor conduisent à classer les doubles liaisons en deux groupes, que l'on ne pouvait distinguer l'un de l'autre avec l'ancien mode de représentation. Dans les composés éthyléniques, dans les groupements



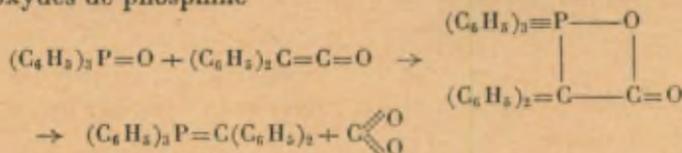
on a des doubles liaisons non polaires, tandis que les doubles liaisons intervenant dans les groupements



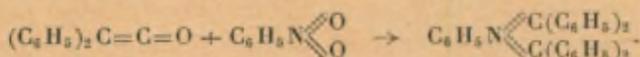
seraient « semi-polaires ». Ces deux espèces de doubles liaisons se différencient par leur comportement vis-à-vis des cétènes (par exemple le diphénylcétène). Les composés non saturés du premier type s'additionnent le diphénylcétène avec formation transitoire d'un anneau à quatre chaînons



Si les substances du second groupe se comportaient de même, il devrait se produire des dérivés phosphine-méthyléniques à partir des oxydes de phosphine

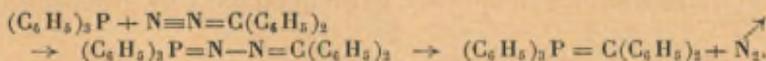


et des nitrènes en partant des nitrodérivés

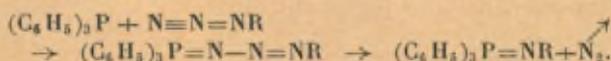


Mais ces réactions ne se produisent pas. La combinaison du phosphore pentavalent, qui devrait se former comme produit

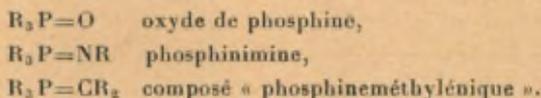
primaire de l'addition des cétènes aux phosphines, n'a jamais été obtenue. Par contre, le composé $(C_6H_5)_3P = C(C_6H_5)_2$ a pu être préparé par d'autres méthodes, notamment en faisant agir les phosphines sur les diazoïques de la série aliphatique



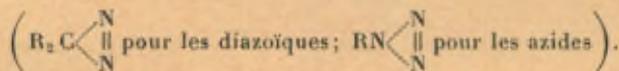
On obtient de même des phosphinimes en partant d'acide azothydrique ou d'azides :



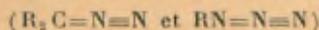
Je voudrais attirer l'attention de M. Sugden sur l'intérêt qu'il y aurait à comparer les parachors des trois types de combinaisons suivants :



La réaction facile des diazoïques aliphatiques, de l'acide azothydrique et des azides avec les phosphines, semble démontrer l'inexactitude de la formule cyclique admise par Curtius et acceptée par Lindeman, pour des raisons déduites des mesures de parachor



Les formules à chaîne ouverte



proposées par Angeli et Thiele rendent mieux compte du comportement chimique.

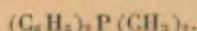
Les mesures de parachor des composés isocycliques donnent une divergence de la constante dans le cas des anneaux triméthyléniques. On n'est pas en droit de déduire de ce résultat que l'anomalie observée, dans le cas des diazoïques aliphatiques et de l'acide azothydrique, doit nécessairement être attribuée à l'existence d'un anneau à trois chaînons; le parachor seul ne peut prétendre à décider définitivement des questions de constitution. Ces questions

ne peuvent être résolues qu'en tenant compte de toutes les propriétés d'une classe de substances. L'ensemble des données chimiques concernant les diazoïques aliphatiques et les azides nous force à admettre que les valeurs de parachor observées ici sont différentes des valeurs calculées pour les chaînes ouvertes.

M. SCHLENK. — Il y a quelques années, en faisant agir le triphénylméthyle sodé sur l'iodure de tétraméthylammonium, j'ai observé la réaction suivante :

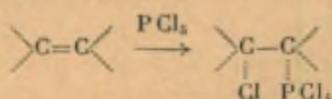


La substance obtenue semble analogue à l'intéressante combinaison préparée par Grignard



Il est essentiel de remarquer que dans cette substance, le lien C—N est ionogène et que les cinq valences de l'azote n'y sont donc pas identiques.

Au point de vue chimique, le pentachlorure de phosphore ne se comporte pas toujours comme $(\text{P Cl}_3)_2\text{Cl}_2$, mais parfois aussi comme $(\text{P Cl}_4)\text{Cl}$, par exemple dans certaines réactions d'addition

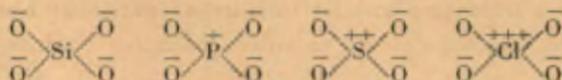


M. LOWRY. — Je voudrais expliquer à quel point sont importants les services que m'a rendus M. Sugden par sa découverte du parachor.

En octobre 1922, j'ai communiqué à la Société chimique de Londres un mémoire intitulé : « La polarité des doubles liaisons ». J'y suggérais que si une liaison simple doit toujours être, soit une covalence, soit une électrovalence, la liaison double n'est pas nécessairement une double covalence ou une double électrovalence, mais peut être également une double liaison mixte résultant de la superposition de deux liens de nature différente.

En novembre 1922, j'ai fait à la Faraday Society une communication sur l'« ionisation intramoléculaire », dans laquelle j'appliquais cette même idée à des combinaisons inorganiques; je repré-

sentais un certain nombre de composés courants par des formules dans lesquelles j'attribuais des charges entières à certains atomes, comme dans le cas des ions :



Ces idées simples, qui me paraissaient pourtant évidentes, ne furent pas bien reçues. En particulier, l'emploi des signes + et — en chimie organique fut tellement ridiculisé qu'il devint difficile de les utiliser, même là où leur emploi s'imposait.

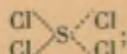
La situation changea complètement lorsque Sugden eut montré que si le carbonyle donnait une valeur normale du parachor, les valeurs des sulfoxydes sont de 23 unités inférieures à celles que l'on calcule à l'aide des formules classiques.

La preuve devint irréfutable, lorsque Phillips eut préparé des formes optiquement actives des sulfoxydes asymétriques. Il me fut dès lors possible en décembre 1925 de compléter par une note intitulée : « Preuves expérimentales de l'existence réelle des doubles liaisons semi-polaires » (*Bull. Soc. Chim.*, 1925), deux conférences faites au mois de mars de l'année 1924 à la Société chimique de Paris, sous le titre : « Nouveaux aspects de la théorie de la valence ».

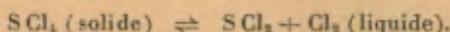
Je suis donc d'accord avec M. Sugden pour tout ce qui concerne la première partie de son Rapport, à cette petite réserve près, que des deux modes de représentation que j'ai proposés pour la double liaison mixte ou semi-polaire, je préfère celle qui met en évidence les charges portées par les atomes parce qu'elle est plus facilement applicable aux ions. Je préfère donc écrire $Cl_3\overset{+}{P}-\bar{O}$ plutôt que $Cl_3P=O$, car je ne vois pas tout à fait comment on utiliserait le second mode de représentation dans le cas de l'ion silicique où l'atome central ne porte pas de charge, ni même pour l'ion sulfate qui possède un excès de deux charges négatives.

En ce qui concerne la seconde partie du mémoire traitant du singlet, je ne puis la réfuter, mais je ne l'admettrai qu'à regret. Les arguments de M. Sugden sont toujours si solidement étayés par l'expérience qu'il est sage de ne s'aventurer à le critiquer qu'après avoir soi-même accumulé des expériences nouvelles.

A l'heure actuelle, j'ai pu, dans deux cas particuliers, établir l'exactitude de deux formules ne contenant pas de singlets. Je suis notamment persuadé qu'à l'état solide le tétrachlorure de soufre doit être représenté par la formule ionique $\text{Cl}_3\overset{\oplus}{\text{S}}\overline{\text{Cl}}$ et non par celle de Sugden



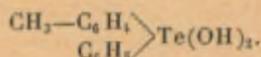
mais la méthode du parachor ne peut être ici d'aucune utilité puisque la substance se décompose presque complètement dès qu'elle passe à l'état liquide



Dans le cas des composés R_2TeCl_2 , $\text{R}_2\text{Te}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{R}_2\text{Te}(\text{OH})_2$ et des stibines R_3SbCl_2 , $\text{R}_3\text{Sb}(\text{OH})\text{Cl}$, $\text{R}_3\text{Sb}(\text{OH})_2$, le second terme de chacune des deux séries est un électrolyte fort auquel on attribuera sans hésitation la structure d'un sel; c'est ainsi que $(\text{CH}_3)_2\text{Te}(\text{OH})\text{Cl}$ est comparable à $(\text{CH}_3)_3\text{TeCl}$. Mais les bichlorures et les dihydroxydes sont des électrolytes faibles qui ont été formulés par Sugden comme suit :



Ces formules sont tellement symétriques que la possibilité d'obtenir des substances optiquement actives, semble exclue même en utilisant des radicaux alkyles différents. Cependant, comme je l'ai annoncé dans une conférence faite dans cette salle même, devant la Société chimique de Belgique (*Bull. Soc. chim. Belg.*, t. 40, 1931, p. 91), nous avons obtenu des formes actives de la base



Cette observation, trop importante pour être publiée avant que le fait soit établi avec une certitude quasi absolue, me paraît démontrer que, dans ce cas au moins, les deux OH sont unis au Te selon des modes différents et ne peuvent donc lui être attachés tous deux par des singlets.

M. BRUNI. — La question de la différence entre les cinq valences de l'atome de N (ou de P) pentavalent est très ancienne.

Il n'y a pas de doute que les cinq valences ne sont pas identiques, mais la question se pose de savoir si la distribution est $3 + 2$ ou bien $4 + 1$. On peut exprimer l'opinion que quand le composé n'est pas ionique la distribution est $3 + 2$, mais que la distribution est $4 + 1$ lorsque la substance est ionique. Dans le réseau cristallin de sels des tétraalkylammoniums, il n'y a pas de différence entre la position des quatre groupes alkyls.

L'intéressant composé nouveau de M. Grignard n'est pas du type PR_5 , qui très probablement n'est pas possible, mais du type $P \begin{matrix} \text{R}_3 \\ \text{R}_2 \end{matrix}$, car C_6H_5 est un radical négatif et ClH_3 plutôt positif, tandis que les composés également intéressants de M. Schlenk sont du type $N' \begin{matrix} \text{R}'_4 \\ \text{R}'' \end{matrix}$. Je crois que le composé de Grignard ne sera pas un électrolyte.

A propos de la question de l'octet dans les fluorures, tels que SF_6 , soulevée par M. Swarts, je rappelle que M. Nodduck a préparé récemment le seul hepta fluorure connu, celui de Rhenium, ReF_7 , qui est très stable et dans lequel il faut donc admettre une coque de 14 électrons.

M. DELÉPINE. — J'ai été très heureux d'être initié à la notion des parachors introduite dans la science par M. Sugden. En France, on ne s'en est pour ainsi dire pas soucié jusqu'ici; j'espère qu'après la publication de son livre, l'attention sera portée sur cette notion si intéressante.

M. Sugden nous a prévenus des limites de sensibilité de la détermination des parachors; mais, tout au moins dans le résumé qui nous a été présenté, reste-t-il pour un non initié, d'autres difficultés sur lesquelles il est bon d'être prévenu. Je n'en citerai que deux exemples :

Pour la quinone, M. Sugden oppose deux formules pour lesquelles il calcule certains parachors; le premier avec la formule ordinaire, le second avec la chaîne per-oxydique. Pour ce dernier calcul, M. Sugden suppose deux anneaux à 6 chaînons; on pourrait tout aussi bien dire qu'il y en a trois, deux à 4 C et 2 O et un

à 6 C. Dans ce cas particulier, les atomes d'oxygène sont dans le plan général de l'anneau et l'on peut discuter s'il y a deux ou trois anneaux; la différence serait de 6,1 en plus, pour trois anneaux. Mais s'il s'agissait de combinaisons bicycliques, comme on en trouve dans les terpènes, l'embarras pourrait être plus grand : je demande simplement à connaître la méthode de calcul exact.

Pour le carbonate d'éthyle, on a à choisir entre la somme O_2 dans les esters $+ O = 60 + 20 = 80$; ou bien $O_3 +$ une double liaison $= 60 + 23,2 = 83,2$. La différence, pour être faible, est cependant réelle.

M. SUGDEN. — Je suis reconnaissant à plusieurs des membres de ce Conseil d'avoir répondu pour moi aux questions formulées par d'autres au cours de cette discussion. Il me suffira donc de parler des problèmes qui n'ont pas été résolus de cette façon.

Avant de les examiner en détail, je voudrais faire remarquer que les formules à singlets peuvent toujours être transformées en formules ioniques, sans enfreindre la règle de l'octet. J'ai donc eu soin de n'utiliser les singlets que dans les cas où il semblait démontré que la substance considérée n'était pas un sel, c'est-à-dire était non conductrice à l'état fondu, se dissolvait dans les hydrocarbures, etc. Je dois rappeler que, d'après M. Lowry, une substance non conductrice peut cependant être ionisée, les ions n'étant pas séparés. Je ne vois, pour ma part, aucun moyen de distinguer entre une paire d'ions déformés et une molécule contenant une liaison par singlet. Lorsque les ions sont suffisamment déformés, en effet, quelques-unes des orbitales électroniques (ou leurs équivalents en mécanique ondulatoire) peuvent devenir communes à deux atomes produisant ainsi un véritable lien covalentiel.

On ne connaît encore que peu de chose, semble-t-il, concernant les propriétés de la substance si intéressante citée par M. Swarts; il n'est donc guère possible de décider si sa molécule contient oui ou non des liens par singlets.

Les composés analogues signalés par M. Schlenk sont tous salins et ne comportent donc pas de coque électronique supérieure à l'octet.

M. Jaeger a signalé la relation entre l'équation du parachor et celle de van der Waals, reliant la tension superficielle à la température

$$(1) \quad \gamma = K f(\mathfrak{D}_c, p_c, \gamma_c) \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1,26},$$

K devant être absolument constant si la théorie des états correspondants était rigoureusement exacte. J'ai rassemblé, il y a quelques années les données numériques relatives à un certain nombre de substances pour lesquelles on possédait des valeurs précises de la tension superficielle et des constantes critiques. Or, on trouve des variations de plusieurs pour 100 dans les valeurs de K, pour différentes substances. La relation (1), comme beaucoup de celles qu'on déduit de la théorie des états correspondants, n'est donc qu'approximative et c'est pourquoi j'ai préféré considérer le parachor comme une expression purement empirique.

M. Pinkus a parlé de la difficulté de rendre compte des liens par singlets en mécanique ondulatoire. Je rappellerai à ce sujet que Burrau (1) a réussi à interpréter la constitution de l'ion H^+ ne contenant qu'un seul électron, en se servant de la mécanique ondulatoire exactement comme le firent Heitler et London dans leur travail classique sur la molécule H_2 .

La stabilité de la molécule résulte du signe de l'énergie de résonance. Les valeurs calculées pour le diamètre moléculaire concordent avec celles fournies par la spectroscopie.

Dans sa théorie générale de la valence, London attribue les atomicités supérieures du phosphore, du soufre, etc. à des arrangements électroniques faisant intervenir des nombres quantiques : $L > 1$. Il obtient ainsi des spins > 4 , sans enfreindre au principe d'exclusion de Pauli. On peut critiquer ce mode de raisonnement, car les données spectroscopiques indiquent clairement que dans les états atomiques les plus stables, le nombre quantique L des électrons périphériques ne dépasse jamais l'unité, ce dont on peut se rendre compte en utilisant les liens par singlets. J'ai discuté ceci en détail par ailleurs (2).

(1) BURRAU, *Det. Kgl. Danske. Videnskabernes. Math. fys.*, 1927, p. 7, 14 (PAULING, *Chemical Reviews*, t. 5, p. 185.

(2) SUGDEN, *The Parachor and Valency* (London, 1930).

Je suis entièrement d'accord avec M. Staudinger en ce qui concerne la constitution des composés diazoïques. Puisque l'ester aspartique optiquement actif donne un diazoïque actif, les atomes d'azote doivent nécessairement faire partie d'une chaîne ouverte.

La question de M. Delépine, concernant la valeur de la constante à utiliser dans le cas de substances à anneaux condensés, soulève un problème très compliqué, que l'expérience seule peut résoudre. Pour certains dérivés de la phorone ayant peut-être une structure de forme



j'ai obtenu des valeurs comprises entre celles de la somme de deux anneaux à 3 et 4 et de deux cycles à 3 et 5 chaînons. Dans le cas de la naphthaline et de la pyridine, on obtient une bonne concordance entre les valeurs observées et celles que l'on calcule, en admettant deux anneaux à 6 atomes. On obtient donc une valeur approximativement exacte en ne tenant compte que des deux plus petits anneaux de la molécule.

La constante pour le groupement O_2 des esters devrait être égale à la somme de celles qui correspondent à 2 atomes d'oxygène (40) et d'une double liaison (23,2) soit de 63,2 unités. En fait, on trouve, par l'étude d'un grand nombre d'éthers, une valeur un peu inférieure, 60. C'est cette dernière que j'utilise dans mon Rapport.

LA
STABILITÉ DES CONFIGURATIONS SPATIALES
ET
L'INVERSION DE WALDEN

PAR M. RICHARD KUHN.

INTRODUCTION.

Les considérations suivantes sur la stabilité des configurations spatiales seront limitées aux composés du carbone. Il sera montré, par différents exemples, quelles modifications dans l'espace peuvent subir les configurations des molécules organiques représentées par les modèles usuels, et l'on recherchera les causes de ces modifications.

Les résultats obtenus au cours des dix dernières années tendent à faire admettre que des changements de forme des molécules se produisent bien plus fréquemment qu'on ne l'admettait, et que ces changements sont d'importance aussi bien pour les propriétés physiques que pour les transformations chimiques des composés organiques.

La question des différentes configurations que peut présenter une molécule déterminée est tout d'abord de nature géométrique. Elle porte sur les coordonnées que les centres de gravité des atomes, sous l'influence de diverses causes extérieures, admettent pendant le temps moyen. En même temps se pose la question du travail nécessaire à la transformation d'une configuration dans une autre. Ce problème du degré de stabilité, de la facilité de transposition est de nature énergétique. On a à y distinguer la différence d'énergie qui existe entre l'état initial et l'état final (chaleur de transformation), de la quantité d'énergie qui doit être fournie à

l'édifice primitif pour qu'il y ait transposition (chaleur d'activation).

Si les deux états de la molécule que l'on désire comparer peuvent être préparés, la chaleur de transformation sera déterminée sans difficulté par mesure thermo-chimique. Les chaleurs d'activation peuvent en général être tirées des coefficients de température des vitesses de transposition. Néanmoins, ces déterminations n'ont été faites jusqu'ici avec une certaine rigueur que dans des cas isolés. Cela résulte de ce que beaucoup de substances qui possèdent apparemment plusieurs configurations, ne peuvent être préparées que sous une seule forme, et aussi de ce que les vitesses de transposition dépendent dans une grande mesure d'influences catalytiques qui ne peuvent pas être exactement évaluées. Considérés quantitativement, les changements de forme des molécules organiques sont d'une extrême diversité tant au point de vue géométrique qu'au point de vue énergétique.

I. — CHANGEMENTS DE FORME DES COMPOSÉS ALIPHATIQUES.

a. Dérivés du méthane.

La structure tétraédrique du méthane déduite par J. H. van t'Hoff ⁽¹⁾ et J.-A. Le Bel ⁽²⁾ des possibilités d'isomérisation des combinaisons du carbone est directement confirmée par les recherches physiques sur les combinaisons en CX_4 . On a trouvé que les molécules CH_4 , CCl_4 , CBr_4 , CI_4 , $C(CH_3)_4$ ne possèdent pas de moment dipolaire ⁽³⁾. Il en résulte que les quatre substituants doivent être disposés dans les angles d'un carré ou d'un tétraèdre entourant l'atome de carbone. L'étude roentgénographique des substances cristallisées tranche la question en faveur de la disposition tétraédrique.

⁽¹⁾ *Voorstel tot uitbreiding der structuurformules in de ruimte*, 1874; *Dix années dans l'histoire d'une théorie*, 1877.

⁽²⁾ *Bull. Soc. Chim.*, t. 22, 1874, p. 337.

⁽³⁾ P. DEBYE, *Zsch. Elektr.*, t. 34, 1928, p. 450; — K. HOJENDAHL, *Studies of Dipolmoment*, Kopenhagen, 1928; J. W. WILLIAMS, *Phys. Zsch.*, t. 29, 1928, p. 271; — W. HÜCKEL, *Zsch. ph. Chem.*, B, t. 2, 1929, p. 451.

Les documents suivants nous renseignent sur la stabilité de cet arrangement (1).

La symétrie tétraédrique peut disparaître dans le réseau cristallin par suite de la formation de molécules doubles. On connaît une modification cubique du tétrabromométhane et une modification monoclinique prismatique.

Dans le réseau de sa forme cubique, la molécule chimique apparaît comme groupe compact de symétrie tétraédrique. Dans le réseau de la forme monoclinique, deux molécules CBr_4 sont réunies de façon privilégiée.

Par leur union, il se produit une déformation réciproque qui explique la perte de symétrie. La forme monoclinique est stable en dessous de $46^{\circ}91$; la forme cubique est stable au-dessus de cette température. Un apport d'énergie vraiment minime suffit pour dissocier les groupes C_2Br_2 et stabiliser les molécules CBr_4 de symétrie tétraédrique.

La formation de molécules doubles pourrait être liée dans ce cas à la possibilité de polarisation des atomes de brome. On ne sait encore rien de l'écart de la disposition tétraédrique qui en résulte.

L'introduction dans le méthane de substituants différents a pour conséquence de rendre irrégulier le tétraèdre dans les angles duquel ils sont logés. J. H. van t'Hoff (2), avec grande clairvoyance, avait déjà envisagé cette possibilité, mais une méthode permettant de mesurer les écarts produits, faisait défaut à son époque. La dispersion des rayons X a permis à P. Debye (3) de saisir quantitativement l'effet attendu dans des molécules déterminées. Des mesures d'interférence ont donné les résultats suivants pour la distance a qui sépare deux atomes de chlore dans les produits suivants :

Tétrachlorure de carbone.....	CCl_4	$a = 3,1 \text{ \AA}$
Chloroforme.....	CHCl_3	3,4
Chlorure de méthylène.....	CH_2Cl_2	3,9

(1) H. MARK, *Ber.*, t. 57, 1924, p. 1820.

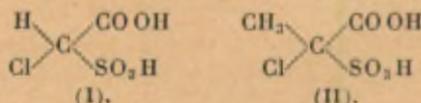
(2) *Die Lagerung der Atome im Raume*, Braunschweig, 1908, p. 4.

(3) P. DEBYE, L. BEWILGUA und F. ERHARDT, *Physik. Zsch.*, t. 30, 1929, p. 84; — P. DEBYE, *Physik. Zsch.*, t. 30, 1929, p. 524.

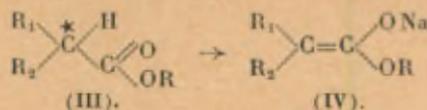
ce qui signifie que les atomes de chlore, que l'on représente dans CCl_4 comme des sphères en disposition serrée autour de l'atome de carbone et à une distance de $3,3 \text{ \AA}$, donnent lieu, par remplacement graduel par de l'hydrogène, à des molécules qui ne sont plus stables vis-à-vis des réactifs chimiques.

Il n'est pas dans la nature de l'atome de carbone d'orienter ses quatre substituants dans les angles d'un tétraèdre régulier. La configuration réelle est bien plus déterminée par la nature et le nombre des substituants; le volume de ces derniers et d'autres propriétés encore exercent aussi leur influence.

La racémisation d'un méthane optiquement actif paraît être liée à la présence d'un atome d'hydrogène sur l'atome de carbone asymétrique. J. Backer ⁽¹⁾ a observé que les acides acétiques halogénés sulfonés (I) sont facilement racémisés, tandis que les composés correspondants où l'hydrogène est remplacé par le méthyle, ne le sont pas (II).



Comme l'acide (I) et beaucoup d'autres acides carboxylés perdent plus particulièrement leur pouvoir rotatoire en solution alcaline, on peut imaginer que la perte de l'activité n'est pas due à un brusque changement de place du substituant, mais bien à l'apparition, comme produits intermédiaires, d'énols ne renfermant plus de carbone asymétrique. Cette interprétation convient bien notamment dans le cas de la racémisation catalytique par les alcalis d'éthers d'acides carboxyliques optiquement actifs ⁽²⁾.



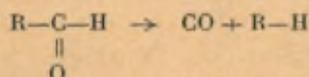
Dans beaucoup de cas la transformation de molécules optique-

⁽¹⁾ J. BACKER et H. W. MOOR, *Rec. Trav. chim.*, t. 47, 1928, p. 464; *Bull. Soc. chim.*, (4), t. 43, 1928, p. 542.

⁽²⁾ W. HÜCKEL et E. GOTH, *Ber.*, t. 38, 1925, p. 447; — W. HÜCKEL, *Zs. anorg. Chem.*, t. 39, 1926, p. 842.

ment actives en leurs antipodes peut être attribuée à un mécanisme analogue, et non pas à une brusque permutation de place de groupes ou atomes attachés au carbone asymétrique. Parmi les composés à plusieurs noyaux aromatiques (Chap. IV), on rencontrera néanmoins des processus de racémisation qui sont à interpréter comme étant de nature purement mécanique.

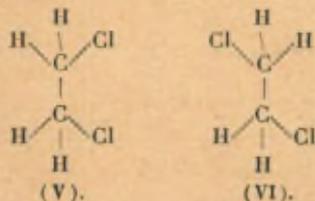
Des modifications de forme des molécules organiques, sous l'influence de radiations absorbées, se produisent sûrement; elles acquerront de l'importance au point de vue de la théorie des processus photochimiques. Jusqu'ici, peu de faits sont connus dans cette direction. Si l'on considère notamment la décomposition en lumière ultraviolette, d'une aldéhyde, en oxyde de carbone et hydrocarbure (V. Henri)



il paraît évident que la molécule qui se décompose se trouve dans un état d'activation et peut être notablement déformée par rapport à son état normal. V. Henri et S. A. Schou⁽¹⁾ ont calculé au moyen des spectres de bandes de la formaldéhyde que la distance C → O dans la molécule activée CH₂O est égale à $1,28 \times 10^{-8}$ cm au lieu de $1,09 \times 10^{-8}$ cm à l'état non activé.

b. Dérivés de l'éthane.

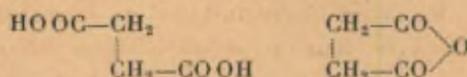
La conception de la libre rotation de la liaison éthanique est destinée à illustrer le fait que des combinaisons du type du dichloroéthane-1.2 ne peuvent être préparées que sous une forme et non sous plusieurs, ainsi qu'on pourrait l'imaginer d'après les configurations V et VI.



(1) V. HENRI et S. A. SCHOU, *Zs. Physik*, t. 49, 1928, p. 774.

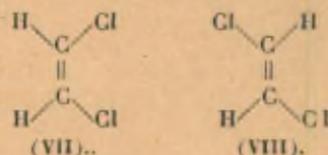
L'hypothèse de la libre rotation n'exclut pas que les combinaisons envisagées puissent prendre de préférence l'une des configurations possibles.

La configuration favorisée de beaucoup d'éthanes symétriquement disubstitués paraît être celle dans laquelle les substituants se placent en position trans. Ceci a déjà été déduit par Bruni ⁽¹⁾ à la suite de ses recherches sur la formation de cristaux mixtes. C'est ainsi que l'acide succinique est miscible avec l'acide fumarique et pas avec l'acide maléique. La transformation de l'acide succinique en son anhydride doit amener une rotation de la liaison éthanique.



C'est par une voie tout à fait différente, par la mesure de leur influence sur la conductibilité de l'acide borique, que J. Boeseken ⁽²⁾ est arrivé à assigner la position trans aux hydroxyles du dioxyéthane-1,2.

On ne doit cependant pas trop généraliser. Les deux atomes de chlore du dichloroéthane-1,2 ne peuvent pas se trouver en position trans, car, d'après P. Debye ⁽³⁾, ce composé possède un notable moment électrique ($M \cdot 10^{18} = 1,9$). Ce moment est à peu près égal à celui du dichloroéthylène cis ⁽⁴⁾ (VII) ($M \cdot 10^{18} = 1,85$).



Si les deux atomes de chlore étaient en position trans, on devrait s'attendre comme pour le dichloroéthylène trans ⁽⁴⁾ (VIII) à un

⁽¹⁾ *Feste Lösungen (Collections Ahrens, 1901, p. 415).*

⁽²⁾ *Ber.*, t. 46, 1913, p. 2612; t. 55, 1922, p. 3758; t. 56, 1923, p. 2411; *Rec. Trav. chim.*, t. 39, 1920, p. 185; t. 40, 1921, p. 553; t. 41, 1922, p. 722. *Les spiranes (Institut Solvay, 1931).*

⁽³⁾ *Molécules polaires (Leipzig, 1929, p. 193); — T. W. WILLIAMS, Zs. Phys. Ch., A, t. 138, 1928, p. 75.*

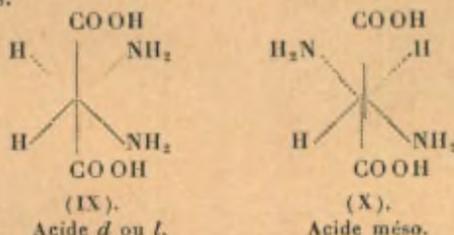
⁽⁴⁾ J. ERRERA, *C. R. Ac. Sc.*, t. 482, 1926, p. 1623; *Phys. Zs.*, t. 27, 1926, p. 764. *Polarisation diélectrique, 1928 (Presses Universitaires, Paris, 1928).*

moment égal à zéro. R. Wierl ⁽¹⁾, se basant sur des recherches de diffraction d'électrons, tient pour possible que dans la vapeur du dichloroéthane-1,2, deux configurations différentes soient privilégiées; le mélange renfermerait environ 50 pour 100 de la forme trans.

Des combinaisons renfermant deux atomes de carbone asymétriques de même nature peuvent apparaître sous une forme racémique et sous une forme compensée intérieurement indédoublable. Le passage de la forme méso \rightleftharpoons forme racémique est à rapprocher de la racémisation de composés optiquement actifs qui ne renferment qu'un centre de symétrie.

Pour les acides diaminosucciniques, la transformation n'est possible que dans le sens acide *dl* \rightarrow acide méso et cela par chauffage avec des acides et non avec des alcalis. Pour les acides dioxysucciniques, on obtient par les alcalis un équilibre acide *dl* \rightleftharpoons acide méso, mais il se produit aussi de l'isomérisation en présence d'acides minéraux.

Pour expliquer les transformations des acides diaminosucciniques, R. Kuhn et F. Zumstein ⁽²⁾ ont fait l'hypothèse que les configurations suivantes sont favorisées par suite de la répulsion des carboxyles.



Cette interprétation repose sur l'observation que l'acide méso-diaminosuccinique forme sans difficulté un dichlorhydrate, tandis que l'acide *dl* ne donne qu'un monochlorhydrate. Dans l'acide méso, les groupes aminés sont apparemment plus éloignés et capables de salification indépendamment l'un de l'autre. Pour l'acide *dl*, la seconde étape de la salification est contrariée et

⁽¹⁾ *Physikal. Zs.*, t. 31, 1930, p. 366.

⁽²⁾ *Ber.*, t. 39, 1926, p. 479.

même rendue très difficile par le voisinage du groupement aminé déjà chargé.

La transposition spatiale IX \rightarrow X peut provenir de l'action répulsive que les groupements aminés chargés exercent l'un sur l'autre en solution acide, alors que simultanément les carboxyles tendent à se maintenir dans leur position trans.

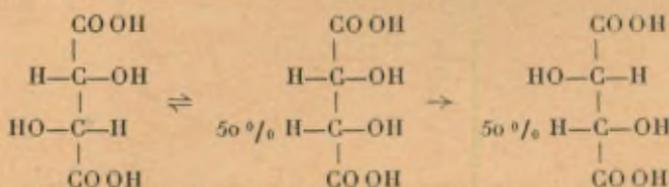
Les figures IX et X peuvent aussi servir à l'interprétation des transpositions des acides tartriques sous l'influence des alcalis, si l'on envisage, au lieu de l'addition d'ions hydrogène aux groupements aminés, la formation d'alcoolates à partir des hydroxyles.

Des recherches cinétiques précises sur les transpositions de l'acide tartrique *d*, de l'acide racémique et de l'acide mésotartrique par les alcalis dans des vases d'argent, ont été entamées il y a trois ans dans mon laboratoire par L. N. Opdycke (1).

Elles ont confirmé les données plus anciennes de Ch. Winther (2), d'après lesquelles s'établit un véritable équilibre, réalisable dans les deux sens.



Par la comparaison des constantes réactionnelles d'isomérisation de l'acide tartrique *d* (constante déterminée polarimétriquement) et de l'isomérisation de l'acide mésotartrique (par dosage du sel monopotassique de l'acide racémique), on montre de façon certaine que l'acide tartrique *l* ne prend naissance à partir de l'acide tartrique *d* que par l'intermédiaire de l'acide méso.

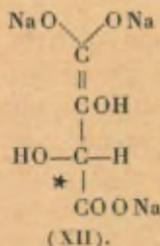
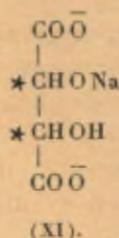


Ch. Winther a fait la constatation remarquable que l'acide tartrique est susceptible de donner un sel trisodique pouvant être obtenu à l'état cristallin. Il lui a assigné la formule d'un alcoolate (XI) et l'a envisagé comme produit intermédiaire dans

(1) Inédit.

(2) *Zs. phys. Chem.*, t. 36, 1906, p. 465, 719.

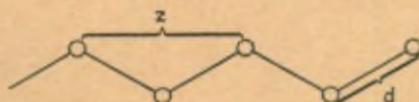
la racémisation catalytique.



Le sel trisodique de l'acide *d* tartrique, décomposé par l'eau, ne régénère pas de l'acide tartrique *d* pur, mais bien aussi des acides méso et racémique. De plus, il accuse, ainsi que L. N. Opdycke l'a constaté dans le laboratoire de V. Henri, une absorption beaucoup plus forte dans l'ultraviolet que le tartrate disodique, de sorte qu'il pourrait renfermer une double soudure. Si l'on considère le tartrate trisodique comme sel d'énol (XII), les transpositions catalytiques des acides tartriques sont faciles à comprendre en tenant compte de la disparition d'un centre de symétrie.

c. Chaînes aliphatiques.

Les paraffines et les acides gras, pour autant qu'ils aient été mesurés röntgénographiquement, accusent dans leur réseau cristallin une disposition en zigzag régulier (¹).

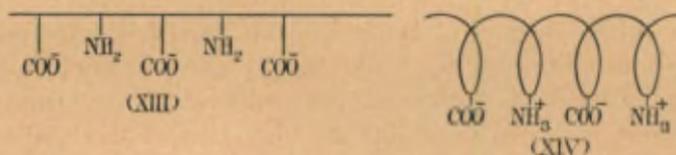


Les atomes de carbone se trouvent les uns des autres à une distance $d = 1,55 \text{ \AA}$; l'augmentation de longueur de la chaîne pour deux groupements méthyléniques $z = 2,54 \text{ \AA}$. Ces substances

(¹) L. LANGMUIR, *Am. Soc.*, t. 39, 1917, p. 1848; — A. MULLER et E. SHEARER, *Soc.*, t. 423, 1923, p. 3156; — K. H. MEYER et R. BRILL, *Zsch. Kryst.*, t. 67, 1927, p. 570; — K. H. MEYER et H. MARK, *Der Aufbau der hochpolymeren organischen Naturstoffe*, Leipzig, 1930.

se trouvent, semble-t-il, sous la même forme lorsqu'elles sont en couches superficielles monomoléculaires. A l'état fondu ou en solution, des changements importants sont néanmoins probables. W. B. Lee ⁽¹⁾ a conclu, d'anomalies de l'adhésion, de la cohésion, de la tension superficielle, de la viscosité, de l'activité optique, etc., qui apparaissent chez les 5^e, 10^e et 15^e termes des séries homologues, que la chaîne des atomes de carbone affecte la forme d'une spirale.

L'hypothèse de K. H. Meyer ⁽²⁾ sur la nature de la contraction musculaire, mérite d'être signalée à cette occasion. Il se représente que la chaîne de polypeptides d'une albumine est tendue en milieu alcalin par suite de la répulsion des groupements carboxyles chargés négativement (XIII); par contre, au point isoélectrique, l'action de forces intramoléculaires exercées par des groupements aminés, à présent chargés positivement contracterait la chaîne en spirale (XIV).



La contraction macroscopique est attribuée ici à un processus intramoléculaire.

II. — STABILITÉ DES ANNEAUX HYDROAROMATIQUES.

A. von Baeyer a tout d'abord cherché dans sa théorie des tensions ⁽³⁾ à mettre en évidence la relation théorique entre les conditions de formation et la stabilité de cycles carbonés saturés en fonction du nombre des éléments de la chaîne. Il fit deux hypothèses préalables : les valences de l'atome de carbone seraient

⁽¹⁾ *Transact. Faraday Soc.*, t. 23, 1927, p. 630.

⁽²⁾ *Biochem. Zs.*, t. 214, 1929, p. 253; t. 217, 1930, p. 433; — K. H. MEYER et H. MARK, *loc. cit.*, p. 234 et suiv.

⁽³⁾ *Ber.*, t. 18, 1885, p. 2277; t. 23, 1890, p. 1272.

symétriquement réparties dans l'espace et formeraient entre elles un angle de $109^{\circ} 28'$; les anneaux carbonés seraient constitués par des polygones réguliers plans.

H. Sachse (1) a montré que l'on peut construire des modèles tétraédriques dépourvus de tension pour des anneaux à plus de 5 chaînons, si l'on admet que les atomes de carbone ne sont plus tous dans un seul plan. E. Mohr (2) a développé la conception de Sachse. Cette conception est restée longtemps sans retenir l'attention, car les isoméries auxquelles elle pouvait donner lieu d'après les modèles matériels n'avaient pas été observées. Il fallut la découverte par W. Hückel (3) de l'existence de deux décahydro-naphthalènes pour que la théorie de Sachse-Mohr fût prise définitivement en considération.

Actuellement, toute une série d'isoméries de cette nature sont connues. W. Hückel les a rassemblées et commentées excellemment dans une publication intitulée : *Der gegenwärtige Stand der Spannungstheorie* (4).

A la même époque, L. Ruzicka a fait faire de grands progrès dans ce domaine, en effectuant la synthèse d'anneaux à grand nombre d'atomes de carbone. Particulièrement importante est sa constatation que la facilité de formation et la stabilité des grands anneaux n'ont rien de commun. L. Ruzicka (5) a montré que les anneaux carbonés supérieurs (jusqu'à 18 chaînons et davantage) (6) ne se distinguent en rien, au point de vue de la stabilité, des anneaux à cinq et à six chaînons. La rupture avec formation de composés aliphatiques n'est réalisable en aucun cas pour les cycles en C_5 et plus, par l'emploi des méthodes qui conduisent à l'ouverture des chaînes à trois et à quatre chaînons.

(1) *Ber.*, t. 23, 1890, p. 1363.

(2) *J. pr. Ch.*, (2), t. 98, 1918, p. 315, 349; t. 103, 1922, p. 316; t. 107, 1924, p. 391.

(3) *L. Ann.*, t. 441, 1925, p. 1; t. 451, 1926, p. 109.

(4) *Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie*, t. 19, 4^e Partie, Berlin, 1927.

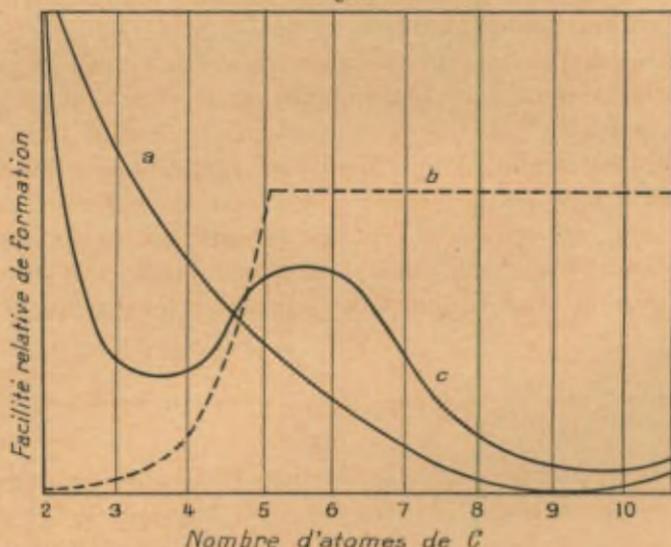
(5) L. Ruzicka, W. Brugger, M. Pfeiffer, H. Schinz et M. Stoll, *Helv. Chim. Acta*, t. 9, 1926, p. 499.

(6) Jusqu'à 30 chaînons : L. Ruzicka, W. Brugger; Cf. Seidel et H. Schinz, *Helv. Chim. Acta*, t. 11, 1928, p. 496.

Néanmoins, la facilité de leur formation reste fortement inférieure à celle des chaînes en C_5 ou C_6 .

Les rendements en cétones cycliques obtenus par la décomposition des sels de calcium et de thorium, d'acides saturés ω - ω' dicarboniques sont les plus élevés quand il s'agit de la formation de cétones à cinq ou à six chaînons. Les rendements diminuent ensuite rapidement jusqu'à la chaîne en C_{10} pour augmenter ensuite quelque peu. Ces résultats sont attribués par L. Ruzicka à la superposition de deux effets :

Fig. 1.



1° La facilité relative de la cyclisation est envisagée par lui du point de vue général de la formation d'une nouvelle liaison intramoléculaire entre deux carbones. La double liaison entre carbones se forme plus facilement que tout autre système annulaire, et il est admis que la tendance à la formation d'une nouvelle liaison intramoléculaire carbone à carbone diminue avec l'éloignement.

2° La tension des anneaux diminue avec le nombre croissant des chaînons, jusqu'à C_5 pour devenir nulle à partir de l'anneau en C_6 . La tendance relative à la formation de cycles augmentera fortement jusqu'à la chaîne en C_6 , sous l'influence de ce dernier effet.

La superposition des deux effets conduit à la représentation figurant à la page précédente (fig. 1).

a. Facilité décroissante de formation avec éloignement progressif des atomes de carbone qui se combinent;

b. Facilité croissante de formation avec la diminution de la tension annulaire.

c. Superposition des deux effets.

Les faits expérimentaux sont explicables si l'on admet qu'il y a une tendance d'une part à la formation de petits anneaux, d'autre part à la formation d'anneaux sans tension.

La raison de l'absence de nombreux isomères auxquels on pourrait s'attendre pour les systèmes annulaires dépourvus de tension, est leur mobilité. Nous sommes en particulier redevables de cette notion à J. Boeseken ⁽¹⁾ qui a étudié les équilibres entre les diols cycliques 1.2 et l'acide borique ou l'acétone. Signalons, à ce propos, son rapport actuel ⁽²⁾. Les mesures des constantes de dissociation des acides dicarboxyliques permettent aussi de tirer des conclusions sur la mobilité de l'anneau cyclohexanique ⁽³⁾.

III. — SUR LA MOBILITÉ DE L'ANNEAU BENZÉNIQUE.

D'après de nombreuses déterminations ⁽¹⁾ roentgénographiques de son réseau, l'anneau benzénique n'est pas tout à fait plan dans ses combinaisons cristallisées. Les six atomes de carbone sont situés alternativement dans deux plans parallèles suffisamment rapprochés pour différer très peu d'un anneau plan.

Le modèle déduit de ces observations roentgénographiques comporte pour certains produits de substitution un nombre d'isomères plus considérable que celui effectivement connu. Ainsi,

⁽¹⁾ J. BOESEKEN, *Ber.*, t. 46, 1913, p. 2612; *Rec. Trav. chim.*, t. 40, 1921, p. 553; — P. H. HERMANS, *Rec. Trav. chim.*, t. 40, 1921, p. 525; *Zsch. phys. Ch.*, t. 113, 1924, p. 337.

⁽²⁾ *Les spiranes* (Congrès Solway, Bruxelles, 1931).

⁽³⁾ R. KUHN et A. WASSERMANN, *Helv. Chim. Acta*, t. 11, 1928, p. 50.

tous les dérivés ortho disubstitués devraient pouvoir apparaître sous des formes énantiomorphes. J'en ai conclu ⁽¹⁾ qu'à l'état dissous, liquide ou vaporisé, les formes énantiomorphes se transforment très facilement l'une dans l'autre. Une disposition constante durable des atomes de carbone en deux plans parallèles très rapprochés n'est vraisemblable que dans le réseau cristallin. Les faits de la Chimie organique font admettre une certaine mobilité de l'anneau aromatique tel que nous le montrent les déterminations röntgénographiques, mobilité rappelant à plusieurs points de vue celle que J. Boeseken ⁽²⁾ admet pour l'anneau cyclohexanique; mais considérée géométriquement, elle est beaucoup plus faible.

Il reste justifié de considérer les molécules aromatiques à l'état liquide, dissous, comme renfermant un noyau benzénique dont la position moyenne des carbones se trouve dans un même plan.

Je préfère cette interprétation à celle de S. Haeckel ⁽³⁾ qui attribue l'absence d'énantiomorphisme chez beaucoup de composés substitués à l'aplatissement de l'anneau.

Car si la différence avec un cycle plan à six atomes est peu importante, il n'en résulte pas moins, la rigidité de l'anneau benzénique étant admise, la possibilité de dédoublement de beaucoup de produits de substitution en antipodes actifs, ce dont on ne connaît pas d'exemples, même parmi les nombreux produits aromatiques naturels.

Les résultats röntgénographiques donnent aussi une indication sur la mobilité de l'anneau benzénique ⁽⁴⁾, car dans le passage du benzène à l'acide benzoïque les rapports d'équivalence cristallographique (Gleichwertigkeitsverhältnisse) de tous les atomes de carbone sont modifiés, et non pas seulement, comme on pourrait le supposer, ceux de l'atome où s'accomplit la substitution.

Les relations cristallographiques du réseau du benzène et de

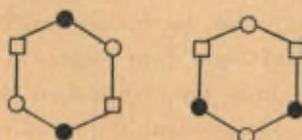
⁽¹⁾ W. H. et W. L. BRAGG, *X-rays and Crystal structure*, 5^e édition, p. 229; — H. MARK, *Ber.*, t. 57, 1924, p. 1826; — E. G. COX, *Nature*, t. 122, 1928, p. 401; — J. HENGSTENBERG et H. MARK, *Z. Kr.*, t. 70, 1929, p. 283.

⁽²⁾ R. KUHN, *L. Ann.*, t. 473, 1929, p. 131.

⁽³⁾ *Ber.*, t. 56, 1923, p. 241.

⁽⁴⁾ *J. pr. Ch.*, t. 122, 1929, p. 182.

l'acide benzoïque peuvent être représentées comme suit, d'après Mark (1) :



D'après celles-ci, les atomes de carbone 1,4; 2,5 et 3,6 du benzène sont équivalents; dans le benzène monosubstitué qui a la symétrie propre d'un système à axe binaire, ce sont par contre les carbones 2 et 6 d'une part, 3 et 5 d'autre part, qui sont équivalents. Il serait des plus intéressant pour la Chimie organique de chercher à connaître les rapports de ces conditions avec les petites ondulations de l'anneau benzénique.

Manifestement n'entrent en considération que de très petites déformations (2) liées au processus de cristallisation et encore celles-ci ne sont-elles pas générales.

D'après H. Lonsdale (3), l'hexaméthylbenzène est en cela remarquable que l'élément cristallin ne contient qu'une molécule.

L'application de l'analyse de structure par les rayons X à cet exemple particulièrement favorable, a conduit à la conclusion que l'anneau benzénique est plan à 0,1 d'unité angström près.

IV. — OSCILLATIONS DE SUBSTANCES

A PLUSIEURS ANNEAUX AROMATIQUES.

G. H. Christie et J. Kenner (4) ont découvert en 1923 que les acides diphéniques substitués qui ne renferment pas de carbone asymétrique, peuvent être scindés en antipodes optiques par cristallisation fractionnée de leurs sels d'alkaloïde. L'origine de ces recherches est à rechercher dans une représentation de

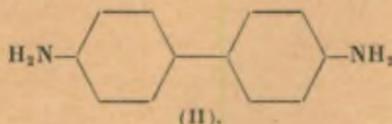
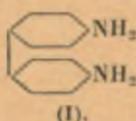
(1) H. MARK, *Ber.*, t. 57, 1924, p. 1826.

(2) Comparer avec les relations dans le cas du tétrabromure de carbone.

(3) *Trans. Farad. Soc.*, t. 25, p. 352; *Proc. Roy. Soc., A*, t. 123, 1929, p. 494.

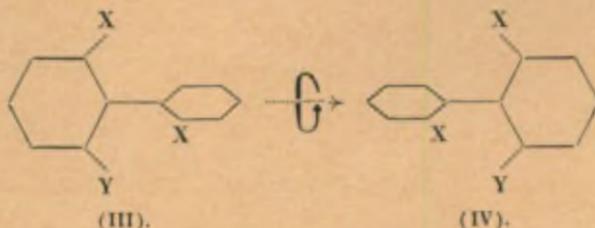
(4) *Soc.*, t. 121, 1922, p. 614.

F. Kaufler ⁽¹⁾ qui situe les deux anneaux benzéniques du diphényle en deux plans parallèles, comme la formule (I) l'exprime pour la benzidine.



Les raisons invoquées par F. Kaufler, c'est-à-dire la fermeture d'anneaux entre les deux groupes aminés par l'action de l'anhydride phtalique, du phosgène, etc. n'ont pas résisté à un examen ultérieur ⁽²⁾. La distance des groupes aminés dans la benzidine, qui peut être évaluée à environ 7,5 Å ⁽³⁾ d'après le rapport qui existe entre la première constante de dissociation et la seconde, est d'accord avec la formule classique de la benzidine en un seul plan (II). La formule du diphényle de Kaufler, qui permettait de prévoir des produits de substitution énantiomorphes, est abandonnée. Elle présente un intérêt historique par le fait qu'elle permit la découverte des acides diphéniques optiquement actifs.

L'activité optique des composés aromatiques à plusieurs anneaux est due, ainsi qu'on l'admet aujourd'hui, à une disposition sur un axe ⁽⁴⁾ commun des anneaux benzéniques (III) et (IV), laquelle est liée à la présence de substituants en position ortho.



⁽¹⁾ *L. Ann.*, t. 351, 1906, p. 151; *Ber.*, t. 40, 1907, p. 3250.

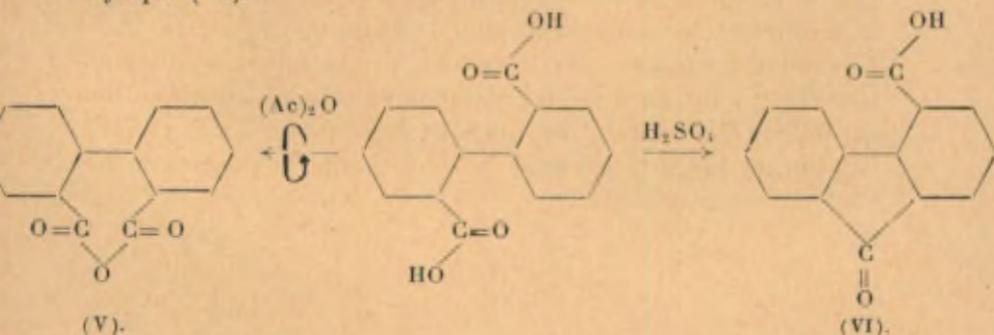
⁽²⁾ R. J. W. LE FÈVRE et E. E. TURNER, *Soc.*, t. 127, 1926, p. 2476; R. KUHN, P. JACOB et M. FURTER, *L. Ann.*, t. 455, 1927, p. 254.

⁽³⁾ R. KUHN et M. ZUMSTEIN, *Ber.*, t. 59, 1926, p. 488; — R. KUHN et A. WASSERMANN, *Helv. chim. Acta*, 11, 1927-1928, p. 20.

⁽⁴⁾ Des écarts par rapport à la position coaxiale exacte sont probables dans beaucoup de cas.

D'après W. H. Mills (¹), cette disposition spatiale est régie par le volume des substituants en ortho. Un passage de la forme (III) à son image péculaire (IV) peut être imaginé par des oscillations des anneaux benzéniques, autour de leur axe commun. L'expérience montre que des oscillations de cette nature se produisent en effet, car il est possible de racémiser certains acides diphéniques optiquement actifs dans des conditions variables. La racémisation ne peut évidemment se produire que si les substituants ortho peuvent par oscillation se dépasser l'un l'autre. Les vitesses de racémisation peuvent fournir une mesure manifeste de la stabilité des formes optiquement actives. On est aussi porté à expliquer le résultat négatif de certains essais de dédoublement par la très grande vitesse de racémisation.

1. *Racémisation d'acides diphéniques.* — Si l'on chauffe de l'acide diphénique avec de l'anhydride acétique, il se transforme en anhydride (V). Si l'on provoque l'enlèvement d'eau au moyen d'acide sulfurique concentré (¹), on obtient de l'acide fluorénone carboxylique (VI).



Ces transformations démontrent que la liaison entre les groupes

(¹) *Chem. and Ind.*, t. 45, 1926, p. 884 et 905. Autres considérations théoriques sur la nature de l'activité optique : E. E. TURNER et R. J. W. LE FÈVRE, *Chem. and Ind.*, t. 45, 1926, p. 831; — F. BELL et J. KENYON, *Chem. and Ind.*, t. 45, 1926, p. 864; — J. MEISENHEIMER et M. HÖRNIC, *Ber.*, t. 60, 1927, p. 1425; — R. KUHN et O. ALBRECHT, *L. Ann.*, t. 455, 1927, p. 272; — W. M. STANLEY et R. ADAMS, *Am. Soc.*, t. 52, 1930, p. 1200; — L. MASCARELLI, *III^e Congr. Nazionale Chim. pura applicata*, Firenze e Toscana, 1929, p. 249.

phényle permet la rotation de ceux-ci. On n'a dès lors pu réussir à dédoubler l'acide diphénique en antipodes optiques (1).

Il en est de même pour l'acide paranitrodiphénique (2) ou l'acide *p, p'*-dinitrodiphénique (3). On a obtenu sous leurs formes actives les acides :

o, o'-dinitrodiphénique (2); *o, p'*-dinitrodiphénique (5);
o, p, o', p'-tétranitrodiphénique; *o*-nitrodiphénique (2);
o, p, o'-trinitrodiphénique (4); *o, o'*-dichlorodiphénique (6);

Il semble d'après cela que la présence d'au moins un substituant en ortho à côté des carboxyles soit nécessaire pour l'apparition de molécules énantiomorphes.

L'obstacle à la libre rotation qui se manifeste par l'activité optique est peut-être aussi la cause de ce que la plupart des acides diphéniques substitués ne sont plus capables de donner des anhydrides.

L'accumulation des groupes nitrés en position ortho a pour résultat une stabilisation des formes optiquement actives.

Les acides *o, o'*-dinitrodiphénique et *o, p, o', p'*-tétranitrodiphénique ne se laissent pas racémiser (1; 2). Les acides *o, p, o'*-trinitrodiphénique et *o, p'*-dinitrodiphénique, chauffés pendant plusieurs heures à l'état de sels sodiques en solution aqueuse à 100°, perdent leur pouvoir rotatoire (7; 8).

La chute de rotation, comme le montre l'exemple suivant, a l'allure monomoléculaire :

(1) E. E. TURNER et R. J. W. LE FÈVRE, *Chem. and Ind.*, t. 45, 1926, p. 831.

(2) F. BELL et J. KENYON, *Chem. and Ind.*, t. 45, 1926, p. 864.

(3) G. H. CHRISTIE et J. KENNER, *Soc.*, t. 121, 1922, p. 614.

(4) G. H. CHRISTIE et J. KENNER, *Soc.*, t. 123, 1923, p. 779.

(5) *Soc.*, t. 129, 1926, p. 671.

(6) G. H. CHRISTIE, WILLIAM et J. KENNER, *Soc.*, t. 123, 1923, p. 1948.

(7) R. KUHN et O. ALBRECHT, *L. Ann.*, t. 435, 1927, p. 272.

(8) R. KUHN et O. ALBRECHT, *L. Ann.*, t. 438, 1927, p. 221.

0,1034^g d'acide 1-*o*, *p'*-dinitrodiphénique dissous dans 5^{cm³} de carbonate de sodium 2 N, à la température de 98^o, 2, accusent :

<i>t</i> . (min.).	α_{D_D} Longueur de tube : 0 ^m , 6892.	$K = \frac{1}{t} \log_{10} \frac{\alpha_0}{\alpha'}$
0.....	+2,54	-
10.....	+1,69	0,018
15.....	+1,43	0,017
20.....	+1,10	0,018
25.....	+0,83	0,019

Dans les mêmes conditions, R. Kuhn et O. Albrecht ont trouvé comme temps de la période de demi-réaction, pour les acides :

<i>o</i> , <i>p'</i> -dinitrodiphénique.....	18 minutes
<i>o</i> , <i>p</i> , <i>p'</i> -trinitrodiphénique....	50 "

La différence entre ces nombres montre que la stabilité considérée cinétiquement ne dépend pas exclusivement des substituants en ortho, car ceux-ci sont identiques dans les deux combinaisons. On peut imaginer que les groupements nitrés en para agissent pour contrarier la rotation des anneaux benzéniques, peut-être en élevant le moment d'inertie.

On peut déduire du coefficient de température la chaleur d'activation Λ du processus de racémisation. D'après l'équation d'Arrhénius,

$$\Lambda = \frac{\log K_2 - \log K_1}{0,4343} \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1}$$

R. Kuhn et O. Albrecht (*loc. cit.*) ont calculé pour les acides

<i>o</i> , <i>p'</i> -dinitrodiphénique.....	$\Lambda = 26000$ cal-mol
<i>o</i> , <i>p</i> , <i>p'</i> -trinitrodiphénique....	$\Lambda = 22400$ "

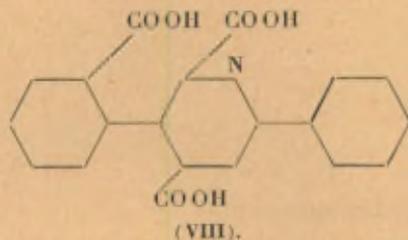
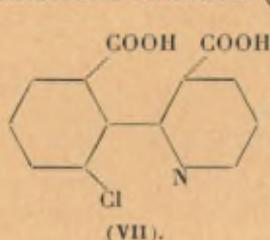
Ces chaleurs d'activation sont du même ordre de grandeur que l'énergie nécessaire à la dissociation d'une molécule I₂ en ses atomes (28 500 cal-mol). Elles permettent une mesure de l'énergie à fournir à une molécule d'acide diphénique optiquement actif pour que les anneaux benzéniques disposés, comme le montre la figure (III), tournent jusqu'à se trouver dans le même plan. Λ , mesure la différence du niveau énergétique qui sépare les molécules *d* et *l*.

Unacide monocarboxylé du diphenyle: l'acide 2'-méthyl-6'-nitro-

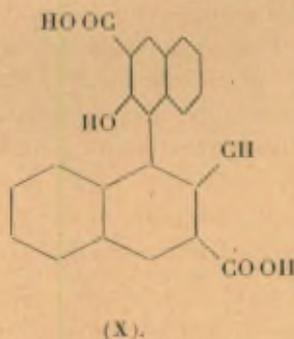
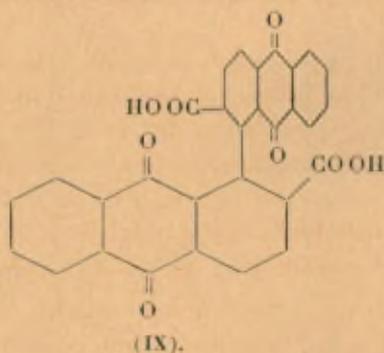
diphényl-2-carboxylique a été dédoublé en antipodes actifs par K. W. Staughton et K. Adams ⁽¹⁾ et a accusé comme temps de racémisation :

Dans l'alcool butylique bouillant à 117°.....	42 heures
Dans l'acide acétique " 118°.....	34 "
Dans la soude 1/10 N " 100°.....	4 h. 1/2

Les dérivés de la pyridine analogues à l'acide diphénique (VII) et (VIII) n'ont pu être dédoublés en antipodes actifs, malgré de nombreuses tentatives ⁽²⁾.



Particulièrement stables sont les formes actives de l'acide 1.1'-dianthraquinonyl-2.2'-dicarboxylique ⁽²⁾ (IX) et de l'acide 1.1'-dinaphtyl-2.2'-dioxy-3.3'-dicarboxylique ⁽³⁾ (X), qui sont à peine racémisés même par les alcalis à haute température.



L'acide 1.1'-dianthraquinonyl-2.2'-dicarboxylique, qui constitue

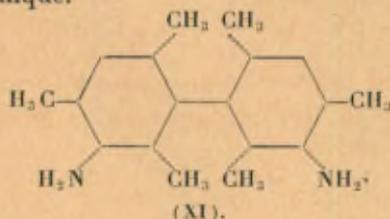
⁽¹⁾ *Am. Soc.*, t. 52, 1930, p. 5263.

⁽²⁾ R. KUHN et O. ALBRECHT, *L. Ann.*, t. 464, 1928, p. 91.

⁽³⁾ W. M. STANLEY et R. ADAMS, *Rec. Trav. chim.*, t. 48, 1929, p. 1035.

un colorant jaune de cuve, peut être extrait de la cuve sans altération de son pouvoir rotatoire.

Signalons la stabilité du 3.3'-diaminodimésityle (XI) que W. H. Moyer et R. Adams ⁽¹⁾ ont dédoublé au moyen de l'acide *d*-camphre sulfonique.



	Fusion.	[α] _D ²⁰ .
Base <i>d</i>	203,5-204 ^o ,5	+42 ^o ,3
Base <i>l</i>	203 -204 ^o	-41 ^o ,5

Les quatre positions ortho *y* sont occupées par des groupements peu polaires identiques. Les bases *d* et *l* sont très stables vis-à-vis des alcalis; dissoutes dans un acide, elles ne permettent de constater qu'une chute de rotation extrêmement faible. L'existence de ces bases actives constitue l'une des plus belles confirmations de la théorie mécanique des isoméries dans la série du diphenyle. Leur stabilité permet de conclure à un volume assez considérable des groupements méthyle.

S'appuyant sur le mode de représentation de W. H. Mills, W. M. Stanley et R. Adams ⁽²⁾ ont discuté les distances atomiques respectives des substituants en ortho, au point de vue de leur signification quant à la stabilité des diphenyles optiquement actifs. Ils arrivent à la conclusion que la somme des distances *d*, des deux groupes, diminuée de la distance qui sépare les deux atomes de carbone ortho les plus rapprochés (= 2,90 Å), doit dépasser la valeur de 0,39 Å pour que le dédoublément soit possible.

Les deux premières colonnes du tableau suivant renseignent sur les distances *d* qui séparent les groupes envisagés d'un atome de carbone aromatique, distances qui sont à la base du calcul ⁽³⁾.

⁽¹⁾ *Am. Soc.*, t. 51, 1929, p. 630.

⁽²⁾ *Am. Soc.*, t. 52, 1930, p. 1200.

⁽³⁾ H. G. GRAMM, *Hb. Phys.*, Bd 24, 1929, p. 539.

L'addition des deux valeurs d donne pour les substituants les plus divers les nombres d_s de la colonne 5. Toutes les combinaisons pour lesquelles $d_s - 2,90 = 0,39 \text{ \AA}$ peuvent exister sous forme optiquement actives. Les composés fluorés, s'ils sont dédoublables, doivent se racémiser facilement.

Atomes et groupements d'atomes.	Distance. d (Å).	Groupes en position.		d_s (Å).	$d_s - 2,90$ (Å).
		2,2'	6,6'		
C—H.....	0,94-1,04	COOH	NO ₂	3,48	0,58
C—F.....	1,39	COOH	CH	3,46	0,56
C—Cl.....	1,89	COOH	Cl	3,45	0,55
C—Br.....	1,97-2,26	CH ₂	CH ₂	3,46	0,56
C—J.....	2,06-2,35	CH ₂	NH ₂	3,29	0,39
C—OH.....	1,54	OH	CH	3,44	0,54
C—NH ₂	1,56	OH	OH	3,08	0,18
C—NO ₂	1,92	OH	NH ₂	3,10	0,20
C—CH.....	1,90	F	F	2,78	-0,12
C—CH ₂	1,73	F	OH	2,93	0,03
C—COOH ..	1,56	F	NH ₂	2,95	0,05

On ne doit pas donner trop d'importance aux valeurs absolues des chiffres de ce tableau. On devra disposer d'un beaucoup plus grand nombre de mesures de vitesse de racémisation exactement comparables pour que les séries obtenues donnent une image de la stabilité relative. On devra tenir compte, et cela d'après une observation faite pour l'acide (+)-*o*-nitrodiphénique (1), que des influences catalytiques peuvent fausser les constantes de réactions. C'est ainsi que la solution de cet acide dans la cyclohexanone à 60° a donné :

En tube de polarisation en verre..... $K = 0,0038$

En tube de polarisation en quartz..... $K = 0,00077$

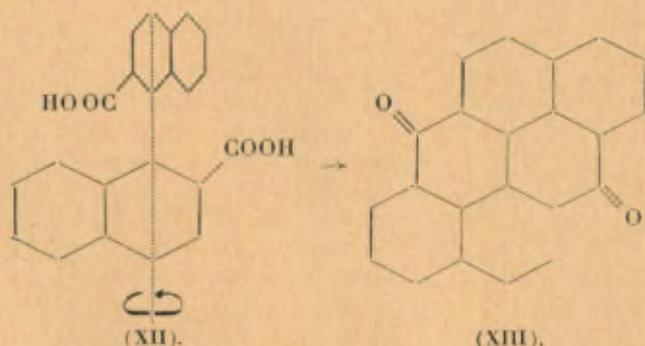
Manifestement, l'alcali du verre provoque une notable augmentation de la vitesse d'inactivation.

2. *Perte du pouvoir rotatoire par fermeture d'anneau.* — R. Kuhn et O. Albrecht (2) ont dédoublé l'acide 1.1'-dinaphtyl-2.2'-

(1) R. KUHN et Th. WAGNER-JAUREGG, *Naturw.*, t. 17, 1929, p. 103.

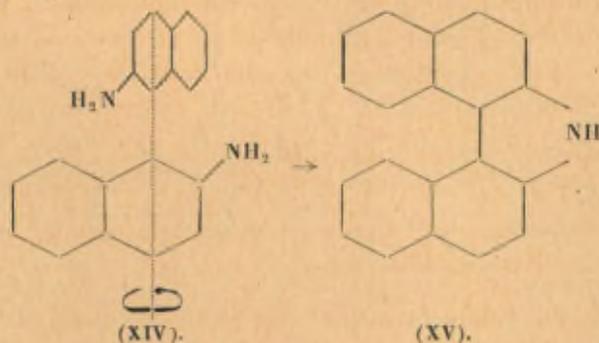
(2) *L. Ann.*, t. 465, 1928, p. 282.

dicarboxylique (XII) en antipodes optiques qui ne peuvent être racémisés ni par l'anhydride acétique bouillant, ni par ébullition avec des solutions alcalines. Par chauffage avec l'acide sulfurique concentré, l'anthanthrone (XIII) est cependant obtenu sous la forme optiquement inactive.



La perte du pouvoir rotatoire résulte manifestement de la configuration plane de l'anneau condensé de l'anthanthrone.

Un autre exemple de même espèce est fourni par le 2,2'-diamino-1,1'-dinaphtyle optiquement actif (XIV) de R. Kuhn et P. Goldfinger (¹). Cette base n'a pu être transformée en racémate par chauffage avec l'acide chlorhydrique. Il en résulte un enlèvement d'ammoniaque avec formation de naphthocarbazol optiquement inactif (XV).



La condensation du 2,2'-diamino-1,1'-dinaphtyle optiquement

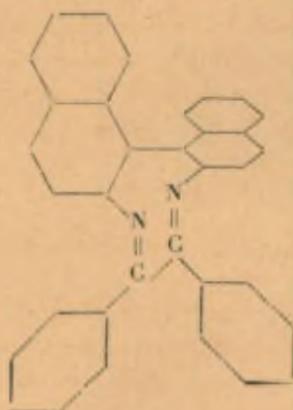
(¹) *L. Ann.*, t. 470, 1929, p. 183.

actif avec le benzile qui conduit à la combinaison (XVI) ⁽¹⁾

$$[\alpha]_D^{20} = -17040^{\circ} (\text{H}_2\text{SO}_4)$$

montre que la fermeture de cycle ne conduit pas nécessairement à la perte du pouvoir rotatoire.

Il y a ici formation d'un anneau à huit chaînons qui n'est pas plan; il en résulte que la position spatiale relative des noyaux naphthaléniques peut être maintenue ou seulement peu modifiée.



(XVI).

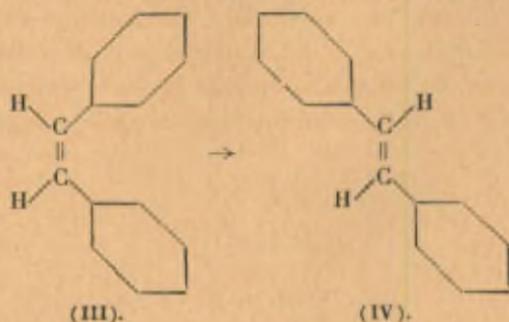
3. *Perte du pouvoir rotatoire par hydrogénation.* — Si l'on transforme par hydrogénation catalytique un dérivé optiquement actif du diphenyle en la combinaison correspondante du dicyclohexyle, les substituants en ortho peuvent, comme on peut s'en rendre compte par les modèles tétraédriques, s'écarter davantage les uns des autres. Le changement spatial accompli au cours de l'hydrogénation du 6.6'-diamino-1.1'-ditolyle (XVII) (dédoublable en antipodes actifs) peut être représenté de la façon suivante ⁽²⁾ :

Si les vues qui viennent d'être exposées sur les causes de l'activité optique des composés aromatiques polynucléaires sont exactes,

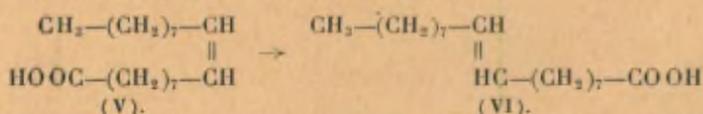
⁽¹⁾ *Ber.*, t. 60, 1927, p. 1425.

⁽²⁾ Les anneaux cyclohexaniques qui prennent naissance pourraient, d'après la théorie de Sachse, prendre une série d'autres formes.

wein ⁽¹⁾ parvint à isomériser l'éther maléique en éther fumarique par chauffage avec du potassium pulvérisé au sein de l'éther. W. Schlenk et E. Bergmann ⁽²⁾ ont observé que l'isostilbène (III) est transposé par le sodium métallique en trans (IV) stilbène.



Conformément à une ancienne observation de Poutet (1819), la transposition de l'acide oléique en acide élaïdique se réalise de préférence au moyen d'acide nitreux ⁽³⁾



La transposition élaïdique d'acides gras supérieurs qui renferment une double soudure cis est également réalisable au moyen d'iode, de soufre et de lumière ultraviolette. Pour d'autres composés éthyléniques, les acides minéraux se sont aussi montrés efficaces. Il n'est pas encore possible actuellement de donner une explication d'ensemble des transformations si variées des isomères cis trans les uns dans les autres. Je chercherai néanmoins à indiquer une voie permettant de mieux comprendre le phénomène. Le point de départ des considérations suivantes a été donné par la constatation que dans la série des diphenylpolyènes ⁽⁴⁾



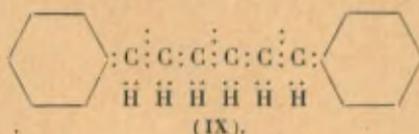
⁽¹⁾ *Ber.*, t. 38, 1925, p. 1266.

⁽²⁾ *L. Ann.*, t. 463, 1928, p. 110.

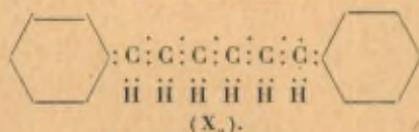
⁽³⁾ A. GRÜN, *Analyse der Fette und Wachse* (Berlin, 1925, p. 339).

⁽⁴⁾ R. KUHN et A. WINTERSTEIN, *Helv. chim. Acta*, 11, 1928, p. 87.

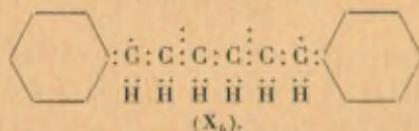
les deux premiers termes seulement apparaissent sous forme d'isomères cis et trans. Le diphénylhexatriène ($n = 3$), synthétisé par beaucoup de moyens différents, n'apparaît jamais que sous une seule forme, à savoir : la forme trans, trans, trans ⁽¹⁾; il en est de même des termes supérieurs. On pourrait en conclure ⁽²⁾ que l'accumulation des doubles soudures tend à faire prévaloir une tautomérie de valence se manifestant par les formules électroniques (X_a) et (X_b), ce qui fait disparaître la différence entre les



Forme normale.



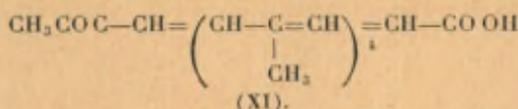
Forme à un radical.



Forme à deux radicaux.

formes cis et trans. Il convient de remarquer à ce propos, qu'à en juger par les faits expérimentaux, une forte accumulation de doubles soudures n'exclut pas l'apparition de l'isomérisie cis-trans. On peut attribuer à l'inefficacité des méthodes préparatives le fait que les diphénylpolyènes supérieurs ne sont connus que sous une forme.

La bixine, matière colorante naturelle ⁽³⁾ (XI) renfermant neuf



⁽¹⁾ R. KUHN et J. HENGSTENBERG, *Zs. Kryst.*, t. 73, 1930, p. 301.

⁽²⁾ Confronter à ce sujet G. WITTIG et W. WIEMER, *L. Ann.*, t. 483, 1930, p. 144, qui renseignent aussi sur la littérature antérieure.

⁽³⁾ R. KUHN et A. WINTERSTEIN, *Helv. chim. Acta*, 11, 1928, p. 87.

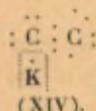
triphénylméthyle s'additionne de l'oxygène paramagnétique en se transformant en peroxyde diamagnétique.

Il s'additionne aussi l'oxyde d'azote, des atomes d'hydrogène, des atomes d'halogène, des métaux alcalins qui sont tous paramagnétiques. On peut donc s'attendre à ce qu'un état perturbé de la liaison éthylénique, ainsi qu'il est représenté en (XIII), comportant des électrons non compensés magnétiquement, donnera lieu de préférence à des échanges avec des substances paramagnétiques.

Avant de confronter cette conclusion avec l'expérience, on peut se demander s'il convient d'envisager le transfert d'électrons (XII) \rightarrow (XIII) comme un processus spontané et qui pourrait jusqu'à un certain point dépendre de la température.

Cette éventualité doit être abandonnée. Je considère comme plus vraisemblable que l'état perturbé se normalise seulement en présence d'une substance paramagnétique (1).

Si la substance paramagnétique que nous considérons comme catalyseur K s'additionne par son spin à l'un des atomes de carbone, le déplacement d'électron conduira à un édifice (XIV) dans lequel les deux atomes de carbone de la double soudure possèdent leur octet.



Dans cet état, la double soudure est fortement relâchée. La liaison des deux atomes de carbone n'est plus assurée que par trois électrons et l'on doit admettre que par suite les deux atomes de carbone peuvent s'éloigner davantage. En effet, d'après les déterminations röntgénographiques, les distances entre deux atomes de carbone ont les valeurs suivantes :

Dans la liaison éthanique.....	C : C	1,52 Å
Dans le benzène.....	C : C	1,44
Dans l'éthylène.....	C : C	1,35

(1) Je remercie M. W. Pauli, de Zurich, pour une critique de beaucoup de considérations contenues dans ce chapitre, ainsi que pour ses précieux encouragements.

La distance des atomes de carbone devient ainsi de plus en plus petite avec le nombre croissant des électrons de liaison. On peut, pour cette raison, imaginer que la liaison dérangée des éthyléniques (XIV) pourra tourner plus facilement que la liaison normale (XII), ce qui permettra la transposition cis-trans (1).

Les recherches suivantes que j'ai réalisées avec l'éther diméthylmaléique et avec le stilbène cis, tendent à faire admettre que les substances paramagnétiques sont particulièrement aptes à transposer ces combinaisons en formes trans, ce qui est d'accord avec les considérations précédentes; à côté de celui-ci, il existe d'autres modes d'activation de la double soudure conduisant au même résultat.

L'éther diméthylmaléique et le stilbène cis peuvent être maintenus des jours entiers en légère ébullition dans des vases en quartz sans subir d'isomérisation. Comme ces deux substances sont liquides à la température ordinaire, et que, par contre, l'éther diméthylfumarique et le stilbène trans sont solides, on peut reconnaître une transformation suffisamment avancée par la solidification. Le diagnostic est plus sensible si l'on emploie une tige de quartz que l'on introduit peu de temps dans la vapeur. Comme les deux combinaisons trans, bien que fondant plus haut ont un point d'ébullition plus bas, la vapeur est plus riche en forme trans qu'en forme cis. Il se forme dès lors sur la tige de quartz froide, des cristaux d'éther fumarique ou de stilbène trans, avant que la transformation soit assez avancée pour que le liquide cristallise par refroidissement (2). J'ai trouvé dans ces conditions que tous les métaux alcalins qui sont paramagnétiques (durchweg) sont très actifs (Li, Na, K, Rb, Cs). Ils provoquent, après un court chauffage, la solidification quantitative de l'éther maléique et du stilbène cis.

Les métaux bivalents diamagnétiques (Zn, Cd, Hg) se sont montrés inactifs. L'inactivité du mercure nous a engagé à essayer

(1) Voir E. HÄCKEL, *Quantentheoretische Behandlung der Doppelbindung* (*El. Ch. Z.*, t. 36, 1930, p. 641; *Zs. Phys.*, t. 60, 1930, p. 423).

(2) L'absorption dans l'ultra-violet conviendrait bien pour des déterminations quantitatives du degré de transformation, car la bande éthylénique du stilbène trans est environ deux fois plus haute que celle du stilbène cis.

l'action des métaux alcalins à l'état d'amalgame. Le résultat a été le même que pour les métaux non amalgamés.

Le magnésium, le calcium et le baryum, qui, contrairement au strontium, seraient paramagnétiques ⁽¹⁾, se sont montrés seulement faiblement actifs, à l'état d'amalgame.

Les métaux du troisième groupe du système périodique (Al, Ga, Tl, Th) sont monoatomiques à l'état de vapeur, comme les alcalins et paramagnétiques, par suite du nombre impair d'électrons de leur atome.

D'après ce que l'on sait de leurs mesures de susceptibilité ⁽²⁾, ils sont cependant — l'aluminium excepté — diamagnétiques à l'état solide.

Je n'ai pu constater avec certitude de transposition avec le gallium, l'indium, le thallium métalliques.

Pour les éléments du huitième groupe, j'ai constaté une bonne activité du platine et du palladium, mais trouvé des différences d'action étonnantes pour les différentes formes du platine. Des préparations de platine, qui s'étaient montrées particulièrement actives lors de l'hydrogénation catalytique, l'ont aussi été pour l'isomérisation cis-trans.

Des traces d'iode et de brome, de chlore également, agissent de façon tout à fait remarquable, notamment à la lumière solaire. L'action de cette dernière, connue depuis longtemps dans d'autres cas, et que l'on observe aussi dans des vases en verre, ne peut pas être attribuée à une activation de la double soudure, car les bandes d'absorption du stilbène cis et de l'éther diméthylmaléique ne commencent qu'au-dessous de 300^μ.

Il s'agit manifestement d'une activation photochimique des halogènes. Depuis que l'on sait que les halogènes à l'état de vapeur sont déjà dissociés en atomes par les ondes les plus courtes du spectre visible, il est permis d'attribuer les actions catalytiques observées aux atomes d'halogène paramagnétiques.

⁽¹⁾ La présence d'autres métaux peut avoir une grande influence aussi bien sur la susceptibilité que sur les actions catalytiques.

⁽²⁾ *International critical Tables*, vol. VI, p. 345 et suiv. (New-York, 1929); — LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Physik Chem. Tabellen*, II, p. 1198 et suiv. (Berlin, 1933).

L'influence supposée de la susceptibilité magnétique des catalyseurs est encore confirmée par l'action de NO_2 qui isomérisé très rapidement les deux combinaisons *cis*. ClO_2 ne s'est pas montré actif, sans doute parce qu'il agit trop fortement comme oxydant et est aussitôt utilisé.

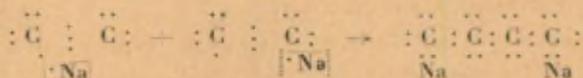
Des données expérimentales acquises se dégagent la notion fondamentale que la liaison éthylénique dans la forme sous laquelle elle réagit, possède des électrons dont le spin n'est pas compensé, de sorte que la molécule diamagnétique à l'état normal acquiert des propriétés paramagnétiques. La réaction envisagée ne doit pas, dans ces conditions, apparaître par elle-même. Il suffit qu'elle se développe en présence d'autres substances paramagnétiques, c'est-à-dire des catalyseurs. Le processus primaire de la transformation *cis-trans* n'impliquerait toutefois comme probable que le déplacement d'un seul électron et non de deux, ainsi que l'admettent les théories classiques remontant à Wislicenus, d'après lesquelles se formeraient des produits d'addition intermédiaires, pouvant être formulés à l'aide de tirets de valence (1).

La formation et la disparition d'un tiret de valence ont, en effet, toujours la signification d'un changement intéressant une paire d'électrons.

Le mécanisme de la réaction de la liaison éthylénique, résultant de l'addition d'un atome de sodium (XIV) permet de comprendre les différentes transformations que subissent les éthyléniques sous l'action du sodium métallique.

1° L'atome de sodium, après avoir été fixé, est ensuite éliminé. Il n'a agi que catalytiquement (transposition *cis-trans*).

2° L'atome de carbone de la double soudure, qui n'a pas fixé de métal, s'additionne à un carbone de même nature d'une seconde molécule :



Grâce aux recherches de W. Schlenk, beaucoup d'exemples de cette sorte de « dimérisation » sont connus (2). Les atomes de

(1) W. HÜCKEL, Exposé d'ensemble (*Z. angew. Ch.*, t. 39, 1926, p. 842).

(2) J. HOUBEN, *Meth. Org. Chem.*, 2^e édition, vol. IV, p. 965.

Elles ne doivent pas non plus s'accomplir en passant par de véritables sels de carbonium. Les ions H, d'autres aussi, notamment ceux porteurs de plusieurs charges, des cations doivent posséder une action polarisante suffisante pour provoquer chez maints éthyléniques des relâchements et éventuellement des déplacements d'électrons tels que ceux que nous avons rencontrés pour les catalyseurs paramagnétiques.

VI. — L'INVERSION DE WALDEN

PAR THÉODORE WAGNER JAUREGG.

1. *Détermination du changement de configuration.* — Pour comprendre l'inversion de Walden, il était important de fixer tout d'abord dans quelle réaction particulière d'un cycle de transformations stéréochimiques se produit le changement de configuration. A elles seules les réactions chimiques ne permettent pas de trancher la question parce que, pour produire une inversion de Walden, il est toujours nécessaire de procéder à deux substitutions différentes : dans ces conditions, on ne peut décider au cours de laquelle des deux se produit l'inversion. Car le sens du pouvoir rotatoire d'une combinaison ne permet pas non plus de tirer des conclusions concernant la structure dans l'espace. La solution du problème est donc liée à la détermination de la configuration *absolue* des combinaisons optiquement actives.

Depuis longtemps, on fait usage dans ce but de la méthode de comparaison optique. K. Freudenberg et A. Lucks ⁽¹⁾ s'expriment à ce sujet de la façon suivante : « E. Fischer est le premier à avoir rapproché les propriétés optiques de la configuration stéréochimique ⁽²⁾. A partir de l'ester isobutylique de l'acide (—)- α -oxybutyrique se produit, par l'action du pentachlorure de phosphore, l'ester isobutylique α -chlorbutyrique gauche; avec le pentabromure se forme l'ester α -brombutyrique droit. Étant donné que les composés chlorés et bromés possèdent généralement un pouvoir rotatoire de même sens, l'hypothèse se présente naturellement à l'esprit que les deux esters précédents

⁽¹⁾ *Ber.*, t. 61, 1928, p. 1085.

⁽²⁾ *L. Ann.*, t. 384, 1911, p. 124.

possèdent des configurations différentes. » Par la suite, P. F. Frankland (1) a fait usage d'une autre application des propriétés optiques à la détermination des configurations. Il a admis que l'ester méthylique droit de l'acide dichlorpropionique a la même configuration que les esters éthylique, isobutylique et heptylique qui sont gauches, parce que, à chaud, le pouvoir rotatoire de tous ces esters subit un déplacement vers la droite; c'est-à-dire que la rotation droite devient plus élevée ou que la gauche diminue. Il est hors de doute qu'une telle conclusion est admissible quand on l'applique ainsi dans un groupe étroitement limité de substances analogues. G. W. Clough (2) a cherché à poursuivre plus loin l'application de ces idées. Il défendit la thèse que les combinaisons analogues, de même configuration, subissent des changements de pouvoir rotatoire du même sens, lorsqu'on les soumet à l'action d'agents extérieurs semblables, ainsi que lors d'une substitution par un même radical. Par « changement des conditions extérieures », il comprenait et étudia l'influence de la chaleur, du solvant, de l'addition de sels neutres; les dérivés obtenus par une substitution similaire furent presque toujours étudiés en présence d'un solvant, et il les soumit à l'action des agents extérieurs cités plus haut. Cette application malheureuse d'une idée juste en soi a conduit Clough à des conclusions erronées. Dans chacun des groupes particuliers, tels que oxyacides, acides aminés, acides gras halogénés, il obtint il est vrai des résultats exacts, pour autant qu'on puisse en juger, malgré l'emploi de cette méthode imparfaite; mais il fit erreur en ce qui concerne les acides halogénés, lorsqu'il voulut établir les relations de ces trois séries, l'une par rapport à l'autre.

Dans l'entretemps, Freudenberg avait relié, à l'aide de transformations chimiques, la configuration des acides malique, lactique et glycérique, à celle de l'acide tartrique; de la sorte, il fournissait un point de départ assuré pour la détermination ultérieure des configurations par voie optique. Les mesures ont

(1) *Journ. Chem. Soc. London*, t. 403, 1913, p. 718; — P. F. FRANKLAND et A. TURNBULL, *Ibid.*, t. 405, 1914, p. 456.

(2) *Journ. Chem. Soc. London*, t. 405, 1919, p. 49; t. 407, 1915, p. 96, 1509.

été exécutées tout d'abord autant que possible, et ensuite complètement, en l'absence de solvant et à la même température; les changements des conditions extérieures de Clough furent ainsi évités. Finalement, furent seules comparées les substances à l'état liquide, sous forme de dérivés dans lesquels tous les groupes dipolaires et associants (carboxyle, hydroxyle et aminé) étaient masqués. Dans ces conditions, on peut employer, pour fixer la configuration, le fait que des oxyacides, des acides aminés et des acides gras halogénés de même configuration, subissent, presque sans exception, un changement de leur pouvoir rotatoire de même sens et de même ordre de grandeur, sous l'influence de l'introduction des mêmes substituants.

Comme exemple d'application de la méthode décrite, nous ferons usage de deux tableaux qui montrent les rapports de l'acide (—) bromosuccinique, d'une part avec l'acide *l* (—) malique et de l'autre avec l'acide *l* (—) brompropionique. Le troisième tableau confirme les rapports des acides halogénés entre eux. Les nombres indiqués représentent les rotations moléculaires divisées par 100, pour la raie du sodium et à la température ordinaire.

TABLEAU I.

	Acides			
	(—) brom-succinique.	méthyl- <i>l</i> (—) malique.	éthyl- <i>l</i> (—) malique.	<i>l</i> (—) brom-propionique.
Chlorure.....	—137 ^o	—82 ^o	—30 ^o	—46 ^o
Ester méthylique..	—147 ^o	—97 ^o	—47 ^o	—92 ^o

TABLEAU II.

Esters éthyliques des acides.

Benzoyl- <i>l</i> -malique.....	— 12 ^o	Benzoyl- <i>l</i> -lactique.....	+49 ^o
(—) Bromsuccinique....	—130 ^o	<i>l</i> (—) Brompropionique..	—73 ^o

TABLEAU III.

	Esters des acides	
	<i>l</i> (—) brompropionique.	(—) bromsuccinique.
Méthylique.....	—92 ^o	—147 ^o
Ethylique.....	—73 ^o	—130 ^o
Propylique.....	—58 ^o	—117 ^o

En partie à l'aide de cette méthode et en partie au moyen de transformations chimiques, Freudenberg et ses élèves ont établi le système suivant des acides naturels α -hydroxylés, aminés et halogénés :

- l* (+) Acide lactique (extrait de la viande);
- l* (—) Acide halogènepropionique;
- l* (+) Alanine;
- l* (—) Acide malique;
- l* (—) Acide succinique monohalogéné;
- l* (+) Acide aspartique.

R. Kuhn et Th. Wagner Jauregg ont montré que l'on peut déterminer des configurations, indépendamment de la méthode de comparaison optique (1).

La voie qu'ils ont suivie consiste à rendre asymétrique un second carbone dans la combinaison dont la configuration est inconnue; on obtient de la sorte deux substances qui ne sont pas des antipodes et qui se différencient par un grand nombre de leurs constantes physiques; puis on achève en éliminant l'atome asymétrique de secours. Cette méthode est comparable, jusqu'à un certain point, à celle que L. Pasteur a employée pour résoudre des racémiques à l'aide d'autres substances optiquement actives.

Dans les deux cas, la différenciation est obtenue par l'introduction d'un second constituant asymétrique; dans le cas de l'atome de carbone asymétrique, c'est l'introduction d'un carbone qui donne les meilleurs résultats.

Si l'on part de l'acide *d* (+) malique (1) auquel on est d'accord pour rapporter toutes les configurations (2) et qu'on effectue le remplacement du groupe OH par Cl, on peut se demander si l'acide chlorsuccinique obtenu possède la configuration (II) ou celle de son antipode (III) (3). La réponse peut être obtenue de la manière suivante :

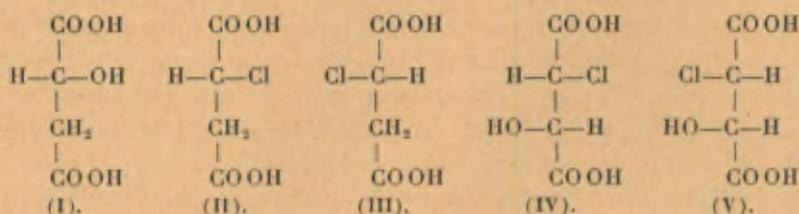
1° Supposons que l'on introduise le groupement OH de l'acide

(1) *Ber.*, t. 61, 1928, p. 505.

(2) A. WOHL et K. FREUDENBERG, *Ber.*, t. 56, 1923, p. 309.

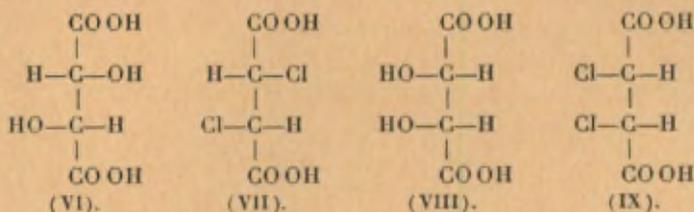
(3) *d* et *l* se rapportent à la position des substituants OH ou Cl, et non pas au sens du pouvoir rotatoire.

malique droit dans les deux acides chloresucciniques (II) et (III); les acides chlormaliques obtenus seront représentés par les symboles (IV) et (V).



Ces substances se différencient notamment par leur point de fusion, le point d'ébullition de leurs esters, etc.; on peut démontrer expérimentalement que la position des groupes OH est réellement identique dans (IV) et dans (V), en réduisant ces substances par l'hydrogène naissant, ce qui les ramène toutes deux à l'acide *d* (+) malique (I), par élimination de Cl.

2^o Par l'ensemble de ses propriétés physiques, l'acide chlormalique (IV) doit être intermédiaire entre l'acide tartrique droit (VI) et l'acide dichloresuccinique droit (VII), tandis que l'autre acide chlormalique (V) doit se trouver entre l'acide mésotartrique (VIII) et l'acide mésodichloresuccinique (IX).



On peut contrôler ces conclusions à l'aide des formes racémiques des acides chlormaliques; celui des racémiques dont les constantes sont intermédiaires entre celles des formes racémiques des produits bisubstitués symétriques (VI) et (VII) doit être le racémate de (IV), tandis que l'autre doit être le racémate de (V).

3^o La configuration des acides chlormaliques inactifs ayant été déterminée de la sorte, on passe aux acides dichloresucciniques par remplacement de OH par Cl.

La constitution de ces acides dichloresucciniques étant connue

depuis qu'on a réussi à résoudre en ses antipodes la forme racémique, on est à même de décider si la réaction précédente entraîne ou non une inversion de Walden.

4° L'acide tartrique *d* (+) est transformé en acide dichlorosuccinique, en passant par un acide chlormalique de configuration connue. Le comportement de la seconde phase de la réaction étant connu (d'après 3), on peut en déduire celui de la transformation de l'acide tartrique en acide chlormalique et ensuite la configuration de l'acide dichlorosuccinique obtenu.

5° Enfin, les acides tartrique et dichlorosuccinique actifs sont reliés aux acides malique et monochlorosuccinique actifs par réduction, superposition optique, comparaison optique des esters, etc.

La réalisation expérimentale des différents stades de ces réactions a été réalisée comme suit : « Pour définir la constitution des acides chlormaliques inactifs, on a comparé des constantes physiques, aussi différentes que possible, des deux acides chlormaliques et de leurs esters éthyliques, avec celles des formes méso et racémique des acides dichlorosuccinique et tartrique. Il s'agit donc de découvrir lequel des acides chlormaliques inactifs vient se classer de la manière la plus régulière entre les formes méso des acides dichlorosuccinique et tartrique et si réellement l'autre acide chlormalique vient se ranger aussi naturellement entre les formes racémiques de ces deux acides (1).

A titre d'exemples, les tableaux suivants contiennent les températures de fusion et les constantes de dissociation.

Températures de fusion.

	Acides succiniques.			
	Racém.	Méso.	R.-M.	
OH—OH.....	205 ^o	140 ^o	+65 ^o	} 53 ^o
Cl—OH.....	157 (II)	145 (I)	+12	
Cl—Cl.....	173	215	-42	} 54 ^o

(1) R. KURN et Th. WAGNER-JAUREGG, *Ber.*, t. 61, 1928, p. 484.

Constantes de dissociation.

Acides.	$K_1 \cdot 10^3$.	$K_2 \cdot 10^3$.	K_1/K_2 .	$\frac{(K_1/K_2)m}{(K_1/K_2)r}$
OH—OH racémique.....	1,17	0,58 ₀	20	2,4
OH—OH méso.....	0,77 ₀	0,16 ₀	48	
Cl—OH (II).....	6,3 ₂	2,6 ₅	24	2,0
Cl—OH (I).....	4,9 ₀	1,0 ₁	48	
Cl—Cl racémique.....	37,2	18,0	21	1,8
Cl—Cl méso.....	36,1	9,4 ₀	38	

La recherche a donc indiqué que l'acide chlormalique (II) a la configuration de l'acide tartrique racémique; l'acide chlormalique (I) celle de l'acide mésotartrique.

L'emplacement des groupes OH dans les acides chlormaliques actifs avait déjà été déterminé par réduction à l'état d'acide malique correspondant (1). L'un des acides chlormaliques actifs pouvant être préparé à partir d'acide tartrique droit, et l'atome de chlore qui remplace l'un des groupements OH pouvant être éliminé à son tour lors de la réduction à l'état d'acide malique droit, la configuration droite de l'acide malique (+) était donc constatée (2).

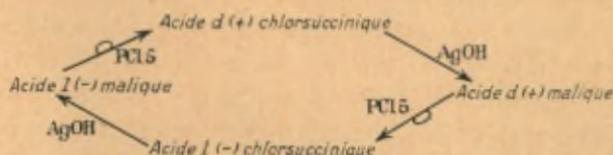
La transformation de l'acide *d*-tartrique en acide *d*-oxy-*l*-chlorsuccinique n'avait pu être réalisée jusqu'ici que par des voies détournées en passant, soit par l'ester diméthylque de l'acide monoacétyl-*d*-tartrique (3), soit par l'acide (—) éthylèneoxyde-dicarbonique. Nous avons réussi à transformer en une seule opération l'ester éthylique de l'acide *d*-tartrique en ester de l'acide *d*-oxy-*l*-chlorsuccinique, par action d'une molécule de chlorure de thionyle dans la pyridine, d'après la méthode de G. Darzens (4); les conclusions précédentes sont donc confirmées. L'ester diméthylque de l'acide *l*-mésochlormalique, qui constitue la forme racémique de la combinaison précédente, a pu être transformé ensuite, sous l'action d'une seconde molécule de chlorure de thionyle, en ester diméthylque de l'acide dichlorsuccinique racémique, qui cristallise en beaux cristaux (P. F. 42⁰-43⁰). D'accord

(1) R. KUNZ et R. ZELL, *Ber.*, t. 59, 1926, p. 2518.

(2) K. FREUDENBERG et F. BRAUNS, *Ber.*, t. 55, 1922, p. 1339.

(3) *C. R. Acad. Sc.*, t. 152, 1911, p. 1314, 1601.

avec G. Darzens et Séjourné ⁽¹⁾, nous avons trouvé que deux molécules de chlorure de thionyle transforment le *d* (+) tartrate diméthylque en (—) dichlorsuccinate diméthylque qui donne également de beaux cristaux (T. F. 62^o-63^o). La réalisation de cette réaction en deux stades successifs démontre que le produit intermédiaire est l'ester mésochlormalique. Il en résulte que la transformation de l'ester *d* (+) tartrique en ester (—) dichlorsuccinique entraîne une double inversion. L'acide dichlorsuccinique (—) porte les atomes de chlore à la même place que les groupes OH de l'acide *l* (—) tartrique, on doit donc le considérer comme acide *l* (—) dichlorsuccinique.



Pour compléter le cycle de la démonstration, il fallait encore jeter un pont entre les acides dichlor- et monochlorsuccinique. La comparaison du pouvoir rotatoire des deux acides et de leurs esters diméthylque et diéthylique, dans différents solvants et à différentes températures, conduit à la conclusion que les acides (—) dichlor et (—) monochlorsuccinique ont la même configuration, ce qui est confirmé par l'application du principe de la superposition optique. Le pouvoir rotatoire moléculaire du *l* (—) dichlorsuccinate diéthylique est presque exactement le double de celui du (—) monochlorsuccinate. La combinaison monochlorée (—) est donc l'acide *l* (—) succinique.

L'exemple classique de l'inversion de Walden où l'on transforme l'acide malique gauche en acide droit peut donc être résumé à l'aide du schéma suivant qui résulte des travaux de R. Kuhn et Th. Wagner-Jauregg ⁽²⁾ et de K. Freudenberg et A. Luchs ⁽³⁾.

Une inversion a donc lieu lors de l'action du pentachlorure de phosphore, tandis que le remplacement de Cl par OH sous

⁽¹⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. 154, 1912, p. 1615.

⁽²⁾ *Ber.*, t. 61, 1928, p. 504.

⁽³⁾ *Ber.*, t. 61, 1928, p. 1083.

l'influence de Ag OH n'entraîne pas de changement de configuration. On constate le même fait lors du passage de l'acide lactique à l'acide chlorpropionique (1).

Le Tableau IV montre que les différents réactifs agissent de la même façon, produisant une inversion ou non; aussi bien dans le groupe des acides propioniques substitués que dans celui des acides succiniques substitués.

TABLEAU IV.

	Acide lactique. — Acide malique.	Acide chloro (bromo) propionique. — Acide chloro (bromo) succinique.	Alanine. — Acide aspartique.	Esters de l'alanine. — Esters aspartiques.
Ag ₂ O.....	←	←		
N ₂ O ₃	←	←	←	
NO Cl } NO Br }		←	←	←
P Cl ₅ , SO Cl ₂ .. P Br ₅	←	→		
NH ₃		←	→	
KOH.....	←	←		

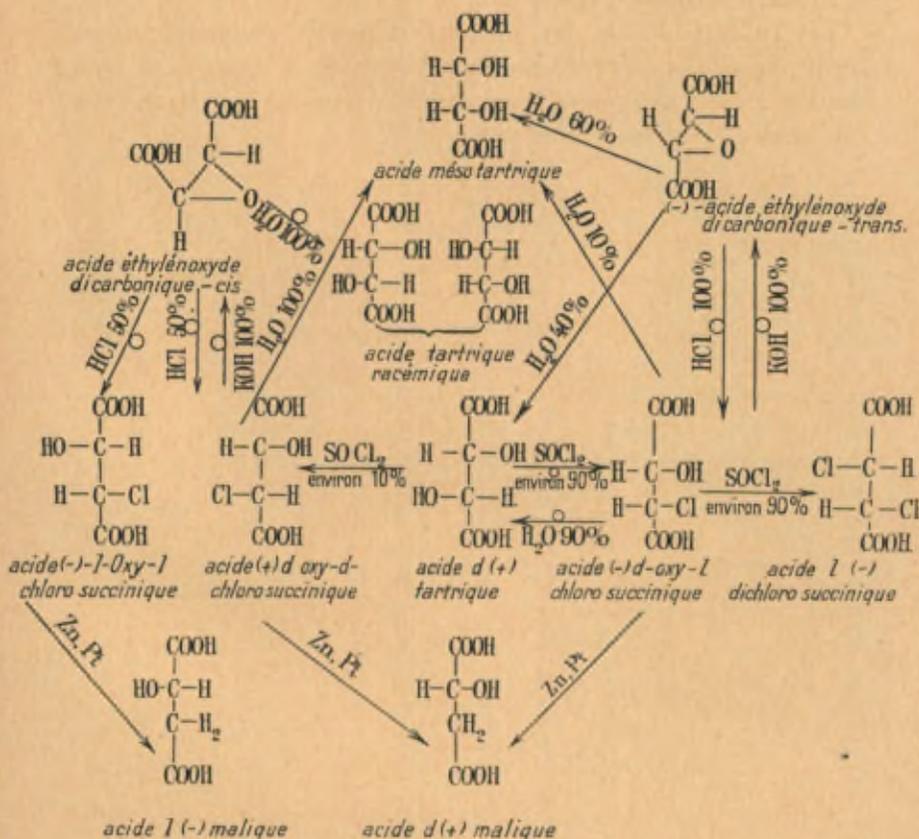
Le bromure de thionyle agit sur l'acide malique de la même façon que P Br₅ : l'ester *l* (—) malique est transformé en ester *d* (+) bromsuccinique (2).

Les rapports de configuration de l'acide *d*-tartrique aux acides

(1) K. FREUDENBERG et L. MARKERT, *Ber.*, t. 60, 1927, p. 2447; — K. FREUDENBERG et A. LUCHS, *loc. cit.* — Voir aussi J. KENYON, H. PHILIPPS et A. TURLEY, *loc. cit.*, p. 407; — E. BILMANN, *L. Ann.*, t. 388, 1911; — H. E. ARMSTRONG, *Journ. Chem. Soc. London*, t. 69, 1896, p. 1399; P. F. FRANKLAND, *Ibid.*, t. 103, 1913, p. 713; par contre, J. GADAMER, *Chem. Ztg.*, t. 34, 1910, p. 1004; t. 36, 1912, p. 1327; — G. W. CLOUGH, *Journ. Chem. Soc. London*, t. 113, 1928, p. 526.

(2) R. KUHN et Th. WAGNER-JAUREGG, *loc. cit.*, p. 509, note 17.

chlormalique, dichlorsuccinique, éthylène-dicarbonique et malique actifs sont représentés par le schéma suivant (1) :



2. *Considérations sur le mécanisme de l'inversion.* — On a proposé un grand nombre de théories pour interpréter le mécanisme de l'inversion de Walden (2). Ces théories sont basées sur des considérations, tantôt purement chimiques, tantôt physico-

(1) R. KUHN et Th. WAGNER-JAUREGG, *loc. cit.*, p. 512; — R. KUHN et F. EBEL, *Ber.*, t. 58, 1925, p. 919; — R. KUHN et R. ZELL, *Ber.*, t. 59, 1926, p. 2514.

(2) P. WALDEN, *Optische Umkehrerscheinungen*, Braunschweig, 1919.

chimiques. Très peu d'entre elles sont capables d'embrasser d'une manière satisfaisante, sous un point de vue d'ensemble, la variété énorme des phénomènes observés.

Un certain nombre de théories chimiques admettent l'hypothèse de produits d'addition labiles ou de combinaisons moléculaires entre la molécule optiquement active et le réactif substituant ⁽¹⁾. D'autres postulent l'existence de produits intermédiaires instables (radicaux ou ions lactones) qui se formeraient à partir des molécules optiquement actives par élimination de substances telles que H₂O, HBr, ..., ou de résidus, porteurs ou non, de charges électriques ⁽²⁾. Actuellement encore, il est tout à fait impossible de prévoir avec certitude s'il y aura inversion ou non.

Je n'examinerai pas plus longuement les anciens essais d'interprétation, qui ont été excellemment exposés dans la belle monographie de P. Walden ⁽³⁾; parmi les nouvelles théories, je négligerai également celle de B. Holmberg, puisqu'elle sera exposée ici par cet auteur lui-même ⁽⁴⁾.

Pour qu'une interprétation de l'inversion de Walden soit utilisable, elle doit également rendre compte des phénomènes connexes. Les vues de J. Meisenheimer ⁽⁵⁾ répondent à cette condition puisqu'elles traitent d'un point de vue commun :

- 1° L'inversion de Walden;
- 2° La transposition allylique;
- 3° La trans addition aux composés éthyléniques.

⁽¹⁾ H. E. ARMSTRONG (1896), P. WALDEN (1898), E. FISCHER (1911), J. GADAMER (1910, 1913), A. WERNER (1911), P. PFEIFFER (1911), T. M. LOWRY (1925). Sur les manières nouvelles de formuler de tels complexes et des relations entre la constitution chimique et l'inversion de WALDEN, voir J. KENYON, H. PHILLIPS et leurs collaborateurs, *Journ. Chem. Soc. London*, 1930, p. 415; 1931, p. 382.

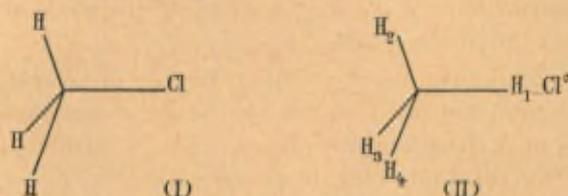
⁽²⁾ *Hypothèse des lactones* : P. WALDEN (1898), O. LUTZ (1909), B. HOLMBERG (1912-1913); *Ions* : E. BILMANN (1911).

⁽³⁾ *Loc. cit.*, p. 19.

⁽⁴⁾ Les distances de réaction et l'inversion de Walden.

⁽⁵⁾ *L. Ann.*, t. 456, 1927, p. 126; J. MEISENHEIMER et J. LINK, *L. Ann.*, t. 479, 1930, p. 211. Comparer également : K. MEISENHEIMER et J. LINK, *loc. cit.*, p. 238.

Les considérations de J. Meisenheimer sont partiellement basées sur les mêmes postulats que ceux dont J. Gadamer ⁽¹⁾ s'est servi, pour expliquer l'inversion de Walden, notamment en ce qui concerne le remplacement du Cl par OH, sous l'action de l'oxyde d'argent. Il part de l'hypothèse que les valences ne sont pas des forces dont la direction est invariable ⁽²⁾, mais que l'emplacement occupé autour de l'atome central par les groupements substituants et les électrons de liaison, est déterminé par des attractions et des répulsions réciproques. Quand les substituants sont identiques (CH₄, CCl₄), ce jeu de force a pour effet de placer, conformément au schéma courant, les quatre substituants dans les angles d'un tétraèdre régulier. Mais si l'on remplace dans le méthane l'un des atomes d'hydrogène par du chlore par exemple, les forces d'attraction et de répulsion ne seront plus équivalentes pour les quatre substituants, le chlore prendra une position spéciale et le tétraèdre sera déformé :



Cette déformation aura pour effet non seulement de faire varier les distances entre les différents substituants et l'atome central, mais encore les angles du tétraèdre.

Considérons maintenant le processus de substitution. La plupart des chimistes sont d'accord pour admettre que la substitution est précédée d'une addition et, d'après les vues de Werner, cette addition se produit, non pas sur l'atome central, mais sur l'atome à remplacer. Ainsi, lorsque du chlore agit sur du méthane, il se forme un produit d'addition CH₄ ... Cl₂ dont la cohésion est assurée par les affinités résiduelles. Dans un tel composé d'addition, naturellement très labile et de courte durée de vie, l'emplacement des quatre atomes d'hydrogène ne peut plus être le même

⁽¹⁾ *J. pr. Ch.*, (2), t. 87, 1913, p. 344.

⁽²⁾ Comparer les conceptions de LE BEL et A. WERNER exposées dans le *Traité de Stéréochimie* de ce dernier (Iéna, 1904, p. 14 et 15).

par rapport au carbone central, car un atome d'hydrogène, celui auquel s'attache le chlore, occupe maintenant une position spéciale; sa liaison à l'atome de carbone n'est plus aussi intime que celle des autres, puisqu'une partie de son affinité est consacrée à retenir la molécule de chlore. Ici de nouveau, comme dans le chlorure de méthyle, le tétraèdre subit une déformation (II); ici également, cette déformation ne tient pas seulement à ce que l'atome H_1 , moins solidement lié au carbone, s'en éloigne davantage, mais encore à ce que la position des atomes H_2 , H_3 et H_4 se modifiera par suite de l'éloignement relatif de H_1 et parce qu'il ne les repousse plus aussi énergiquement qu'auparavant. Ces trois atomes vont donc glisser dans la direction de H_1 , c'est-à-dire que l'angle formé entre leurs valences de liaison au carbone deviendra plus obtus.

L'addition de la molécule de chlore et le déplacement de l'atome d'hydrogène qui en résulte ont de plus, pour conséquence, un changement dans les conditions affinitaires du carbone. Dans la combinaison additionnelle (II), l'atome de carbone n'est plus saturé aussi complètement que dans le méthane, puisque l'atome d'hydrogène H_1 n'emploie plus l'ensemble de son affinité à saturer l'atome de carbone, mais en réserve une partie pour retenir la molécule de chlore. *Le champ d'affinité du carbone devient partiellement libre*, ce qui rend possible une nouvelle addition.

La probabilité de la formation de produits intermédiaires R_4 , C, ..., A, dont l'existence a été admise par E. Fischer et particulièrement par P. Pfeiffer ⁽¹⁾, a été combattue par A. Werner ⁽²⁾. Sur ce point, F. Meisenheimer est tout à fait d'accord avec A. Werner, pour autant qu'il s'agisse de molécules intactes CR_4 ; il pense aussi que dans de telles molécules, le résidu d'affinité du carbone est extrêmement réduit. Mais il ne croit pas qu'il existe des objections fondamentales à admettre l'existence de résidus d'affinité plus importants pour le carbone dans une combinaison additionnelle du type 2 ⁽³⁾. P. Pfeiffer a déjà exposé des vues

⁽¹⁾ *L. Ann.*, t. 383, 1911, p. 127.

⁽²⁾ *L. Ann.*, t. 386, 1912, p. 70.

⁽³⁾ Comparer les calculs de W. KOSSEL, *Ann. d. Phys.*, (4), t. 49, 1916, p. 329.

semblables pour interpréter des phénomènes d'halochromie et a rappelé également la transformation particulièrement facile des sels acides des triarylcabinols en éthers, par passage au produit intermédiaire : $\text{HR}_1\text{O}\dots\text{Cr}_3\text{—X}\dots\text{HX}$ (1).

Pour l'addition de nouveaux composants, quatre places sont à considérer; pour nous rendre mieux compte des phénomènes, considérons l'atome de carbone comme une sphère dont les quatre calottes sont :



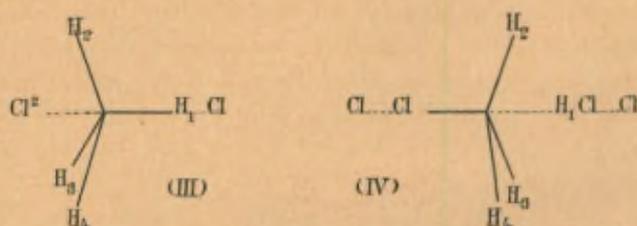
dans la formule (II). Le résidu affinitaire de l'atome de carbone se comporte de telle manière que la charge positive du noyau atomique attire les molécules, ou les ions, qui sont à proximité et cela d'autant plus fortement qu'ils sont moins protégés par la couche d'électrons de valence qui les entoure. Cette protection doit donc être d'autant plus faible que la surface de la sphère de carbone est plus grande; or, par suite du changement de direction des valences résultant de l'addition de la molécule de chlore, la calotte sphérique la plus étendue correspond à la surface $\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_4$, c'est-à-dire à celle qui se trouve dans la direction opposée à l'atome d'hydrogène H_1 . C'est là l'emplacement où l'addition de nouveaux radicaux est la plus probable; nous aboutissons ainsi à la formule (III).

D'après ces considérations (II) et (III) sont les produits intermédiaires dans la réaction de substitution : $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$. Le processus (II) ou le processus (III) sera favorisé suivant les conditions de la réaction. Si (II) se forme seul, le passage au chlorure de méthyle se produit de manière que la valence secondaire entre H_1 et Cl_2 devienne une valence principale; il se forme HCl et le second atome de Cl se combine au radical CH_3 qui vient d'être libéré; dans ce cas, le nouveau substituant prend donc précisément la place où se trouvait l'atome qu'il remplace. Au contraire, si (III) constitue le produit intermédiaire, le renforcement de la liaison entre la molécule de Cl_2 et H_1 et l'affaiblissement simultané de la liaison entre H_1 et l'atome de carbone central ont évidemment pour résultat de renforcer en même temps la liaison entre une

(1) *L. Ann.*, t. 383, 1911, p. 125.

autre molécule de Cl_2 et le carbone (IV). Finalement, se produit une dislocation du complexe en chlorure de méthyle, HCl et deux atomes de chlore. Cette fois, le Cl ne prend pas la place de l'atome d'hydrogène H_1 auquel il se substitue, mais s'insère précisément à son antipode dans la molécule; il en résulte que, si la substitution a eu lieu sur un atome de carbone asymétrique, une inversion de Walden s'est produite.

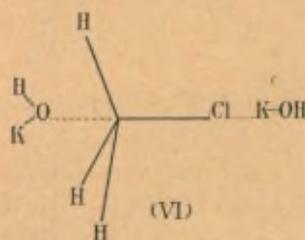
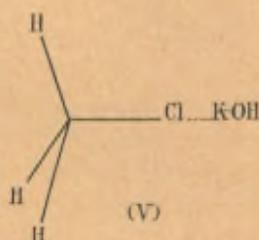
Ces considérations peuvent être appliquées sans difficulté à d'autres phénomènes de substitution simple. Je traiterai encore brièvement du remplacement du chlore par OH sous l'action de la potasse.



Il se forme d'abord le complexe d'addition (V) : l'ion positif K^+ de la potasse s'additionne au chlore électronégatif, ce qui a pour effet d'augmenter l'irrégularité du tétraèdre formé par le chlorure de méthyle. Le chlore électronégatif s'écartant ainsi de l'atome de carbone central, le caractère électropositif de ce dernier est renforcé et une seconde molécule d'hydrate de potassium, qui intervient dans le système au cours de la seconde phase de la réaction, se rattache au carbone, non plus par son rôle positif, le potassium, mais par son constituant électronégatif, l'oxygène (VI). Dans un processus d'une polarité aussi nette, la probabilité pour que la seconde addition ait lieu à l'antipode de l'atome à remplacer est encore augmentée par le fait que l'oxygène électronégatif est repoussé par le chlore également négatif; il s'additionnera donc au carbone non pas à proximité du chlore, mais aussi loin que possible de celui-ci. Finalement, le complexe (VI) se dissocie en alcool méthylique, chlorure de potassium et ion potassium d'un côté, et hydroxyle de l'autre. Les conséquences sont les mêmes que précédemment; le complexe (V) est-il le seul produit intermédiaire, on a une substitution directe; la réaction a-t-elle lieu

au contraire par l'intermédiaire de (VI), la substitution se produit avec changement de place ⁽¹⁾.

On ne doit pas s'attendre à ce que des produits intermédiaires de l'espèce envisagée puissent généralement apparaître effectivement; ce n'est que dans des cas exceptionnels que l'on peut espérer isoler de telles combinaisons. La décomposition des sels d'argent par les halogénures organiques paraît spécialement convenir à la formation de composés intermédiaires relativement stables. Signalons ici quelques composés isolés par R. Scholl et W. Steinkopf ⁽²⁾: $\text{CN.CH}_2\text{Br}\dots\text{AgNO}_3$ et $\text{CN.CH}_2\text{J}\dots\text{AgNO}_3$, ainsi que le produit d'addition d'une molécule du sel d'argent du trinitrométhane avec deux molécules d'iodure de méthyle, de A. Hantzsch et K. S. Caldwell ⁽³⁾; ce dernier corps n'est stable qu'à basse température et, dans les conditions ordinaires, il se décompose déjà en trinitroéthane, iodure d'argent et iodure de méthyle.



Nous ne discuterons pas ici dans quels cas il y aura seulement formation du premier composé intermédiaire (II ou V), et quand la réaction aura lieu avec addition successive de deux molécules du composé actif (III ou VI). Ceci dépendra certainement de très petits changements dans les conditions de la réaction. Les vues exposées ci-dessus, concernant le mécanisme de la substitution, sont, à elles seules, aussi impuissantes que toutes les autres interprétations de l'inversion de Walden présentées jusqu'ici, à

⁽¹⁾ Les considérations précédentes ne subissent pas de changement quant au fond, si l'on remplace comme agent actif les molécules KOH par les ions K^+ et OH^- .

⁽²⁾ *Ber.*, t. 39, 1906, p. 4393.

⁽³⁾ *Ber.*, t. 39, 1906, p. 2472.

prévoir si une réaction déterminée se produira avec inversion ou non.

J. Meisenheimer fait usage des mêmes conceptions pour interpréter un autre phénomène, la substitution anormale des alcools et des halogénures non saturés du type $\text{CH}_2 : \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \cdot \text{R}$; si l'on remplace, par exemple, dans un tel alcool, le groupe OH par Cl, le chlore ne prend généralement pas la place où se trouvait l'hydroxyle, mais la substitution a lieu en position 3 avec déplacement simultané de la double liaison



Ce processus a fait l'objet, au cours de ces dernières années, de nombreuses recherches dues à L. Claisen ⁽¹⁾, K. Ziegler ⁽²⁾, F. Straus ⁽³⁾, J. Baudrenghien ⁽⁴⁾ et d'autres ⁽⁵⁾. Prenons comme exemple la transformation du phényvinylecarbinol en chlorure de l'alcool cinnamique, qui se produit quantitativement déjà à froid par l'action de H Cl sec sur le carbinol :



Meisenheimer en donne l'interprétation suivante : il se forme d'abord un composé d'addition avec une molécule H Cl (formule X) l'ion H^+ de l'acide chlorhydrique se rattachant à l'oxygène du groupe hydroxyle; la fraction d'affinité nécessaire pour retenir l'ion d'hydrogène est perdue pour la liaison oxygène-carbone; ce dernier atome dispose donc d'un résidu d'affinité qui viendra neutraliser l'affinité résiduaire du groupe $-\text{CH}-$ voisin; comme J. Thiele l'a exposé en détail dans sa théorie, l'affinité résiduelle du groupement $-\text{CH}_2-$ terminal en est d'autant fortifiée (XI); de la sorte, ce groupe devient si réactif qu'il s'empare d'une seconde molécule H Cl. Pour une cause évidente, cette addition se produit autrement que pour le groupement hydroxyle : ici c'est l'ion

(1) *J. pr. Ch.*, (2), t. 105, 1922, p. 65.

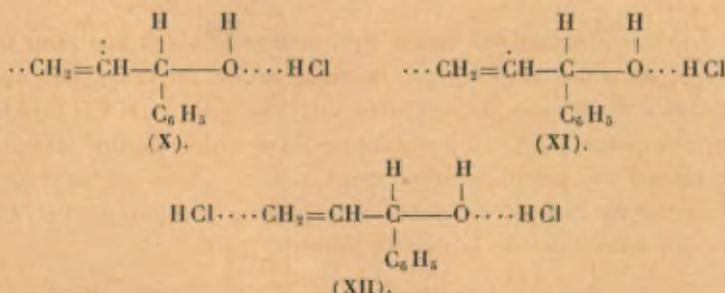
(2) *Ber.*, t. 58, 1924, p. 359; *L. Ann.*, t. 443, 1925, p. 161.

(3) F. STRAUS et M. EBRENSTEIN, *L. Ann.*, t. 442, 1925, p. 93.

(4) *C.*, 1924, I, p. 414.

(5) Le passage du glycol éthylénique au dibrombutadiène observé par W. KRESTINSKY (*Ber.*, t. 59, 1926, p. 1930) et par J. SALKIND et A. KRUGLOW (*Ber.*, t. 59, 1926, p. 1936) doit être attribué au même mécanisme de réaction.

chlore qui forme la liaison (XII) :



L'ion positif H^+ , en s'additionnant à l'oxygène, attire à soi les électrons; à l'autre extrémité de la molécule c'est la charge positive qui doit donc l'emporter, ce qui entraîne l'attraction de l'ion négatif Cl^- . Finalement, il y a permutation de la valence principale et de la valence secondaire en (XII) avec décomposition simultanée en ion H^+ , $\text{Cl} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, eau et ion Cl^- .

L'analogie de l'inversion de Walden avec les réactions de substitution que nous venons de décrire est mise en évidence par les exemples suivants (1) :

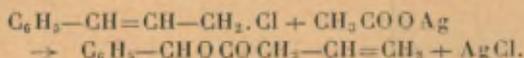
Dans l'alcool cinnamique, la substitution de OH par les halogènes est normale et directe; dans le vinylphénylcarbinol, la substitution entraîne une transformation.

Selon que l'on fait agir sur le bromure de cinnamyle, la potasse en solution dans l'alcool absolu ou dans l'alcool aqueux, on obtient uniquement de l'éther cinnamyléthylique (substitution normale) ou en outre environ 30 pour 100 d'éther mixte d'éthyle et de vinylcarbinol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{CH} = \text{CH}_2$ (substitution anormale). Avec l'oxyde d'argent, on obtient à la fois les deux produits de substitution, en présence d'alcool absolu aussi bien que d'alcool aqueux. Le remplacement du radical OH par le chlore, dans les alcools pentényliques, primaire et secondaire donne lieu, respectivement, à la formation de 70 ou de 60 pour 100 de chlorure primaire sous l'action de H Cl gazeux, respectivement de 20 et 75 pour 100 sous l'action de chlorure de thionyle.

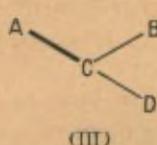
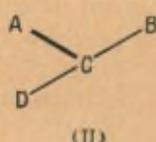
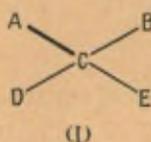
Le chlorure de cinnamyle, par ébullition avec l'acétate de

(1) J. MEISENHEIMER et J. LINK, *L. Ann.*, t. 479, 1930, p. 211.

potassium ou d'argent dans l'acide acétique glacial se transforme en ester acétique du vinylphénylcarbinol :



La transposition se produit ici précisément de façon opposée à la tendance habituelle, ce qui prouve que la transposition allylique ne doit pas être attribuée à une transformation de la matière première, préalable à la substitution, pas plus qu'à une transposition du produit de la réaction ultérieure à la substitution. Les conditions dans lesquelles l'acétate du vinylphénylcarbinol et l'acétate de cinnamyle prennent naissance au cours de l'action des acétates sur les halogénures de cinnamyle sont nettement sous la dépendance du cation : l'acétate de potassium fournit beaucoup plus d'acétate de vinyle que l'acétate d'argent ; il en est de même dans la formation de l'acétate de pentényle à partir de chlorure de pentényle.



La discussion de ces exemples et d'autres analogues conduit Meisenheimer à rejeter les mécanismes de réaction proposés antérieurement par Ch. Moureu et F. Gallagher ⁽¹⁾, Ch. Prévost ⁽²⁾ et H. Burton et Chr. K. Ingold ⁽³⁾.

K. N. K. Rördam ⁽⁴⁾ a cherché à traiter l'inversion de Walden d'un point de vue thermodynamique. L'image suivante du mécanisme de la réaction a servi de point de départ à son calcul : au cours du processus de substitution, la molécule optiquement active (I) doit se transformer, par élimination du groupement E, en une sorte de radical libre qui peut osciller entre les configurations (II) et (III).

⁽¹⁾ *Bl.*, (4), t. 29, 1921, p. 1013.

⁽²⁾ *C. R. Acad. Sc.*, t. 183, 1927, p. 132; t. 185, 1927, p. 1283; t. 187, 1928, p. 1052; *A. Ch.*, (10), t. 10, 1928, p. 117.

⁽³⁾ *Journ. Chem. Soc. London*, 1928, p. 904, 1650.

⁽⁴⁾ *Journ. Chem. Soc. London*, 1928, p. 2447; 1929, p. 1282; 1930, p. 2017.

L'addition d'un nouveau substituant F aura pour résultat une inversion ou non, suivant que l'addition se fait à la forme (II) ou à la forme (III).

Quand, pour interpréter l'inversion de Walden, on fait appel comme étape intermédiaire à des systèmes où trois substituants seulement sont liés à l'atome de carbone, il ne s'agit pas de groupements ayant le caractère de radicaux libres, isolables tels que le triphénylméthyle, mais plutôt de systèmes où l'un des quatre substituants est fixé d'une façon plus relâchée dans la molécule, de façon à ne plus tenir aussi solidement à l'atome de carbone que les trois autres substituants. De même la représentation du phénomène à l'aide d'un ion carbone d'existence passagère, ne correspond qu'à un cas limite extrême qui ne doit pas nécessairement être réalisé ⁽¹⁾.

Rördam distingue deux types d'inversion de Walden :

1° La réaction se produit intégralement avec changement, ou intégralement sans changement de configuration.

2° L'inversion n'est que partielle.

On peut se représenter de la manière suivante l'existence de ces deux types :

1° La molécule (I) et le radical substituant F se trouvent à la même distance l'un de l'autre au moment de la substitution; tel sera le cas lorsque la molécule optiquement active et le radical substituant sont unis entre eux avant la substitution par une valence secondaire. A cause de la distance constante, l'addition de F à (II) ou (III) prendra toujours le même temps et suivant que ce temps sera plus court ou plus long que la durée nécessaire au passage de (II) à (III), on observera une inversion ou, au contraire, la configuration initiale sera maintenue.

2° La molécule optiquement active et le radical substituant peuvent être à des distances variables l'un de l'autre au moment de la substitution. Ceci se produira lorsqu'il n'existe aucun complexe d'addition entre ces deux corps comme prélude à la substitution, ou bien lorsqu'ils ne sont pas liés *directement* par une

(¹) Voir à ce sujet K. FREDEUNBERG, *Z. angew. Chem.*, t. 42, 1929, p. 294.

valence secondaire. Dans ce cas existe la possibilité d'une substitution avec changement partiel de configuration. Le pourcentage d'inversion doit s'élever sous l'influence de tous les facteurs qui augmentent la vitesse de combinaison de F avec (II) et qui rendent par conséquent impossible, la transformation de (II) en (III).

Cette théorie devrait permettre une détermination des configurations, car dans les réactions du type (II), la configuration du produit de réaction qui se forme en quantités d'autant plus grandes que s'élève la concentration du radical substituant, doit être la même que celle de la molécule originale. Il reste à voir si cette méthode fournira les mêmes résultats que les autres méthodes de détermination de la configuration stéréochimique. Le fait que souvent de faibles différences de constitution des composés optiquement actifs ont une grande influence sur le cours de la réaction stéréochimique, est facile à comprendre d'après la théorie de Rördam. Ainsi, un ester optiquement actif et l'acide libre correspondant fournissent souvent sous l'action du même réactif des combinaisons de configurations stéréochimiques antagonistes. En laissant de côté l'influence de la concentration et des autres conditions expérimentales, il se pourrait, pour citer un exemple défini, que la durée d'oscillation (de II en III) soit différente pour la brompropionyl-glycine et l'acide brompropionique libre (E. FISCHER, *Ber.*, 40, 1907, p. 489); si cette différence est forte, les deux réactions peuvent conduire à des produits de signe rotatoire opposé.

A l'aide des considérations que nous venons de développer, Rördam a cherché à calculer le degré de non-homogénéité stéréochimique du produit de la réaction, dans le cas de substitutions du type (II). Un traitement mathématique rigoureux du problème est impossible dans l'état actuel de nos connaissances. Après diverses simplifications, on obtient la formule : $N = K \cdot C_x \cdot F$, où N représente la fraction du composé formé qui conserve la configuration originelle (¹), C_x la concentration moyenne du radical substituant du début à la fin de la réaction, F le facteur d'activité cinétique de Brönstedt (*Zeits. phys. Chem.*, 102, 1922, p. 169) et K une constante.

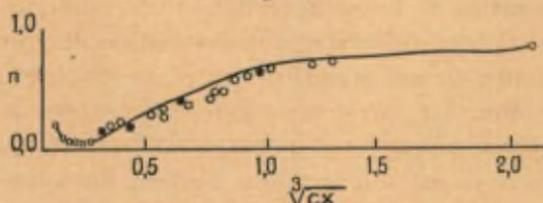
(¹) N équivaut à I-S où S représente le degré d'inversion. BR. HOLMBERG, *Journ. prakt. Chem.*, t. 88, 1913, p. 560, note I.

A l'aide d'une valeur empirique de la constante K et d'une valeur approchée de F, cette équation permet de calculer le degré d'inversion atteint. L'application de ces calculs, à la réaction décrite par Br. Holmberg, des sels bromsucciniques sur les xanthogénates alcalins, a fourni, tout au moins quant à l'ordre de grandeur, un accord entre la théorie et l'expérience ⁽¹⁾.

Un nouveau contrôle expérimental de cette réaction et un mode de calcul plus détaillé ont permis à Rørdam de constater un accord excellent entre les valeurs calculées et observées pour N.

La courbe (fig. 2) passe par les valeurs calculées. Les cercles

Fig. 2.



blancs et les cercles noirs sont les valeurs trouvées expérimentalement.

Il peut paraître singulier toutefois que l'on ait précisément choisi pour ce contrôle la réaction des bromsuccinates avec les xanthogénates alcalins, étant donné que, d'après les recherches de Holmberg, cette réaction n'a pas lieu uniquement par substitution de l'halogène par le radical xanthogène, mais également en partie par addition du xanthogénate, au sel de l'acide lactone-malique formé tout d'abord :



Précisément, dans cet exemple, le fait que le processus stéréochimique dépend de la concentration, est parfaitement compréhensible suivant les vues de Holmberg et sans qu'il soit nécessaire de faire appel aux considérations de Rørdam; il sera donc nécessaire

⁽¹⁾ *Ber.*, t. 43, 1912, p. 1713. *Journ. prakt. Chem.* (2), t. 88, 1913, p. 553; *Ark. Kemi Mineral. Geol.*, t. 6, n° 1, 1915, p. 6 et n° 8, 1916, p. 46; *Svensk kem. Tidskrift.*, t. 30, 1918, p. 193; *Ber.*, t. 59, 1926, p. 125.

de soumettre le bien-fondé des considérations de Rördam à l'épreuve d'autres exemples mieux choisis.

Je considère que les oscillations entre diverses formes des radicaux intermédiaires, que Rördam et d'autres auteurs admettent pour expliquer l'inversion de Walden, gagnent en probabilité si l'on considère les valences au point de vue électronique. Comme on l'a signalé à propos des transformations des dérivés éthyléniques, un seul électron entre en jeu dans la plupart des processus élémentaires. Si l'on considère le passage des radicaux (II) à (III), il n'est pas nécessaire d'admettre que le substituant D occupe à l'aide de deux de ses électrons (qui constituent la liaison à l'atome de carbone) la place occupée précédemment par E. Il faut plutôt se figurer que D n'entraîne avec lui qu'un de ses électrons et complète ensuite son octet avec l'électron délaissé par E. Les considérations de Meisenheimer conduisent ainsi à cette interprétation.

3. *Autoracémisation.* — Beaucoup de substances optiquement actives perdent leur pouvoir rotatoire avec le temps déjà à la température ordinaire ou une température un peu plus élevée. P. Walden ⁽¹⁾, qui a étudié de près ce phénomène sur l'ester bromsuccinique, lui a donné le nom d'autoracémisation.

D'après une recherche de Th. Wagner-Jauregg ⁽²⁾, la perte du pouvoir rotatoire de l'ester bromsuccinique est causée par la présence de traces d'acide bromhydrique. Si l'on purifie l'ester par agitation de sa solution acétonique avec du charbon animal et par distillation dans un vide élevé, sa stabilité augmente notablement.

C'est ainsi que la diminution de la rotation de la solution acétonique à la température de 52° et après 270 minutes est de 39 pour 100 avant la purification; après purification, elle tombe à 2,5 pour 100.

La concentration agissante des ions Br⁻ est si faible que ces ions

⁽¹⁾ Ber., t. 34, 1898, p. 1416; P. WALDEN, *Optische Umkehrerscheinungen*, Braunschweig, 1919, Chap. V, p. 160 et suiv.

⁽²⁾ R. KUHN et Th. W. JAUREGG, *Naturw.*, t. 17, 1929, p. 103; — Th. W. JAUREGG, *Monatsh. Ch.*, t. 53, 1929, p. 791.

ne peuvent plus être mis en évidence par le nitrate d'argent. La différence d'activité catalytique des ions halogènes dans différents solvants est très grande. Si l'on dissout l'ester purifié dans l'alcool méthylique, il faut lui ajouter 5000 fois plus de bromure que dans l'acétone, pour atteindre la même vitesse de racémisation. Pour les sels d'ammonium substitués optiquement actifs, E. Wedekind et G. Maiser ⁽¹⁾ ont trouvé que la vitesse de la racémisation dépend de la nature du solvant et de la présence d'ions halogènes.

T. M. Lowry avait déjà montré auparavant que la mutarotation du tétraméthylglucose dans les solvants organiques, ne dépend pas seulement du solvant, mais encore de la présence de catalyseurs : dans le chloroforme très pur, on n'observe aucune mutarotation du tétraméthylglucose ⁽²⁾.

On voit que nos connaissances sur la stabilité des combinaisons optiquement actives sont encore fort incomplètes et peu satisfaisantes.

Dans la plupart des cas, la condition primordiale pour des comparaisons cinétiques exactes, c'est-à-dire la pureté des préparations, fait encore défaut. En résumé, on peut affirmer que la plupart des vitesses d'inversion mesurées jusqu'ici ont été influencées par des traces d'impuretés agissant catalytiquement. L'étude de l'*autoracémisation*, comme celle de l'*autoxydation*, devient donc un chapitre particulier des recherches sur la *catalyse*.

⁽¹⁾ Ber., t. 61, 1928, p. 1364, 2471; — E. WEDEKIND, *Naturw.*, t. 17, 1929, p. 199.

⁽²⁾ T. M. LOWRY et E. M. RICHARDS, *Journ. Chem. Soc. London*, t. 127, p. 1385; — T. M. LOWRY et J. F. FAULKNER, *Ibid.*, t. 127, p. 2883.

DISCUSSION DU RAPPORT DE M. KUHN.

SIR WILLIAM POPE. — J'aimerais faire quelques remarques générales concernant le très intéressant Rapport présenté par M. Kuhn. M. Kuhn nous a déclaré que la configuration tétraédrique du méthane prévue par van t'Hoff et Lebel en 1874 est actuellement prouvée; pourtant, il y a un an, *Chemical Reviews* publiait une conférence où V. Henri considérait comme définitivement prouvée pour le méthane une configuration soit plane, soit pyramidale aplatie. Ainsi, dans l'intervalle d'une ou deux années, la configuration soi-disant prouvée du méthane, telle qu'elle est déterminée par des méthodes physiques, a subi une transformation révolutionnaire. Si un chimiste compétent avait donné une preuve définitive de la constitution d'un composé organique, le fait de trouver cette preuve remplacée, un ou deux ans plus tard, par une preuve définitive montrant que la constitution correcte est entièrement différente de la première, provoquerait une sorte de scandale; nos collègues physiciens ne semblent pourtant pas du tout troublés par le changement fondamental de la configuration du méthane qu'ils considéraient comme prouvée.

Ce fait et de nombreux autres encore ont amené le chimiste organicien à envisager avec une grande circonspection les tentatives faites pour résoudre des problèmes chimiques par les méthodes purement physiques. En réalité, ces méthodes semblent actuellement n'être encore que dans leur enfance et, bien qu'elles soient destinées à se développer sans doute et à devenir capables de fournir des conclusions dignes de confiance, un tel degré de certitude n'est pas encore atteint actuellement.

M. Kuhn fait observer que les distances entre les centres des atomes de chlore diffèrent considérablement dans des dérivés simples du méthane comme CH_2Cl_2 , CHCl_3 et CCl_4 ; cela me semble être en contradiction avec les conclusions des Bragg, père et fils, qui s'efforcent de conserver les mêmes distances interatomiques entre atomes voisins de composés semblables. Une telle contra-

diction nous laisse de nouveau dans l'incertitude et montre qu'il est dangereux pour le physico-chimiste d'accepter comme définitivement prouvées les conclusions déduites des analyses röntgé-nographiques. La technique des rayons X et la méthode d'interprétation des résultats obtenus ne paraît pas être actuellement suffisamment développée pour conduire à des résultats que l'on puisse accepter en toute confiance.

Il convient de remarquer qu'aucune série de composés organiques étroitement liés comme les dérivés isomères du benzène, $C_6H_4Cl_2$, $C_6H_4Br_2$, $C_6H_4I_2$, C_6H_4BrI , et les dérivés trihalogènes correspondants n'a été étudiée systématiquement, jusqu'ici, par la méthode des rayons X. Pareille étude fournirait des résultats d'une très grande importance pour le chimiste organicien; elle enlèverait également la suspicion qu'actuellement les röntgé-nographes se contentent, dans l'interprétation de leurs résultats, de découvrir des arrangements géométriques qui ne soient pas en désaccord avec les résultats expérimentaux.

M. Kuhn attire l'attention sur les résultats quantitatifs publiés dans de nombreux articles, par Wedekind, concernant l'autoracémisation des sels d'ammonium quaternaires optiquement actifs. Il ne paraît cependant pas que cette question ait fait des progrès sensibles depuis mon premier travail où j'observais l'autoracémisation du sel $(CH_3)(C_9H_5)(C_7H_7)(C_6H_5)NI$ en solution dans le chloroforme et l'attribuais à la dissociation de ce composé en amine tertiaire et en iodure d'alkyle.

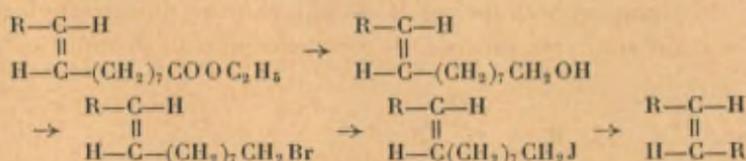
M. BÆSEKEN. — J'ai lu avec beaucoup d'intérêt le Rapport de M. Kuhn, et désire attirer l'attention sur les points suivants : M. Kuhn a conclu du moment dipolaire élevé du dichloréthane, que les atomes de chlore ne peuvent se repousser mutuellement comme les groupes hydroxyles dans les α -glycols, et que le dichloréthane doit contenir une proportion considérable de molécules où les atomes de chlore sont voisins.

Je crois que leur proportion est minime et je déduis cette conviction des considérations suivantes :

1° M. Debije a trouvé, au moyen de spectres d'interférence des rayons X, que les atomes de chlore sont situés à une trop grande

d'un mélange des deux acides. Mais ces arguments reposent plutôt sur des probabilités que sur des preuves. Je donnerai quelques indications sur une méthode destinée à déterminer définitivement la configuration de ces deux acides, au cours d'une recherche dont je m'occupe depuis quelque temps.

On peut transformer les esters des acides en hydrocarbures correspondants, comme suit :



Dans ces hydrocarbures les groupes R sont identiques. En les oxydant par le permanganate de potassium, ils se transforment en glycols dont les groupes hydroxyles sont situés en *cis*; en employant l'acide peracétique ou perbenzoïque comme oxydant, on obtient après saponification le glycol *trans*.

Si l'acide dont il est question a la configuration *trans*, le glycol obtenu par l'action du permanganate doit être le glycol racémique et l'on doit pouvoir le scinder en ses composants optiquement actifs, tandis que le produit d'oxydation par les peracides doit être l'isomère *méso* inactif.

Si l'acide a la configuration inverse, on doit obtenir les résultats opposés.

A côté de cette recherche purement chimique, nous avons entamé l'examen des moments dipolaires de ces substances; pour l'hydrocarbure *trans*, on doit s'attendre à un moment nul, pour l'hydrocarbure *cis*, à un moment positif.

Enfin, qu'il me soit permis de faire une remarque historique sur la découverte du fait que les anneaux à plus de cinq atomes de carbone ne peuvent pas constituer des plans.

M. Kuhn dit, dans son Rapport, que la conception de Sachse-Mohr a passé inaperçue pendant plusieurs années, parce que les isomères possibles, selon cette conception, ne furent pas découverts; c'est vrai.

Toutefois il me semble que la formation de l'anhydride de l'acide transhexahydrophthalique, constatée par Baeyer, démontrait déjà

antérieurement que les atomes des deux anneaux, considérés chacun pour soi, ne pouvaient se trouver dans le même plan; enfin l'obtention de la combinaison cyclique de l'acétone avec le trans-cycloheptane diol par Derx en 1932 a donné la preuve définitive que les atomes de carbone du cycloheptane sont situés dans plusieurs plans.

M. BRUNI. — A propos de ce qu'a dit M. le Président sur les applications de la méthode röntgénographique à la détermination de la position des atomes dans la molécule, on peut faire remarquer ce qui suit : pour les molécules très compliquées, on est obligé de faire des hypothèses plus ou moins arbitraires, mais pour les molécules simples, comme celle du méthane ou même du benzène, les conclusions que l'on peut tirer sont parmi les plus sûres qu'on obtienne dans la science en général.

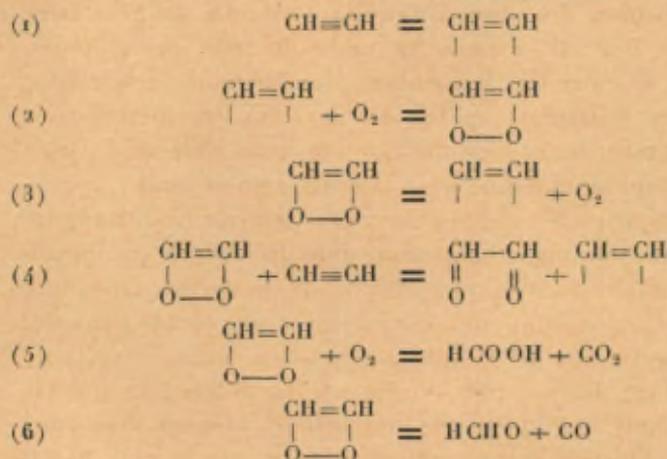
A propos de ce que M. Kuhn a écrit dans son très beau Rapport sur la disposition du noyau benzénique dans deux plans, je rappelle ma détermination publiée récemment, de la forme cristalline du thiophène qu'on supposait être isomorphe avec le benzène. Or, on a trouvé que le thiophène cristallise dans le système tétragonal; il est dès lors plus symétrique que le benzène qui est rhombique, mais les dimensions des cellules élémentaires sont très voisines. On peut supposer que la raison de la plus haute symétrie du thiophène réside dans le fait que son noyau, composé de cinq atomes, se trouve dans un seul plan.

Je tiens encore à mettre en relief un fait qui semble avoir échappé jusqu'ici à l'attention des chimistes et qui révèle une différence considérable entre le noyau benzénique et le noyau hexahydrobenzénique. C'est que la chaleur de fusion du cyclohexane est quatre fois plus petite que celle du benzène. Comme la température de fusion est la même, on doit conclure que l'énergie nécessaire pour détruire l'édifice cristallin dans le premier cas est quatre fois moindre que dans le second; ceci doit avoir sa raison profonde dans la structure du noyau et vaudrait la peine d'être étudié.

M. BODENSTEIN. — Je voudrais signaler, en confirmation de ce que M. Kuhn a dit de la transformation de la double liaison

cis-trans, quelques recherches qui permettent de préciser, par voie physico-chimique, avec quelle vitesse s'effectue ce changement. Nous avons étudié la vitesse d'oxydation de l'acétaldéhyde, à l'état gazeux, aux environs de 70° C., Kistiakowsky avec Lenher et Spence celle de l'acétylène, Fort et Hinshelwood celle de l'éthylène. Dans tous ces cas, la réaction qui fixe la vitesse d'oxydation est celle de l'ouverture d'une double liaison, comme M. Kuhn l'a signalé à propos de la transformation cis-trans.

Dans le cas de l'acétylène, nous avons la succession des réactions



D'après les données de Spence et Kistiakowsky, le rapport de la constante de la réaction (4) à celles des réactions (5) et (6) est environ de 2 : 1 : 100.

D'après cette suite de réactions, la vitesse de la transformation totale sera donnée par la relation

$$\begin{aligned}
 -\frac{d[\text{C}_2\text{H}_2]}{dt} &= k_1[\text{C}_2\text{H}_2] \frac{k_4[\text{C}_2\text{H}_2] + k_5[\text{O}_2] + k_6}{k_5[\text{O}_2] + k_6} \\
 &= k_1[\text{C}_2\text{H}_2] \frac{2[\text{C}_2\text{H}_2] + [\text{O}_2] + 100}{[\text{O}_2] + 100}
 \end{aligned}$$

La vitesse de l'oxydation de l'acétylène est donc déterminée par celle de la réaction (1) multipliée par un facteur qui ne diffère guère de l'unité. Cela veut dire que nous mesurons par l'oxydation de l'acétylène la vitesse de l'ouverture de la triple liaison, ou (au moins très vraisemblablement) par l'oxydation analogue de l'éthylène celle de l'ouverture de sa double liaison. La connais-

sance des vitesses absolues est donc importante pour les considérations de M. Kuhn. Ces oxydations se passent avec une vitesse mesurable à des températures bien élevées : pour l'acétylène à 300° C., pour l'éthylène à 500° C. Il s'ensuit qu'à la température ordinaire, cette réaction ne se produit pratiquement plus et que, par conséquent, il est indispensable d'utiliser des catalyseurs dans ces conditions. Tels sont, par exemple, les atomes de brome qui s'additionnent à la double liaison et produisent la transformation *cis-trans*, ainsi qu'Eggert et ses élèves l'ont prouvé.

M. Сток. — Nous venons de découvrir que beaucoup de réactifs ordinaires du laboratoire contiennent des traces de mercure. La quantité contenue dans l'acide chlorhydrique ordinaire est de l'ordre de quelques γ (millièmes de milligramme dans 100^{cm³}). Elle s'élève pour l'acide sulfurique et l'acide acétique jusqu'à 100 γ dans 100^{cm³}, c'est-à-dire à 1^{mg} par litre. Le mercure ne fait pas défaut, même dans les préparations dites *pro analysi*. M. Kuhn a signalé que le mercure était sans action dans les réactions qu'il a étudiées, mais il paraît possible que ces traces de mercure influencent catalytiquement d'autres réactions analogues. C'est la raison pour laquelle je signale ces faits.

M. TIMMERMANS. — Vous voudrez bien me permettre de verser au dossier de l'inversion de Walden le compte rendu de quelques observations nouvelles.

J'ai été conduit à l'étude expérimentale d'une nouvelle méthode de diagnostic de la configuration des antipodes, en partant du postulat suivant : quand on met en présence deux substances dont la constitution est antagoniste, elles ont tendance à se neutraliser en quelque sorte en se combinant; des substances dont la structure est fort rapprochée, tendent au contraire à fournir des cristaux mixtes ou tout au moins des solutions idéales à eutectique. Appliquons ce principe à la recherche des ressemblances et des différences de structure stéréochimique entre antipodes appartenant à des substances voisines : mettons successivement en présence les deux antipodes *A d* ⁽¹⁾ et *A l* du composé A, et l'antipode

(1) J'ai pris l'habitude de classer les antipodes en antipodes + et — d'après le signe de leur pouvoir rotatoire, *d* et *l*, d'après leur mode de préparation, \hat{c} et λ d'après leur configuration réelle.

Bd de la substance B ; si Ad et Bd donnent des cristaux mixtes, alors que Al et Bd donnent un complexe équimoléculaire ⁽¹⁾, on peut conclure légitimement, me semble-t-il, à une parenté plus grande entre les deux premiers composés; Ad et Bd seront donc des antipodes de même structure dans l'espace, Al et Bd , des antipodes de configuration opposée.

Il suffit donc d'étudier, à l'aide des méthodes de l'analyse thermique, le comportement réciproque des paires d'antipodes dont on veut connaître la véritable structure. En 1853, déjà, Pasteur a signalé que dans certains cas un antipode d'une substance déterminée réagissait différemment avec les deux antipodes d'une autre substance. Mais il n'en est pas toujours ainsi : le comportement thermodynamique de Ad et Al est le même par rapport à Bl dans deux cas, comme j'ai pu le démontrer dans une série de recherches en grande partie encore inédites :

1^o Si Ad et Al donnent une série continue de cristaux mixtes, de même que Bd et Bl , les systèmes $Ad + Bd$ et $Ad + Bl$ ne se différencient pas (mélange des camphres avec les bornéols par exemple).

2^o Le complexe formé éventuellement par le mélange de $Ad + Bl$ est exothermique; il se dissocie donc rapidement, par élévation de la température : à une température suffisamment élevée, quand le complexe est complètement dissocié, plus rien ne distingue le comportement thermodynamique des systèmes $Ad + Bd$ et $Ad + Bl$; l'apparition du complexe dépend donc essentiellement de l'étendue de son domaine d'existence et de la température où se font les observations; exemple : les mélanges d'acides chlorsucciniques d ou l avec l'acide malique l ou l'acide tartrique l ne nous ont jamais fourni de complexes.

Dans ce qui précède, la question posée reste donc sans réponse, mais nous avons déjà obtenu des résultats positifs dans les cas suivants :

a. L'acide chlorsuccinique d fournit une série continue de cris-

⁽¹⁾ Par comparaison avec les racémiques vrais, je propose de nommer ces complexes équimoléculaires, des « racémoïdes ».

taux mixtes avec l'acide bromsuccinique *d*, tandis qu'il se forme une combinaison équimoléculaire avec l'acide bromsuccinique *l*; ceci confirme les observations antérieures de Centnerszwer.

b. Le système acide malique *l* + acide tartrique *l* fournit un eutectique, tandis que le mélange acide malique *l* + acide tartrique *d* forme une combinaison équimoléculaire; cette combinaison se retrouve pour tous les dérivés étudiés : esters méthyliques, sels d'ammonium, acides ou neutres, amides; il s'agit donc bien d'une propriété liée à la présence des carbonés asymétriques communs à toutes ces substances.

c. L'asparagine *l* donne un complexe avec l'acide tartrique *d* et pas avec l'acide *l*; ceci confirme une observation de Pasteur.

Nous sommes occupés à étendre nos recherches aux groupes lactique et phénylglycolique, mais il est déjà acquis que l'acide malique *l* et l'asparagine *l* ont la même configuration que l'acide tartrique *l*. Il me paraît intéressant de constater que ce travail confirme, à l'aide d'une méthode indépendante, les conclusions des belles recherches exécutées dans les laboratoires de Heidelberg et qui sont si clairement exposées dans l'intéressant Rapport de MM. Kuhn et Wagner-Jauregg.

M. DELÉPINE. — A propos des remarques de M. Timmermans, je rappellerai que j'ai préparé antérieurement des combinaisons que j'ai désignées sous le nom de racémiques actifs, correspondant aux racémoïdes de M. Timmermans. Ces racémiques actifs sont composés de deux constituants actifs isomorphes, mais non identiques, comme par exemple, du bromocamphre-sulfonate *d* de calcium et du chloro-camphre sulfonate *l* de calcium. L'inégalité des pouvoirs rotatoires des composants fait que le racémique possède un pouvoir rotatoire résiduel.

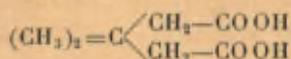
Si l'on a opposé deux composants de structure réellement antipodique, on récolte des cristaux ayant l'aspect des racémiques ordinaires de ces composants. En outre, si l'on a employé exactement une molécule de chacun d'eux à l'état pur, les cristaux récoltés successivement ont toujours la même forme et le même pouvoir rotatoire résiduel, puisque les cristaux se séparent en enlevant toujours à la solution les deux composants dans la proportion même où on les y a introduits.

Cette façon de procéder permettrait, en cas de formes microscopiques nettes et différentes pour les corps actifs et leurs racémiques, d'opérer sur très peu de matière. Elle peut compléter utilement la méthode préconisée par M. Timmermans.

M. ARMSTRONG. — Je désire m'associer à Sir William Pope dans la critique qu'il fait du caractère peu systématique des travaux réentgéno-graphiques. Les physiciens n'apprécient malheureusement pas le matériel chimique et les chimistes ne sont pas toujours capables de suivre les calculs inextricables des physiciens. En général, les constantes physiques sont des variables. Ceci est particulièrement évident dans le cas du carbone. La distance entre les centres atomiques étant de 1,54 Å dans le diamant, 1,42 dans le graphite et l'hexaméthylbenzène, 1,9 dans le carborundum, l'atome de carbone n'est pas, par conséquent, un système fixe. Sans doute de nouvelles recherches nous apporteront-elles encore d'autres valeurs. Je suis d'avis que de nombreux problèmes discutés par M. Kuhn et d'autres aboutiraient à des solutions si l'on prenait en considération le changement possible du carbone, de la forme diamant des paraffines à la forme graphite. Mon but principal en assistant au Congrès a été d'attirer l'attention sur cette seconde alternative concernant le mode d'arrangement des unités de carbone qui a été négligée jusqu'ici. Une explication possible de la différence entre l'acidité de l'acide glutarique et celle des acides substitués homologues résiderait par exemple dans le fait que l'acide glutarique est du type paraffine



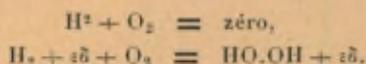
et les acides supérieurs du type graphitique



En passant aux dérivés du diphényle, je voudrais de nouveau attirer l'attention sur l'usage d'un modèle solide du benzène construit au moyen de carbones paraffiniques. Si deux modèles d'un monodérivé du benzène sont placés côte à côte et que deux atomes d'hydrogène soient enlevés face à face, les deux formes sont

incompatibles et ne peuvent être raccordées. Si l'on retourne l'un des modèles sens dessus dessous, les deux solides s'imbriquent, donnant un modèle de la molécule de diphényle. Les atomes en position ortho se trouvant à deux niveaux différents par rapport à un plan passant à travers les quatre positions, l'activité optique s'explique tout à fait simplement. Il est impossible d'utiliser le modèle d'aucune autre façon, d'arranger les deux sections autrement que dans un seul plan.

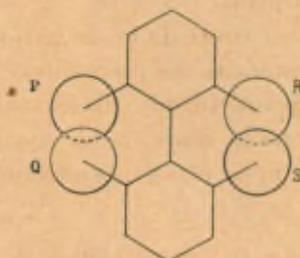
J'ai été très étonné, au cours de la discussion, de l'absence de toute mention de la complexité des processus accompagnant toute réaction chimique. Apparemment, deux molécules isolées ne peuvent réagir, la présence d'une faible quantité d'électrolyte est indispensable pour que la réaction s'effectue. Par exemple :



Le *déterminant électrolytique* ne doit pas être considéré comme un catalyseur. Je réserverais ce terme (que je fus le premier à utiliser en 1885) aux surfaces *solides*, comme le platine métallique et les enzymes, qui ont une action spécifique. Il est étrange qu'on ait si peu pris en considération, tant en Allemagne qu'en France, le grand nombre de travaux anglais concernant les conditions des transformations chimiques.

M. MILLS. — La racémisation des formes optiquement actives des dérivés du diphényle, décrite par M. Kuhn, confirme la théorie de l'inhibition de la libre rotation autour de la liaison des deux groupes phényle, par l'empêchement mécanique dû à la présence de groupements substitués en position 2, 2', 6 et 6'. Les composés optiquement actifs contenant des substituants en 2, 2' et 6', mais pas en 6, se racémisent à 100° avec une vitesse mesurable. Les composés contenant des substituants dans les quatre positions ne se racémisent pas d'une manière appréciable. C'est précisément ce que la théorie permet de prévoir, puisque la distorsion de la molécule, nécessaire pour permettre le passage d'un des radicaux devant l'autre, par exemple le passage de P devant Q, entraînera nécessairement plus intime le contact de l'autre paire de radicaux R et S.

De même, la non résolution des dérivés de la pyridine, mentionnée par Adams, est conforme à la théorie, puisque la présence de l'atome d'azote, à la place du groupement $\equiv \text{CH}$ laisse un vide qui fournit l'espace nécessaire à la fois, à l'atome de chlore dans le composé (VII) et au groupement carbonyle dans le composé (VIII); ceci permet une distorsion qui rend possible la rotation des deux moitiés de la molécule.

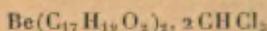


M. Lowry. — A la seconde page de son Rapport, M. Kuhn signale quelques expériences effectuées dans mon laboratoire sur l'arrêt de la mutarotation du tétraméthylglucose dans le chloroforme. J'attire l'attention sur une observation encore plus importante : cette mutarotation peut être empêchée aussi bien en solution dans la pyridine que dans le crésol. Cependant, un mélange de cet acide et de cette base donne lieu à une mutarotation très rapide, ce qui s'explique, parce que, en tant que *solvant amphotère*, il peut enlever un proton d'un point de la molécule et en ajouter un autre à un autre point; il se produit ainsi un réarrangement des liaisons de la molécule qui équivaut au déplacement d'un électron à travers celle-ci; les charges des protons sont neutralisées et le cycle est complet.

Comme j'ai récemment écrit un long rapport sur la mutarotation des hydrates de carbone pour le *Congrès de l'Union Internationale de Chimie à Liège*, je n'ai pas à m'arrêter davantage sur ce sujet; mais j'aimerais signaler la mutarotation du benzylcamphorate de beryllium, principalement dans l'intention de corriger une affirmation que j'ai faite au Congrès Solvay de 1925; au cours de la discussion de mon Rapport sur « Le mécanisme de la transformation chimique », j'affirmais alors (p. 196) que la mutarotation de ce composé de coordination est

catlysée par le chloroforme. Ceci n'est pas exact, puisque nous avons pu, à présent, arrêter la mutarotation dans une solution dans le tétrachlorure de carbone à laquelle du chloroforme a été ajouté.

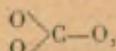
Pour cette raison, le composé chloroformique



n'est pas un produit intermédiaire de la mutarotation comme nous le supposions; ceci est en accord avec l'opinion de Bœsenen, qu'un composé d'addition isolable est trop stable pour agir efficacement comme catalyseur.

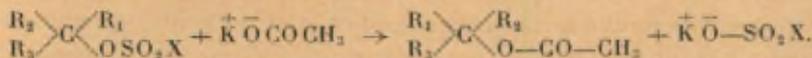
En ce qui concerne l'inversion de Walden, je suis convaincu que tout mécanisme basé sur la théorie de la valence de Werner est nécessairement faux, parce que ce type de valence existe uniquement entre ions, tandis que les quatre valences du carbone (valences de Kékulé ou de van t'Hoff) sont fixées en nombre et en direction. Pour la même raison, je rejette le *deus ex machina* spécialement inventé par Gadamer et Frankland pour expliquer l'inversion de Walden, comme étant due à une introversion de l'atome de carbone qui se retournerait comme un doigt de gant.

Toutefois, si nous nous rappelons que le carbone trivalent a une configuration plane dans l'ion carbonate



ainsi qu'on l'a constaté dans la calcite et dans l'aragonite, nous disposons d'un moyen permettant d'interpréter l'inversion sans introduire de nouvelles hypothèses.

Pour compléter cette explication, il suffit de se rappeler qu'un sel ionisé est l'agent le plus efficace pour provoquer l'inversion de Walden, ainsi que l'ont montré les expériences de Phillips (*J. Ch. Soc.*, t. 123, 1923, p. 44) et de Kenyon, Phillips et Surley (*J. Ch. Soc.*, t. 127, 1925, p. 395), où l'inversion fut effectuée par l'action de l'acétate de potassium sur un sulfonate asymétrique.



Le caractère essentiel de cette action est l'arrachement du radical sulfonate, chargé négativement, abandonnant (ne fût-ce que pour

un moment) un atome de carbone, chargé positivement et portant trois radicaux et par conséquent susceptible d'une configuration plane. Il se produira une inversion de Walden, si la charge positive du cation planaire est neutralisée par l'anion acétate, du côté du cation opposé à celui occupé primitivement par le radical sulfonate. Cependant, si les radicaux sont assez petits pour que les anions puissent se remplacer l'un l'autre directement du même côté du cation, ou si, pour l'une ou l'autre raison, le mécanisme permet ce remplacement direct, il n'y aura pas d'inversion.

J'ai communiqué verbalement ce mécanisme de l'inversion à la Société Chimique de Londres, en octobre 1924; il est décrit tout au long à la fin de mon Rapport au second Conseil de Chimie Solvay (p. 174-178). Bien qu'il ne nous permette pas de prédire les cas où l'inversion de Walden s'effectuera ou non, si ce n'est que l'on peut s'attendre à observer l'inversion lorsque de gros radicaux sont échangés, ce mécanisme a le mérite et la nouveauté de ne pas introduire d'hypothèse *ad hoc*, puisque toutes les étapes du mécanisme sont bien connues par l'étude des autres types d'échanges chimiques.

M. H. J. BACKER. — M. Kuhn a rappelé que les acides chlor- et bromsulfacétiques se racémisent aisément, tandis que les dérivés correspondants de l'acide propionique sont stables. On doit en conclure que la racémisation est due à l'atome d'hydrogène isolé des acides acétiques.

En effet, l'acide chlorbromacétique peut être racémisé, mais l'acide fluorchlorbromacétique de M. Swarts, que nous avons obtenu à l'état actif, est stable.

Une autre série d'exemples est offerte par les acides méthane-sulfoniques dihalogénés, étudiés par Pope et Read.

En collaboration avec M. Mook, ils ont dédoublé l'acide chloriodo-sulfonique, mais non l'acide chlorbromsulfonique. Nous avons dédoublé aussi l'acide chlorbromsulfonique; chauffé avec des bases, l'acide se décompose avant d'être racémisé.

Notre Président a fait remarquer que c'était là l'acide organique actif accusant le plus petit pourcentage de carbone. Nous venons de préparer à l'état actif l'acide bromiodométhanesulfonique, qui renferme encore moins de carbone (environ 4 pour 100).

La plus grande stabilité des acides sulfoniques actifs, comparés aux acides carboxyliques, est attribuable au fait que la fonction sulfonique ne présente pas la même facilité de formation d'énols.

M^{me} RAMART. — MM. Palfray et Rothstein ⁽¹⁾ ont observé que si l'on fond sur du mercure de la quinite cis, cette dernière subit une stéréomutation et il se forme l'isomère trans.

M. KUHN. — Les considérations de Sir William Pope sont d'une importance fondamentale.

Ainsi que je l'ai dit dans mon Rapport, la disposition tétraédrique de l'atome de carbone du méthane a été confirmée par l'étude röntgénographique des produits de substitution du type CX₄, mais on n'a pas obtenu une confirmation directe analogue pour le méthane lui-même. V. Henri a donné des arguments, basés essentiellement sur l'étude de la réfraction, à l'appui d'une constitution pyramidale du méthane; contrairement à ce que l'on observe pour CCl₄, le méthane n'est pas isotrope, ce qui devrait pourtant être le cas si la disposition tétraédrique des quatre atomes d'hydrogène était réalisée. On peut se demander si, dans le méthane, la grande différence entre les rayons atomiques des deux constituants ne favorise pas une autre configuration que celle des combinaisons du type CX₄, étudiées à l'aide des röntgénoigrammes. Il se pourrait ainsi que la réfraction de la lumière dans le méthane soit influencée par des molécules activées et déformées.

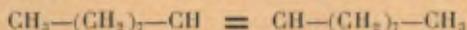
Il est exact, sans aucun doute, ainsi que M. Armstrong l'a fait remarquer, que dans beaucoup de cas, les röntgénoigrammes de composés organiques ont été l'objet d'une interprétation hâtive et trop précise. C'est à peine si le chimiste organicien parvient à se rendre compte des hypothèses qui sont à la base de telle ou

(1) Chauffée en tube scellé à 180°, pendant 2 heures, la quinite cis ne subit pas d'altération appréciable. Mais en contact avec le mercure, après 20 minutes de chauffage à 150°, elle est isomérisée, dans la proportion de 95 pour 100 en quinite trans, forme stable. Cette influence du mercure s'exerce de même, quoique à des degrés différents, sur divers dérivés : chlorés, acétylés, benzoylés (*C. R. Acad. Sc.*, t. 186, 1928, p. 872; *Bull. Soc. Chim.*, IV, t. 43, 1928, p. 1128).

telle interprétation particulière du diagramme. Même si certaines de ces hypothèses ne résistent pas à la critique, il serait injuste de rejeter d'une manière générale l'emploi des méthodes röntgénographiques qui constituent l'un des procédés les plus importants pour l'étude des combinaisons du carbone. Quand se présentent des cas douteux, la chimie organique préparative peut en recevoir des directives nouvelles, pleines d'intérêt, comme le montre l'exemple de la pentaérythrite. Aussi l'organicien se félicitera-t-il d'assister au développement ultérieur de l'analyse röntgénographique et à son application à l'étude des combinaisons compliquées.

Je suis d'accord pour admettre les considérations développées par M. Bæseken sur la configuration des dichloréthylènes et du 1,2-dichloréthane. Je désirerais insister de nouveau sur le fait que l'on ne peut pas faire de généralisations dans ce domaine : bien qu'à l'état de vapeur, le chlorure d'éthylène contienne une proportion notable de forme *cis*, ainsi qu'il résulte de la valeur du moment dipolaire, M. Timmermans a montré qu'à l'état cristallin, cette combinaison est constituée uniquement par une forme *trans*, de même type que le transdichloréthylène. L'énergie d'activation nécessaire pour rendre possible la transformation mutuelle des formes *cis* et *trans* des dérivés bisubstitués de l'éthane, est évidemment très faible, ce qui empêche l'isolement de celles-ci.

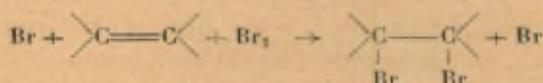
Les expériences que M. Bæseken se propose de réaliser pour déterminer la configuration des acides oléique et élaïdique trancheront sans doute d'une manière définitive la question de savoir lequel de ces corps constitue la forme *cis* et lequel la forme *trans*. Je me demande cependant si les deux hydrocarbures non saturés symétriques



que M. Bæseken cherche à obtenir par dégradation des acides, présenteront une différence notable de leur moment dipolaire, si l'on tient compte de la structure en zigzag des chaînes carbonées.

M. Bodenstein a montré, par des expériences remarquables, que l'activation des doubles soudures dans l'oxydation de l'éthylène gazeux à haute température, constitue l'étape déterminante pour la suite de ces réactions en chaîne. L'activation thermique des doubles liaisons est sans doute comparable à l'activation à

basse température par des catalyseurs, que j'ai étudiée en prenant comme exemple la transformation cis-trans. Il me paraît important de faire remarquer que, suivant les recherches de Eggert et Wachholtz, la transformation cis-trans peut apparemment se présenter aussi sous forme de réactions en chaîne, tout comme l'addition aux doubles liaisons. D'après Eggert et Wachholtz, l'addition du brome à l'acide maléique n'a lieu qu'en présence d'atomes de brome libre, obtenus sous l'action de la lumière ou comme résultat d'une réaction chimique; dans ces conditions, un atome de brome peut conduire à la transformation d'environ 500 molécules d'acide maléique. L'addition du brome se produit donc à la suite d'un choc de trois particules :



et les atomes de brome continuent la chaîne. Cette réaction est donc analogue à celle du gaz tonnant, dans laquelle, d'après Haber, un choc triple se produit d'après le schéma



où la chaîne, amorcée sous l'action d'atomes d'hydrogène, se continue par celle de l'hydroxyle.

Je félicite M. Timmermans d'avoir découvert une nouvelle méthode particulièrement simple pour mettre en évidence l'inversion de Walden, en étudiant la formation de cristaux mixtes et de combinaisons additionnelles entre composés optiquement actifs portant, sur un même squelette carboné, des atomes d'halogènes, des groupements hydroxyles ou aminés. Les résultats obtenus jusqu'ici par M. Timmermans sont d'accord avec ceux obtenus par des voies indépendantes, d'une part par M. Freudenberg, de l'autre par M. Wagner-Jauregg et moi-même. Les trois méthodes conduisent aux mêmes conclusions, on peut déterminer avec une grande sûreté dans toute une série d'exemples quel est le stade de la réaction où une inversion s'accomplit et quel est le stade où elle est absente. Nous possédons ainsi une base sûre pour entreprendre l'étude du second problème, beaucoup plus difficile,

soulevé par la découverte de Walden, celui de savoir de quoi dépend l'apparition ou l'absence d'inversion.

Je n'ai pas remarqué de transformations cis-trans influencées catalytiquement par le mercure métallique, catalyse sur laquelle M. Stock a attiré notre attention; mais on connaît des exemples d'action catalytique de sels de mercure. D'autre part, je ne connais pas de transformations analogues à celle de la quinite cis ou trans sous l'action de la vapeur de mercure, citée par M^{me} Ramart.

L'explication que donne M. Mills de l'impossibilité de séparer en antipodes les composés pyridiques, préparés par Adams, et analogues à l'acide diphénique, me paraît très claire. Il ne subsiste guère de doute que la cause doive en être cherchée dans le faible volume occupé par l'atome d'azote en position ortho.

Je suis très reconnaissant à M. Lowry d'avoir signalé dans la discussion, la grande variété d'aspect des phénomènes de mutarotation. Les recherches de M. Lowry montrent combien les travaux dans ce domaine apportent de résultats importants sur le mécanisme des réactions et leur vitesse en solution; ces connaissances sont importantes également pour le problème de l'inversion de Walden. Mais les conditions sont ici plus compliquées que dans le processus de simple racémisation: pour se faire une image du mécanisme de ce dernier, il suffit, suivant Backer, d'admettre dans beaucoup de cas l'apparition intermédiaire des formes énoliques qui ne possèdent plus de centre de symétrie.

LES
DISTANCES DE RÉACTION
ET
L'INVERSION DE WALDEN

PAR M. BROR. HOLMBERG

Pour expliquer la substitution d'un radical rattaché à un atome de carbone asymétrique par un autre radical, avec conservation de l'activité optique, on doit faire appel à des hypothèses qui paraissent très étranges si l'on admet que cette réaction de substitution est précédée d'une dissociation en radicaux ⁽¹⁾; mais il est plus facile de formuler ces réactions [qu'elles se produisent avec conservation de la configuration normale ou avec inversion de Walden ⁽²⁾], si l'on accepte la manière de voir de Kékulé ⁽³⁾ suivant laquelle il se forme tout d'abord, par addition, des molécules complexes.

Supposons, par exemple, que les deux molécules réagissantes BX et *abc* CY présentent des distances intramoléculaires ou distances de réaction $B \longleftrightarrow X$ et $abc\ C \longleftrightarrow Y$, de grandeur différente, tout au moins pendant la durée de la transformation chimique, les formules suivantes représentant les complexes de molécules et

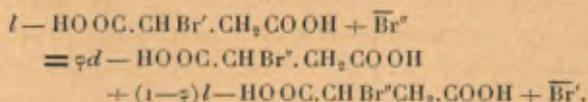
⁽¹⁾ Comparez E. FISCHER, *Ann.*, 381, 1911, p. 139; T. GADAMER, *Chem. Ztg.*, n° 136, 1912, et *J. pr. Chem.*, (2), 87, 1913, p. 322; H. N. K. RÖRDAM, *Chem. Soc.*, 1928, p. 2447; 1929 et 1930, p. 1287 et 2017.

⁽²⁾ B. HOLMBERG, *Ber.*, 59, 1926, p. 125.

⁽³⁾ *Lehrbuch d. org. Chem.*, vol. I, 1861, p. 143.

droits correspondants (1); en effet, pour plusieurs raisons, il est indiscutable que ces acides chlorés droits ont une configuration antagoniste de celle des acides bromés gauches; les réactions précédentes se sont donc produites avec inversion de Walden, et la distance de réaction $H \longleftrightarrow Cl$ ou $\Theta \longleftrightarrow Cl$ est plus grande que la distance $C \longleftrightarrow Br$.

Un exemple analogue est fourni par la racémisation des combinaisons halogénées actives, sous l'action des hydracides ou des sels haloïdes correspondants; en effet, on peut représenter le phénomène à l'aide de la formule suivante, que j'ai proposée depuis longtemps dans le cas de l'acide bromosuccinique (2) :



Conformément aux considérations précédentes dans ce cas $\varphi = 1$, et la racémisation résulte du fait que la distance de réaction $\Theta \longleftrightarrow Br''$ de l'ion brome racémisant est plus grande que $C \longleftrightarrow Br'$ de l'acide bromosuccinique actif. E. Büllmann (3) avait d'ailleurs proposé déjà auparavant un mécanisme semblable pour la racémisation des oxyacides actifs par les bases et, si l'on accepte cette hypothèse, il en résulte que la distance $\Theta \longleftrightarrow OH$ est plus grande que $C \longleftrightarrow OH$.

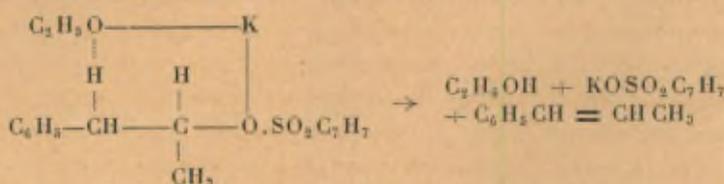
De même, la découverte par H. Phillips de changements de configuration dans l'action de l'acétate ou de l'éthylate de potassium sur le toluènesulfonate du benzylméthylcarbinol, montre que les distances $K \longleftrightarrow O.COCH_3$ et $K \longleftrightarrow OC_2H_5$ sont plus grandes que la distance $C \longleftrightarrow O$ du sulfonate; la formation simultanée d'hydrocarbure non saturé, par action de l'alcoolate, est en parfait accord avec la conclusion précédente, ainsi que le montrent les formules des complexes moléculaires supposés et leur dissociation ultérieure en hydrocarbure non saturé (III)

(1) B. HOLMBERG, *Ber.*, 59, 1921, p. 125 et 1569.

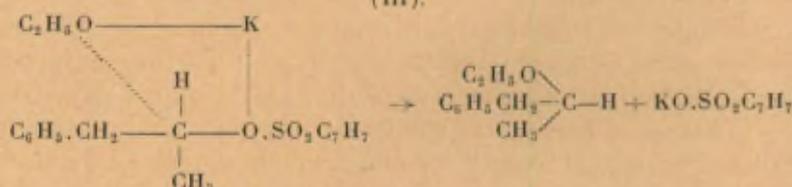
(2) *J. pr. Chem.*, (2), 1913, p. 88-584.

(3) *Ann.*, 388, 1912, p. 343.

et en éther d'une configuration opposée (IV)



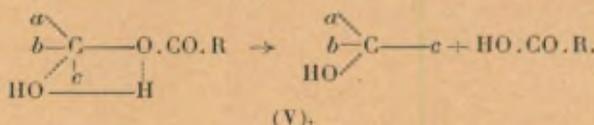
(III).



(IV).

Phillips (1) a obtenu le même changement de configuration de l'éther éthylique par action d'alcool et de carbonate de potassium sur le toluènesulfonate du benzylméthylcarbinol. On doit donc admettre que la distance de l'alcool $\text{H} \longleftrightarrow \text{OC}_2\text{H}_5$ est plus grande que la distance $\text{C} \longleftrightarrow \text{O}$ du sulfonate.

Une plus grande distance de réaction dans la molécule d'eau $\text{H} \longleftrightarrow \text{OH}$, que dans la liaison $\text{C} \longleftrightarrow \text{O}$, résulte de l'observation de R. Kuhn et F. Ebel (2) d'après laquelle l'acide mésoéthylénoxydedicarbonique fournit par hydratation seulement de l'acide tartrique racémique, tandis que l'acide éthylénoxydedicarbonique racémique fournit surtout de l'acide mésotartrique. De même, l'acide *d* (+)-lactone malique se transforme par hydrolyse, sous l'action de l'eau pure, en acide *l* (−)-malique (3), ce qui peut être mis en évidence par le schéma (V)



(V).

On constate donc que les réactions trop rares, où une inversion est à peu près démontrée, parlent toutes en faveur d'une distance

(1) *Chem. Soc.*, 123, 1923, p. 44.

(2) *Ber.*, 58, 1925, p. 919.

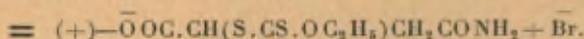
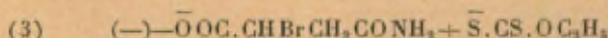
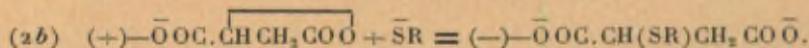
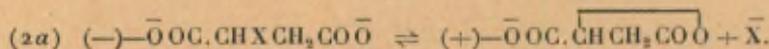
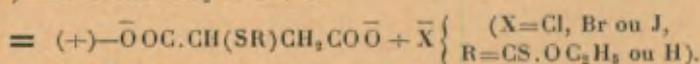
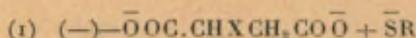
(3) Voir plus bas.

de réaction des liaisons carbonées relativement petite, et l'on pourrait être tenté d'admettre que toute substitution directe sur un atome de carbone asymétrique est accompagnée d'un changement de configuration. Malheureusement, notre connaissance insuffisante du mécanisme des réactions, même dans ses grandes lignes, oppose plusieurs obstacles au contrôle de cette opinion. En effet, les recherches sur l'inversion de Walden ont été exécutées surtout du point de vue des particularités constitutives et il en résulte que les méthodes expérimentales employées ont été en grande partie purement qualitatives; ce n'est que dans quelques cas isolés que l'on s'est efforcé de pénétrer les différentes phases de la réaction, et d'apprendre à connaître les facteurs qui influencent celles-ci, en faisant usage des méthodes de la cinétique chimique. Les résultats de recherches d'ordre cinétique montrent cependant qu'il ne serait pas légitime d'admettre l'hypothèse qu'une racémisation totale ou partielle ⁽¹⁾ doit nécessairement accompagner une substitution sur un atome de carbone asymétrique. Au contraire, on peut se demander si toute réaction particulière ne fournit pas un produit homogène au point de vue de sa configuration stéréochimique et si une racémisation éventuelle ne doit pas être considérée plutôt comme le résultat, soit de plusieurs réactions simultanées agissant, pour former des antipodes différents, ou bien comme une racémisation indépendante du phénomène de substitution proprement dit, soit avant la transformation de la substance réagissante optiquement active, soit après la réaction d'un produit actif résultant de celle-ci ⁽²⁾; dans de telles conditions, toutes les transformations capables de fournir des produits partiellement racémisés et qui n'ont pas fait l'objet de recherches approfondies, conviennent mal comme base de spéculations théoriques.

⁽¹⁾ J. H. VAN'T HOFF, *Die Lagerung der Atome in Raume*, 2^e éd., 1894, p. 114.
— E. FISCHER, *Ann.*, 381, 1911, p. 130.

⁽²⁾ Sans énoncer aussi nettement cette règle, je l'avais déjà employée depuis longtemps comme guide dans mes travaux stéréochimiques [*J. pr. Chem.*, (2), 88, 1913, p. 600] et depuis lors plusieurs savants anglais se sont ralliés à cette manière de voir (voir G. SENTER, H. D. K. DREW et G. H. MARTIN, *J. Chem. Soc.*, 113, 1918, p. 155; H. PHILLIPS, *Ibid.*, 123, 1923, p. 55, et A. M. WARD, *Ibid.*, 1926, p. 1184).

Comme exemple de réactions collatérales antipodiques, je citerai quelques observations que j'ai eu l'occasion de faire en poursuivant les travaux classiques de Walden sur les transformations des acides succiniques halogénés. Souvent, les acides réagissent directement avec une autre substance, suivant le mode bimoléculaire, mais ils peuvent aussi se transformer au préalable, par un processus monomoléculaire, en lactone de l'acide malique (1); ensuite, ce dernier acide s'additionne l'autre réactif, et il en résulte la formation de produits optiquement actifs de l'un ou l'autre sens, suivant que l'un ou l'autre de ces processus domine. Ceci a été étudié d'une manière particulièrement approfondie dans les réactions de ces acides avec les xanthogénates et les sulfhydrates, et toutes les particularités observées ont pu être ramenées aux réactions suivantes (2) :



Les acides succiniques halogénés gauches (3) fournissent donc, suivant (2 a), un acide lactone malique droit, qui de son côté peut s'additionner les ions halogènes, ce qui fournit de nouveau des acides succiniques halogénés gauches (4); tandis que l'action directe de l'acide chlorhydrique sur l'acide bromosuccinique

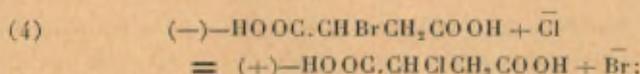
(1) *Ber.*, 45, 1912, p. 1713; *J. pr. Chem.*, (2), 88, 1913, p. 553; *Arkiv för kemi*, 6, n° 8, 1916; *Svensk Kemisk Tidskrift*, 30, 1918, p. 193.

(2) *J. pr. Chem.*, (2), 88, 1913, p. 590; *Arkiv för kemi*, 6, n° 4, 1915, et n° 8, 1916.

(3) *J. pr. Chem.*, (2), 88, 1913, p. 611; *Arkiv för kemi*, 6, n° 17, 1917.

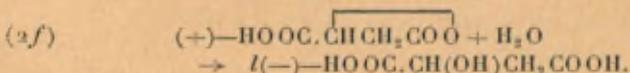
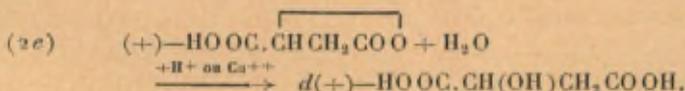
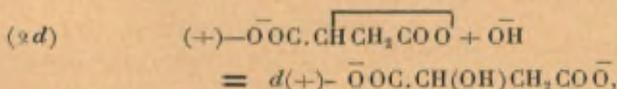
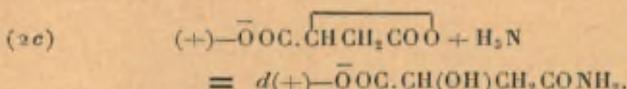
(4) *Ibid.*, p. 564, 570-572, 585; *Arkiv för kemi*, 6, n° 23, 1917.

gauche fournit de l'acide chlorosuccinique droit (4)



il doit par conséquent être possible de préparer des systèmes où les deux processus concurrents se manifestent à la fois.

Enfin, la lactone de l'acide malique droit donne, avec l'ammoniaque, l'acide *d* (+)- β -malamique (1) (2 c), tandis que par saponification alcaline ou sous l'action catalytique des ions hydrogènes ou cuivriques, elle fournit l'acide *d* (+)-malique, et par simple addition d'eau, de l'acide *l* (-)-malique (2).



Une concurrence entre les réactions 2 *d* ou 2 *e* et 2 *f* se produira donc facilement dans ce cas-ci également.

Les réactions (1), (3), (4) ont probablement lieu suivant le schéma n° II avec inversion; mais la formation d'acide lactonemalique nécessite un exposé plus approfondi. On peut choisir, comme point de départ, la formation d'acide *d* (+)-malamique à partir d'acide (+)-lactonemalique (2 c), étant donné que l'atome de carbone asymétrique n'est pas touché dans cette

(1) *J. pr. Chem.*, (2), 88, 1913, p. 568; *Arkiv för kemi*, 6, n° 23, 1917, p. 19.

(2) *J. pr. Chem.*, (2), 87, 1913, p. 456 et 88, 1913, p. 553; *Arkiv för kemi*, 6, n° 23, 1917; *Svensk Kemisk Tidskrift*, 30, 1918, p. 190; *Ber.*, 60, 1917, p. 2198.

réaction et que l'on doit donc considérer ce dernier acide comme une forme droite.

L'addition catalytique d'eau et la saponification par les bases qui fournissent l'acide *d* (+)-malique, se produisent aussi sans inversion; on pourrait donc se figurer que d'autres anions se comportent, au point de vue stérique, comme l'ion hydroxyle, c'est-à-dire que les réactions 2 *a* (à partir de la droite) et 2 *b* se produisent aussi sans inversion. On pourrait conclure de là que la formation d'acide lactonemalique à partir des acides succiniques halogénés se fait aussi sans inversion (réaction 2 *a* à partir de la gauche), et que les acides succiniques halogénés à pouvoir rotatoire gauche constituent les formes droites. J'ai été de cet avis pendant longtemps (1); je considérais comme origine de ce comportement « normal » de l'addition d'anion à l'acide lactonemalique, la formation primaire d'un complexe de l'ion considéré avec le groupe carbonyle (3).

Mais, si l'on admet la rupture du cycle entre l'oxygène cyclique et le carbone du carbonyle, lors de la formation de l'acide *d* (+)-malique, à partir de l'acide *d* (+)-lactonemalique (2), l'analogie entre la manière d'agir de l'ion hydroxyle et des autres anions disparaît; de plus, si l'addition des ions halogénés se produit de la même façon que celle de l'eau (schéma V), il faut s'attendre à ce qu'elle entraîne une inversion. Les acides succiniques halogénés dont le pouvoir rotatoire est gauche, ont alors une configuration gauche, ce qui est d'accord avec les conclusions auxquelles R. Kuhn et Th. Wagner Jauregg (3), ainsi que Freudenberg et A. Lux (4) sont arrivés d'une tout autre manière. Le dernier mot en cette matière ne paraît en tout cas pas encore avoir été dit, mais on doit évidemment s'attendre à ce que l'apparition comme produit d'une réaction, d'une substance dont la configuration correspond à celle des matériaux servant de point de départ, puisse être le résultat de deux réactions successives, accompagnées chacune d'une inversion; il en résulte une équivoque qui fournit un pendant

(1) *J. pr. Chem.*, (2), 88, 1913, p. 574.

(2) Comparez B. ПОЛМВЕРС, *Ber.*, 60, 1917, p. 2185.

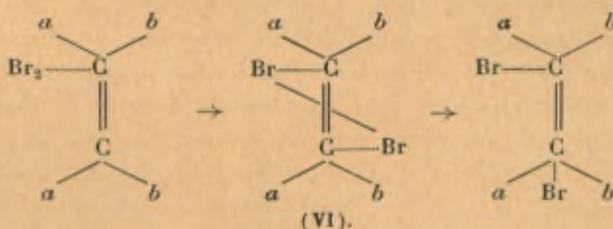
(3) *Ber.*, 61, 1928, p. 483-504.

(4) *Ibid.*, p. 1083.

à la formation simultanée d'antipodes optiques par suite de réactions parallèles.

Comme autres causes de l'absence d'une inversion, on peut citer l'action de forces d'attraction ou de répulsion agissant entre radicaux, ou la formation de complexes d'addition dans le sens de E. Fischer (1), ce qui pourrait avoir pour résultat une orientation déterminée à l'intérieur du complexe destiné à se décomposer; mais les nombreuses recherches, entre autres les miennes, ayant pour but d'expliquer les conditions stéréochimiques des phénomènes de substitution, n'ont donné jusqu'ici que des résultats prêtant à équivoque.

Malgré les faiblesses sur lesquelles je viens d'insister, la notion des distances de réaction différentes me paraît devoir se montrer utile; il ne faudra d'ailleurs pas en circonscrire l'emploi, à l'étude de l'inversion de Walden. Dans mon travail cité plus haut (3), j'ai déjà montré que cette hypothèse peut servir à expliquer la transaddition, si l'on admet que la cause de ce phénomène, ainsi que de l'addition en 1.4, si fréquente pour les doubles liaisons conjuguées, est une distance de réaction particulièrement faible de la double liaison entre carbonnes $C=C$. On en tire, pour la transaddition, un schéma (VI) qui peut être considéré comme une modification des vues antérieures de P. E. Frankland (2).



A l'aide des distances de réaction, on pourra sans doute ramener à un même point de vue d'autres particularités concernant les matériaux ou les phénomènes de la cinétique chimique. Remarquons, de plus, que J. N. Brønsted (2) admet la formation d'agrég-

(1) *Ann.*, 381, 1911, p. 123.

(2) *J. Chem. Soc.*, 101, 1912, p. 673.

(3) *Zt. phys. Chem.*, 102, 1922 et 115, 1925, p. 337.

gats additifs qu'il nomme « complexes critiques », pour mettre en harmonie avec l'activité des ions, la vieille notion d'action des sels neutres (« Neutral-Salzwirkung ») et sa forme particulièrement marquée que j'ai appelée catalyse de cation ⁽¹⁾. Si l'on veut établir une formule pour un complexe de cette nature, il me semble que le schéma de Kékulé convient particulièrement bien et qu'en l'élargissant, suivant I ou II, ce schéma sera peut-être capable de soulever aussi de nouvelles questions se prêtant à une étude expérimentale.

⁽¹⁾ Et qui s'est également montrée capable d'influencer le résultat stéréochimique d'une inversion, par exemple en favorisant la réaction (I) (voir aussi Rördam).

QUELQUES ASPECTS
D'UNE
THÉORIE ÉLECTROCHIMIQUE
DU
MÉCANISME DES RÉACTIONS ORGANIQUES.

PAR M. R. ROBINSON.

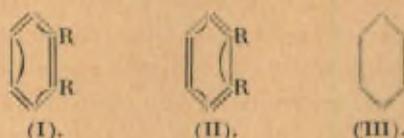
Des amis et étudiants m'ont engagé à profiter de cette réunion pour présenter un exposé élémentaire général de la théorie des réactions que j'ai développée en me plaçant sur le terrain de l'électronique.

Depuis 1933, cette théorie a fait l'objet de nombreuses conférences dans les Universités britanniques, mais elle n'a été publiée que par fragments éparpillés dans divers périodiques, dont certains sont assez peu accessibles.

Le présent exposé sera nécessairement bref et, pour des raisons de clarté, il n'a pas été rédigé suivant l'ordre chronologique. Il est donc utile de donner, en guise d'introduction, quelques renseignements historiques.

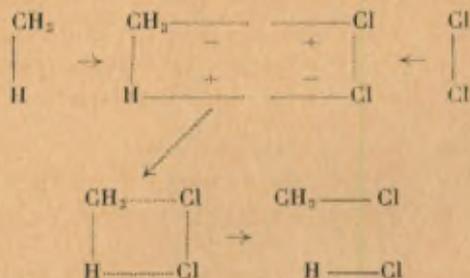
Dans des mémoires qui font époque (I), Thiele a utilisé les conceptions d'affinité résiduelle et de valence partielle sous une forme qui ne se prête pas à une transcription immédiate en langage électronique, car il considérait les valences résiduelles et partielles comme supplémentaires et non pas comme résultant du fractionnement des valences principales. Ainsi, les formules (I) et (II) ne sont d'aucune façon identiques dans la théorie de Thiele et ne peuvent être remplacées par la formule (III), dans laquelle

les lignes en pointillé représentent des demi-liaisons normales (2)



En 1914, j'ai développé quelques idées concernant le mécanisme des réactions, en admettant que les valences partielles dérivent des valences normales (3). C'est alors qu'a été énoncée pour la première fois la théorie suivant laquelle les réactions chimiques sont précédées d'une dissociation partielle, aboutissant à une polarisation peu accentuée des molécules, la formation ou la disparition de toutes les valences étant envisagée comme un processus graduel et continu.

Les vues de Kékulé (4), d'après lesquelles le mécanisme des réactions s'expliquerait par la formation et la dissociation de complexes d'addition, se trouvaient traduites, dans notre théorie, de la façon suivante :



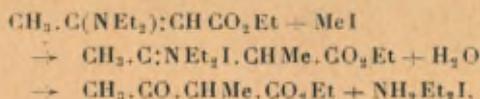
J'ai montré toutefois que les valences partielles polaires produites par la dissociation préliminaire pouvaient être faibles comparées aux valences résiduelles. Cela conduit à représenter la transformation par les étapes suivantes :



ou par tout autre schéma similaire comportant un degré voulu de subdivision des valences. A la lumière de la théorie électro-

nique de la valence, dont nous sommes redevables à Thomson (5), Stark (6) et Lewis (7), il apparaît clairement que les valences partielles, indiquées dans nos schémas par le signe +, correspondent aux valences que Lapworth désignait comme « virtuelles » et qui représentent, au point de vue électronique, des quantités déficitaires. En tenant compte de ce fait, on conçoit que nos schémas peuvent être transcrits en termes électroniques, ce qui revient à transformer la théorie de Thiele de l'addition symétrique des systèmes non saturés conjugués en une théorie de la polarisation conjuguée, suivie d'une répulsion des électrons dans une certaine direction le long de la chaîne (8). Les développements actuels de ce point de vue seront exposés dans la suite, mais il est important de remarquer dès à présent qu'ils aboutissent à des mécanismes réactionnels n'ayant que peu de commun avec ceux de Thiele.

Cette extension de la théorie des systèmes conjugués a été grandement facilitée par une idée de Decker (9), suivant laquelle l'azote trivalent peut être conjugué à un carbone non saturé. La possibilité des réactions d'addition dans le cas du système N—C=C a été démontrée expérimentalement par différentes méthodes, entre autres par l'alkylation sur le carbone dans les dérivés du β -aminocrotonate d'éthyle, dont l'exemple suit (10) :



Je ne me suis rendu compte que rétrospectivement de l'influence considérable qu'auraient dû exercer sur le développement de ma théorie les idées de Claus (11), Werner (12) et Flürscheim (13), relatives aux valences variables. Les théories de ce dernier constituent un progrès important par rapport à celles de ses prédécesseurs, et beaucoup de ses schémas (pas tous cependant) peuvent être transcrits en termes de la théorie électronique de la valence, en conduisant à des résultats identiques aux nôtres. Flürscheim a eu notamment l'idée claire d'une affinité déterminée associée à chaque atome, ce qui correspond au nombre invariable d'électrons rattachés à chaque atome. Il a admis également que l'oxygène et l'azote unis par une liaison simple peuvent diminuer considé-

rablement l'affinité d'un atome de carbone, ce qui correspond à l'augmentation de la covalence entre les atomes intéressés, conformément à l'interprétation électronique. Mais dans le cas de l'oxygène à double liaison, comme dans $C=O$, les vues de Flürscheim ne sont plus en harmonie avec les exigences de la théorie électronique.

Au point de vue électrochimique, les publications de Michael, Stieglitz, Fry (14) et d'autres auteurs de l'École américaine ont exercé et exercent encore une grande influence sur nos idées touchant le mécanisme et l'orientation des réactions. Même lorsqu'elles sont en désaccord le plus complet avec nos propres conceptions, comme c'est le cas, par exemple, de la théorie des valences positives et négatives de Fry, elles peuvent fournir de nombreuses suggestions intéressantes, quelle que soit la terminologie employée.

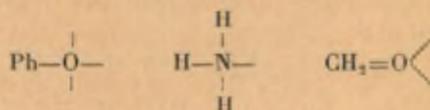
Mais je suis avant tout redevable à Lapworth (15), non seulement pour les recherches fondamentales qu'il a publiées et pour ses vues théoriques sur le mécanisme des transformations chimiques, mais aussi pour l'échange constant d'idées au cours de nos entretiens privés, tout particulièrement pendant les cinq années au cours desquelles nous avons été collègues à Manchester. Lapworth s'est spécialement occupé des propriétés du groupe carboxyle, tel quel ou associé à d'autres groupements, comme dans $.CO.CH:CH$, et $.CO.CH_2$. Il y a lieu d'attribuer une importance particulière à ses études sur l'équilibre de la cyanhydrine, à son interprétation de la production de la benzoïne à partir de la benzaldéhyde et du mécanisme de la bromuration de l'acétone, à ses recherches sur la tautomérisation et à sa « loi des polarités alternées ». Cette loi a été mal comprise, et l'on a commis une erreur en disant qu'elle implique l'alternance réelle des charges positives et négatives dans une chaîne d'atomes. Les signes + et - qui figurent dans un schéma tel que : $\bar{X}-\bar{C}-\bar{C}-\bar{C}-\bar{C}$ ne doivent pas être compris de cette façon, mais il faut les interpréter comme suit : X est « l'atome-clef », et lorsqu'il fonctionne comme facteur de contrôle et d'orientation des réactions d'addition ou de substitution, la polarité manifestée par chaque atome de carbone est toujours celle indiquée par la loi d'alternance. La question de savoir si X joue effectivement ce rôle d'atome-clef ne peut être résolue

par simple inspection de la formule brute; il faut tenir compte de tous les faits connus et faire appel aux analogies. Cela devient presque évident lorsqu'on interprète la loi au point de vue électronique, en se basant sur la théorie des changements électromériques de la valence (16).

Nous avons eu la satisfaction de voir plus récemment qu'un grand nombre de chimistes-organiciens, spécialement en Angleterre, ont adopté les vues théoriques défendues par Lapworth et par nous-mêmes, et que celles-ci ont permis de classer convenablement des résultats obtenus dans diverses recherches expérimentales. En particulier, C. K. Ingold et ses élèves ont utilisé ces conceptions avec un succès remarquable.

Formules et symboles électroniques. — Les formules électroniques peuvent généralement être déduites directement des formules ordinaires, et dans la plupart des cas les symboles restent identiques. L'emploi de symboles spéciaux tels que $C \ddot{C}$ au lieu de $C = C$ semble une complication presque inutile, car il est admis que la liaison simple des organiciens équivaut à un doublet. Un seul électron peut être représenté par le symbole e . Toutefois, il faut se rappeler que les liaisons entre atomes ont aujourd'hui une signification plus précise. En fait, il ne s'agit que de parties d'atomes; ainsi, en toute rigueur, H dans $C-H$ n'est pas un atome d'hydrogène, mais un proton, et de même C dans $H-C \equiv N$ n'est pas un atome neutre de carbone, mais un atome privé de sa couche électronique superficielle.

Dans certains cas, il est désirable d'indiquer la présence d'électrons non partagés, comme dans les expressions suivantes de l'ion phénolique, de l'ammoniac et de la formaldéhyde :



Le sens du déplacement ou du transfert d'électrons est indiqué par des flèches. Celles-ci sont rectilignes si le déplacement n'implique pas de variation de la covalence; elles sont incurvées s'il y a polarisation et transformation électromérique (voir plus loin). Une flèche droite est parfois utilisée pour indiquer le transfert

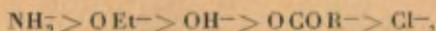
d'électrons entre deux molécules, ou celui accompagnant les transpositions moléculaires, lorsque cela est possible sans ambiguïté.

Lowry (17) a émis l'opinion que les signes + et — ne devraient être employés que pour les transformations intégrales, tandis que les faibles modifications admises dans notre théorie de la dissociation partielle des complexes non saturés pourraient être représentées par les symboles mathématiques usuels $\delta +$ et $\delta -$, comme cela a été proposé par Ingold (18).

Classification des réactifs en anionoïdes et cationoïdes. — La formation d'un nouveau lien chimique aboutissant à un système A—B peut être dû à l'union de A— et B (ou de A et —B), ou à l'union de Ae et Be. Dans le premier cas, A est anionoïde et B cationoïde, tandis que dans le deuxième Ae et Be peuvent tous les deux être considérés comme cationoïdes, car la liaison qui s'établit résulte de la tendance des atomes à acquérir par gain d'un électron une configuration électronique stable, et chaque atome fonctionne à la fois comme donneur et comme accepteur d'un électron. Les termes anionoïde et cationoïde sont donc utilisés moins pour marquer des charges électriques que pour indiquer une activité analogue à celle des anions et des cations *actifs*.

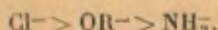
Un centre réactionnel ou un réactif anionoïde est par conséquent un « donneur d'électrons » et un « réducteur »; un réactif cationoïde est, par contre, un « preneur » ou « accepteur d'électrons » et un « oxydant ». Il est bien connu que les ions possèdent par rapport à leurs charges des réactivités, des énergies libres, des potentiels chimiques ou affinités variés, et il est souvent possible de ranger une série d'anions ou de cations similaires suivant l'ordre de leur réactivité. Cet ordre peut être déduit de faits d'expérience ou de considérations théoriques simples.

Ainsi, dans la série des anions :

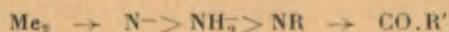


la diminution de la réactivité est un fait expérimental se rattachant aux phénomènes de catalyse, de dissociation électrolytique ou de doubles décompositions. La base théorique de cette progression est également claire, car la stabilité des ions doit être d'autant

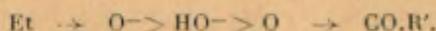
plus grande que leur configuration électronique se rapproche davantage de celle des gaz nobles. L'ordre suivant lequel augmente l'affinité d'un ion pour sa charge (ordre inverse à celui de la réactivité chimique) doit donc être le suivant :



De plus, puisque la substitution de l'hydrogène par un groupe alkyle produit une certaine répulsion des électrons, tandis que la substitution par un groupe acyle produit une certaine attraction (voir plus loin), les affinités décroissantes des ions pour leurs charges seront représentées par les séries suivantes :



et



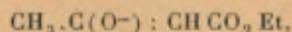
Il peut y avoir un certain chevauchement dans ces séries, car l'effet de substitution peut être opposé et supérieur à celui résultant de la position de l'atome central (O, N, etc.) dans le système périodique des éléments.

De même, dans une série de cations de diazonium, on peut prévoir facilement l'ordre des réactivités en considérant les effets probables des substituants sur l'affinité du groupe diazoïque pour sa charge (19). Si la tendance de ce groupe à attirer les électrons peut être complètement satisfaite au sein même de la molécule, l'affinité pour les électrons extérieurs sera plus faible. Ainsi, le *p*-tolyl diazonium, $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2^+$, doit avoir une affinité plus grande pour sa charge que le benzènediazonium, et il en résulte, suivant le principe d'inversion habituel, que ce dernier s'unira plus facilement que le premier aux phénols et aux amines aromatiques. Au point de vue expérimental, ces relations apparaissent d'une façon encore plus évidente dans le cas des sels d'aryldiazoniums et des substituants qui attirent les électrons. Toutes choses égales d'ailleurs, les sels du *p*-nitrobenzènediazonium, $\text{NO}_2 \leftarrow \text{C}_6\text{H}_7\text{N}_2^+ \{ \text{X} \}$, ont une réactivité beaucoup plus grande que les sels du benzènediazonium et se prêtent bien aux réactions d'addition avec les hydrocarbures capables de réagir, tels que le butadiène et le mésitylène (20).

Remarquons que plus grande est la réactivité d'un anion,

plus faible est l'acide qu'il fournit en s'unissant à un proton, et d'une façon analogue, les cations de diazoniums les plus actifs dérivent d'amines aromatiques les plus faibles.

Un cas particulier mais très important est celui des ions électromères, comprenant ceux qui dérivent de tautomères. Il est inutile de discuter ici du sens précis de la notion de « charge distribuée » (« distributed charge »). Elle peut être comprise dans le sens d'une subdivision plus ou moins permanente de la charge, qui se répartirait entre deux ou plusieurs atomes de l'ion envisagé, ou bien on peut admettre que cette distribution est statistique, des charges entières occupant des positions différentes à des moments différents. En tout cas, la réactivité de divers centres réactionnels n'est pas directement proportionnelle à la grandeur de la charge ou à la fréquence de son apparition sur tel atome déterminé, mais elle est plutôt la résultante de plusieurs facteurs. Ainsi, si un anion contient à la fois N et O entre lesquels se trouve répartie la charge, comme par exemple dans les restes de certaines amines, nous devons nous attendre à ce que l'oxygène prenne la plus grande partie de la charge. Et pourtant la réactivité de l'azote chargé pourra être de beaucoup la plus grande, et en choisissant un réactif et des conditions convenables, on pourra même observer le cas où l'atome d'azote sera le seul doué de réactivité. Il est possible que c'est de cette façon que s'explique l'alkylation de la phtalimide. Mais dans les cas de ce genre, à mesure qu'augmente la réactivité des agents employés, l'attaque se porte de plus en plus sur le point où se trouve la localisation principale de la charge. La grande réactivité des composés organométalliques indique très clairement que les alkyles électrisés, CH_3^- , par exemple, possèdent une très faible affinité pour leur charge et un potentiel chimique élevé; cela est d'ailleurs en harmonie avec la position du carbone dans le système périodique. L'anion dérivant de l'acétate d'éthyle sodé peut donc être représenté correctement par l'expression :



et si une faible fraction de la charge est répartie de façon à apparaître sur l'atome de carbone du groupe : CH, c'est cette charge partielle qui pourra déterminer toute la marche d'une réaction.

Au sujet des relations entre l'action des réactifs et les conditions

dans lesquelles s'effectue une réaction, on peut citer le cas de l'acétylation sur l'oxygène de l'acétoacétate d'éthyle en solution dans la pyridine (21). Le réactif que l'on emploie ici, le chlorure d'acétyle, présente une très grande réactivité, mais cela ne suffit pas pour déterminer entièrement les conditions d'alkylation, car l'acétoacétate d'éthyle sodé et les chlorures d'acides, en suspension dans l'éther, donnent des acétoacétates d'éthyle acylés sur le carbone; la cause déterminante de l'alkylation est la régression de l'ionisation de l'ester, due à l'emploi d'une base faible ou d'un accepteur de protons, notamment de la pyridine. Dans ces conditions, la partie de la charge revenant au carbone peut devenir négligeable. Des considérations analogues s'appliquent aux cations à charge « distribuée », par exemple aux ions des pseudo-bases, et cela doit être vrai également pour toutes substances électromères électriquement neutres. La conclusion générale est que le degré de réactivité des divers centres dans la molécule ne peut jamais être déduit de la seule connaissance de la grandeur des charges distribuées : il est la résultante de l'action combinée de divers facteurs, internes et externes.

La définition des ions comme accepteurs ou donneurs d'électrons, c'est-à-dire pouvant changer leur état d'oxydation, est arbitraire, car nous connaissons certains atomes neutres, tels que ceux des métaux, qui, dans les éléments libres, constituent des sources d'électrons. Bien des molécules neutres, celles des halogènes par exemple, peuvent être caractérisées par leur tendance à capter des électrons, et cette tendance peut provoquer la réalisation d'une structure ionique stable pour l'un des atomes ou pour les deux à la fois. Dans le cas des réactions qui ne transforment en ion qu'un seul des atomes de la molécule, l'affinité pour l'électron de l'autre atome est elle aussi partiellement satisfaite, car son partenaire dans la liaison covalentielle retient moins fortement les électrons partagés que ne le faisait précédemment l'atome neutre.

Ainsi, si nous considérons les produits de la réaction :



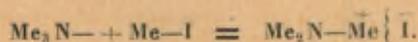
nous pouvons dire que l'atome de chlore de H—Cl est approximativement dans les mêmes conditions qu'un ion chlore, et l'atome Cl

de $\text{CH}_3\text{—Cl}$ n'est plus obligé de partager un de ses électrons de covalence avec un atome possédant sa propre charge nucléaire.

De même, un atome d'oxygène d'un peroxyde a déjà sa couche complète d'électrons, mais il partage certains d'entre eux avec un autre atome d'oxygène et tend par conséquent à s'unir avec des atomes possédant une plus faible affinité pour l'électron.

Les complexes dans lesquels il y a des électrons non partagés possèdent une réactivité anionoïde qui se manifeste d'une façon et à un degré variables. A mesure qu'augmente le nombre d'électrons non partagés, la configuration se rapproche de plus en plus de celle des gaz nobles et, toutes choses égales d'ailleurs, la réactivité du complexe devient de plus en plus faible. Cela est tout à fait analogue à ce qui se passe pour les anions, et l'influence des substituants doit présenter un parallélisme dans les deux cas. Ainsi, si X et Y sont tels que XNH est un anion chimiquement plus actif que YNH , nous pouvons être certains que X.NH_2 sera un complexe anionoïde plus actif que Y.NH_2 . A moins que les facteurs stériques ne prennent une importance disproportionnée, X.NH_2 constituera une base plus forte et se prêtera plus facilement à la formation de composés de coordination. Un très grand nombre de substances appartiennent à cette catégorie, entre autres l'eau, les alcools, les éthers et cétones, de même que l'ammoniac et les amines; toutes ces substances peuvent agir comme producteurs de protons et jouent à ce titre un rôle très important dans beaucoup de processus chimiques.

Revenons aux polarités qui apparaissent aux divers endroits des molécules organiques. Nous avons déjà rappelé que les groupes alkyles des organométalliques (réactifs de Grignard) ont un caractère anionoïde, tandis que le caractère électrochimiquement neutre du carbone est bien mis en évidence par le fait que les groupes alkyles de R Cl , R_2SO_4 et de tous les esters sont cationoïdes. On le reconnaît aisément en considérant des réactions telles que celle-ci :



L'atome de carbone du groupe carbonyle est lui aussi un centre cationoïde, comme cela apparaît dans le fait qu'il s'unit à l'ion cyanique et aux groupes anionoïdes des réactifs de Grignard.

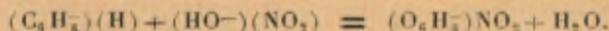
Des considérations analogues peuvent être développées au sujet des atomes de carbone des dérivés carboxyliques, comprenant les esters— CO_2R et les nitriles, au sujet de l'atome d'azote des groupes nitroso et nitro, de bien d'autres cas encore dans lesquels un atome est doublement ou triplement lié à un autre situé dans un des groupes suivants du système périodique.

La polymérisation des hydrocarbures non saturés, considérée comme une réaction du type polaire, semble prouver que les atomes de carbone contenus dans les composés éthyléniques peuvent être soit anionoïdes soit cationoïdes. Et en effet, toute réaction polaire d'addition d'un dérivé éthylénique exige qu'un des atomes de carbone soit de caractère anionoïde et l'autre de caractère cationoïde.

Pourtant, les oléfines sont facilement attaquées par les réactifs cationoïdes, tels que les producteurs de protons, les halogènes, l'ozone et autres peroxydes, l'acide nitrique (qui n'est pas considéré ici comme producteur de protons), les composés contenant le groupe carbonyle actif (par exemple la formaldéhyde), les sels de diazonium dans des cas spéciaux. D'un autre côté, les réactifs anionoïdes typiques, tels que les producteurs d'ions hydroxyles ou cyaniques, l'ammoniac et les réactifs de Grignard, sont sans action sur les oléfines.

Il est donc justifié d'admettre que le carbone non saturé présente un caractère essentiellement anionoïde, se manifestant dans la première phase des processus d'addition. Une conséquence nécessaire de ce fait est que les réactions d'addition s'achèvent quand le deuxième carbone non saturé du système devient cationoïde.

Les réactions des hydrocarbures aromatiques entrent dans la même catégorie que celles des oléfines, ce qui veut dire que les composés benzéniques sont en premier lieu anionoïdes. L'attaque « en un point » (Flürscheim) est souvent suivie dans ces cas de l'expulsion d'un proton, de sorte que le caractère anionoïde de ces hydrocarbures est même plus clair au point de vue formel que dans le cas des oléfines :



Un tel argument implique que cette substitution soit amorcée

par le caractère anionoïde du groupe phényle et par la nature cationoïde de l'azote de l'acide nitrique, et non pas par la tendance à l'élimination de l'eau. Tout parle en faveur de cette interprétation, et en effet, l'addition de l'acide nitrique peut s'effectuer sans qu'il y ait élimination des éléments de l'eau (23).

Ce qui précède donne suffisamment d'indications sur la marche des raisonnements pour que tout chimiste-organicien puisse appliquer la théorie à n'importe quelle réaction connue. Le tableau qui suit résume les conclusions les plus importantes :

ANIONOÏDES.

Ions actifs : OH, NH₂, CN, CH (CO₂Et)₂,

Agents réducteurs : Fe^{II}, Fe (CN)₆^{IV}, métaux.

Restes alkyles et aryles des composés organométalliques : Et de EtMgBr et R.C≡C de R.C : CNa.

Complexes anionoïdes contenant des paires isolées d'électrons : NH₂, C₂H₅N, H₂O, Et₂O, CH₃.CO.CH₃ (sur l'oxygène), R.SH, R₂S, etc.

Carbone non saturé des oléfines et des hydrocarbures aromatiques : C₂H₄, C₆H₆.

CATIONOÏDES.

Protons et producteurs de protons, par exemple les acides.

Ions de diazoniums.

Cations dérivant des pseudobases, telles que le cotarninium.

Atomes métalliques capables de s'unir coordinativement avec H₂O, NH₃, etc.

Restes alkyles des esters, par exemple CH₃ de Me₂SO₄.

Restes alkyles des sels d'ammonium quaternaires et les bases : Me de PhNMe₃⁺ OH⁻, etc.

Halogènes, ozone, peroxydes et agents d'oxydation : CrO₂, Fe^{III}, Fe (CN)₆^{III}, MnO₄⁻, etc.

Carbone de CO, CO₂Et, —C≡N.

Azote de NO, NO₂, HNO₃.

Soufre de SO₂, H₂SO₄, NaHSO₃.

Atomes et radicaux libres avec couches électroniques incomplètes.

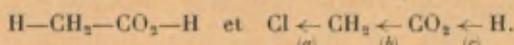
DÉPLACEMENTS D'ÉLECTRONS ET SYSTÈMES ÉLECTROMÈRES CONJUGUÉS.

Stark (24) s'est déjà occupé de la question du partage inégal des électrons dans une liaison covalentielle, mais la conception la plus féconde, celle qui admet un effet général d'induction élec-

trique au sein des molécules organiques, est due à Lewis (25) et Thomson (26). Les deux exemples suivants montreront comment il faut interpréter ce mode de déplacement.

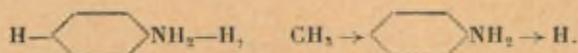
Le plus fort de deux acides est celui qui peut libérer le plus facilement un proton, et inversement, de deux bases la plus forte est celle qui fournit un cation émettant le plus difficilement un proton.

Comparons les acides acétique et chloracétique :



L'affinité pour l'électron manifestée par le chlore est tellement supérieure à celle de l'hydrogène que les électrons de la liaison sont déplacés (a). Par induction électrostatique, cela doit affecter dans le même sens tous les autres électrons de la molécule (b). L'effet (c) doit évidemment produire un relâchement du lien qui rattache le proton ionisable, en accentuant la répulsion exercée par le noyau positif sur les atomes d'oxygène et en augmentant la chance qu'a le proton de se détacher sous l'action des molécules du solvant lorsque ces molécules possèdent des électrons non partagés. On a ainsi une explication simple du fait que la substitution de l'hydrogène par le chlore augmente la force d'un acide.

De même, un groupe méthyle a une affinité plus faible pour l'électron que l'hydrogène, et si l'on compare à ce point de vue le phénylammonium et le *p*-tolylammonium, on trouve que la *p*-toluidine doit être une base plus forte que l'aniline, ce qui correspond bien à la réalité :



Cette théorie a été développée d'une façon très détaillée, et les valeurs attribuées à l'affinité électronique de divers groupements, basées sur l'étude de la réactivité, ont été confirmées dans beaucoup de cas par les mesures récentes des moments de dipôles (27). On peut s'attendre à ce que la présence d'un centre ionisé dans la molécule favorise très sensiblement par induction le déplacement d'électrons. D'excellents exemples de cet effet nous sont fournis par les constantes de dissociation des acides bibasiques. En effet,

le groupe carboxyle possède une grande affinité pour l'électron, et l'on sait que la première constante de dissociation d'un acide bibasique est relativement élevée. Mais l'ion résultant de la première dissociation tend à repousser les électrons, et cet effet, dont le siège est dans la molécule elle-même, rend très faible la deuxième constante de dissociation. Cela peut s'appliquer à tous les acides bibasiques. Mais si l'on compare les acides stéréoisomères maléique et fumarique, on doit prévoir des effets plus grands pour le premier, dans lequel les groupes carboxyles sont plus rapprochés que dans l'acide fumarique. Et en effet, la première constante de dissociation est plus grande et la deuxième plus faible pour l'acide maléique que pour le fumarique (28).

Si l'on veut représenter l'effet d'induction par un symbole et un signe, on peut accepter la notation proposée par Ingold (I), mais en renversant les signes. Un groupe tel que le méthyle ($\text{CH}_3 \rightarrow$), possédant une plus faible affinité pour l'électron que l'hydrogène, a pour effet d'induire une charge négative et appartient par conséquent à la catégorie $-I$. Les groupes et atomes analogues au groupe $\text{NO}_2 \leftarrow$ et aux halogènes ($\text{Cl} \leftarrow$) induisent une charge positive et sont désignés par $+I$. Un deuxième type de déplacements électroniques, que l'on appelle déplacements électromériques, apparaît sous sa forme la plus simple au cours de la saturation des oléfines ou dans les réactions d'addition des composés carbonylés. Si l'on examine, par exemple, l'évolution des électrons dans le processus :

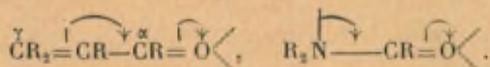


il est clair qu'à un certain moment $\text{H}_2\text{C}=\text{O} \leftarrow$ est devenu $\text{CH}_2-\overset{\overset{|}{\curvearrowright}}{\text{O}}-$.

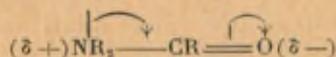
Cette transformation est représentée par le symbole $\text{CH}_2=\overset{\overset{|}{\curvearrowright}}{\text{O}}$ qui implique que les électrons de la double liaison se séparent dans une certaine mesure de l'atome de carbone et se rattachent à l'oxygène. On arrive de cette façon à la forme polarisée $(\delta +)\text{CH}_2=\text{O}(\delta -)$. Il y a lieu de supposer toutefois que l'amplitude de ces changements électromériques est d'habitude très restreinte, excepté au cours des réactions. L'atome de carbone est non seulement chargé positivement, mais possède de plus une couche électro-

nique extérieure incomplète, de sorte qu'il se trouve dans un état très instable. Il tend à revenir par lui-même à un état stable, en captant des électrons venant de l'extérieur ou existant dans la molécule, ce qui est possible soit par l'inversion de la transformation électromérique initiale, soit par une réaction extérieure.

Il est clair que cela exige la présence d'un groupe anionoïde placé de façon à pouvoir fournir les électrons nécessaires, et il ne peut s'agir que de groupes éthénoïdes reliés directement au carbone, ou d'atomes possédant des électrons non partagés. Ces groupes ou atomes peuvent fonctionner suivant les schémas :

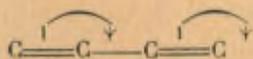


Dans le premier de ces exemples, le déficit électronique de C_α passe à C_γ , et il est possible que ce dernier soit dans une situation plus favorable que C_α pour retenir la charge ou pour s'en emparer dans une réaction extérieure. On a comme résultat la transmission de l'activité cationoïde de C_α à C_γ . Dans le deuxième exemple, la transformation est définitivement achevée, car les couches électroniques de tous les atomes se trouvent complétées. En définitive, la transformation aboutit ici à la création d'un dipôle :

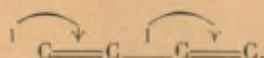


et à la diminution de la réactivité « carbonyle » de la molécule.

Ces exemples de systèmes électromères simples et conjugués seront étudiés dans la suite d'une façon plus détaillée. La marche des changements de valence est régie par le principe fondamental suivant lequel le nombre d'électrons associés à chaque atome reste invariable. Comme l'a indiqué Lapworth (29), ce principe exige que la loi $\alpha - \gamma$ soit vérifiée par les systèmes non saturés possédant un « atome-clef » tel que l'oxygène ou l'azote. Ce qui caractérise ensuite l'électromérisation en systèmes complexes, c'est que la transformation initiale est dirigée de telle façon que les valences paraissent égalisées le long de la chaîne (30), par exemple :



et non pas :



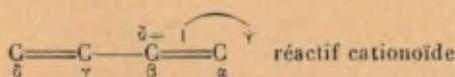
Nous avons jugé utile de signaler cette règle, bien que son importance n'est pas comparable à celle de la loi de la conservation de l'octet et bien qu'il y ait quelques exceptions.

CLASSIFICATION DES SYSTÈMES ÉLECTROMÈRES CONJUGUÉS.

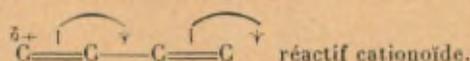
Les systèmes électromères contiennent diverses combinaisons de groupes anionoïdes et cationoïdes plus simples. On peut indiquer comme exemples typiques de ces derniers le groupe $\text{C}=\text{C}$ et l'oxygène bivalent (anionoïdes), d'autre part le groupe $\text{C}=\text{O}$ (cationoïde). Bien entendu, tout élément (N, Cl, S, etc.) possédant des électrons non partagés peut remplacer dans certaines combinaisons l'oxygène bivalent, de même que NO , NO_2 , CN , CO_2 , Et, etc. peuvent remplacer CO comme unités cationoïdes.

1. *Systèmes polyéthénoïdes. Type $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$.* — Ces systèmes comprennent les hydrocarbures aromatiques, mais la tendance à conserver le mode de liaisons qui leur est propre se manifeste même chez les représentants aliphatiques de ce groupe. Ces systèmes ne peuvent donc être envisagés comme de simples juxtapositions de deux doubles liaisons ordinaires ayant conservé leurs propriétés initiales. En effet, de très nombreux faits d'ordre physique, surtout dans le domaine de l'optique, prouvent que les deux doubles liaisons *conjuguées* ne sont pas sans action l'une sur l'autre. Cette interaction peut consister, comme cela a été suggéré par Huggins (31) et d'autres auteurs, en un couplage (électromagnétique ?) des électrons de valence de la double liaison, ou bien elle peut dépendre de quelque facteur imprévu de la stabilité. Il nous paraît superflu d'entrer dans la discussion de ces conceptions théoriques. Ce qui importe, c'est le problème de la réactivité anionoïde et le fait que celle-ci peut encore dépasser celle de l'éthylène. Cela concorde avec notre point de vue, car il peut y avoir distribution de la charge positive qui apparaît au moment où l'atome de carbone terminal a cédé à son tour des

électrons à un réactif de caractère cationoïde plus prononcé. Ainsi, le système :

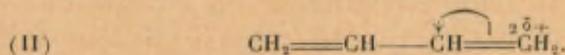
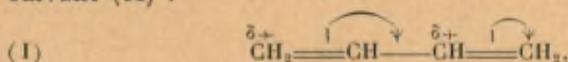


devient, par transformation électromérique :



Toutefois, cette neutralisation de la charge de C_3 peut être incomplète. La distribution de la charge positive (et des lacunes dans les couches électroniques) de C_3 et C_2 ne se produira plus quand un des centres actifs aura été attaqué par un réactif anionoïde, et suivant que cette attaque aura porté sur C_3 ou C_2 , l'addition s'achèvera en 1 : 2 ou en 1 : 4. C'est là une autre particularité importante du butadiène et des composés analogues pouvant être expliquée par la distribution de la charge positive. Il est hors de doute que c'est toujours C_2 et non pas C_3 qui joue le rôle de centre anionoïde sur lequel se porte en premier lieu l'action des réactifs. Cela découle de l'examen de toutes les réactions dans lesquelles le type de la molécule reste inchangé (l'addition aux diazoïques par exemple), et aussi, par analogie, de l'influence d'orientation qu'exercent les groupes vinyle et phényle dans les substitutions aromatiques.

Si l'on envisage le butadiène comme un dérivé de l'éthylène, on peut parler de l'influence d'orientation exercée par le groupe vinyle sur la réactivité éthénoïde de la double liaison. Cela se comprend facilement si l'on admet que le travail nécessaire pour aboutir, à partir de la molécule initiale, à la distribution de la charge suivant (I) est plus faible que celui exigé par la distribution suivant (II) :



Il est vrai qu'un groupe alkyle, tel qu'il existe dans le propylène, produit une action d'orientation analogue à celle exercée par le groupe vinyle qui est non saturé, mais pour des raisons qui appa-

raîtront dans la suite, il faut croire que les deux effets ne sont pas parallèles.

L'orientation doit donc être attribuée au fait que la production de la forme polarisée (I) exige moins d'énergie que la production de la forme (II); mais celle-ci peut apparaître dans des cas exceptionnels. Si l'on suppose que le degré de polarisation est très faible, c'est la forme (I) qui représentera probablement l'état stable du butadiène. Mais si l'on admet une polarisation considérable, on devra s'attendre à une polymérisation spontanée, en l'absence de catalyseurs, ou bien à une cyclisation aboutissant au cyclobutène qui, comme l'a montré Willstätter (32), est une substance stable. Il est encore plus probable qu'une polymérisation effective résulte de l'action d'un réactif cationoïde. Toute substitution asymétrique oriente la transformation électromérique et augmente dans la plupart des cas la polarisation permanente (on peut comparer à ce point de vue le toluène avec les autres composés aromatiques). Les systèmes aromatiques polyénoïdes, qui entrent dans la même catégorie que les systèmes aliphatiques, seront étudiés brièvement dans une autre partie de ce Rapport.

2. *Systèmes hétéroénoïdes. Type* —O—C=C. — Ces systèmes, désignés précédemment sous le nom de *croténoïdes*, car un de leurs représentants les plus simples est le β -aminocrotonate d'éthyle, peuvent être envisagés comme formés par la combinaison d'un groupe éthénoïde ou d'un système polyénoïde avec des atomes étrangers (*heteroatoms*) tels que l'oxygène, l'azote, le soufre, etc., fonctionnant avec leur valence la plus faible et liés à la molécule par une liaison simple. Les systèmes tels que $\text{C=C.NR}_3 \text{ } \{ \text{X}$ et C=C=O sont donc exclus de ce groupe.

Les propriétés anionoïdes très prononcées de ces atomes étrangers peuvent se manifester dans une certaine mesure par l'augmentation de leur covalence par rapport à l'atome de carbone voisin, et l'on peut admettre que dans tous les cas l'état moyen des molécules est celui représenté par une expression du genre

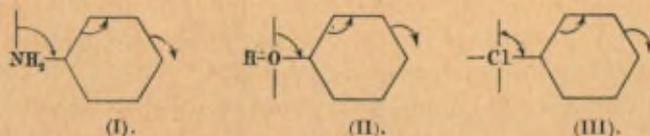


L'idée que les molécules contenant des groupes hétéroénoïdes

présentent un faible caractère dipolaire est suggérée tout d'abord par l'étude comparative des propriétés physiques, des points d'ébullition par exemple :

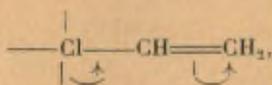
<i>Cyclohexane</i>	80,5-81"
<i>Benzène</i>	80,7
<i>Cyclohexanol</i>	160
<i>Phénol</i>	181
<i>Cyclohexylamine</i>	135 environ
<i>Aniline</i>	184
<i>Cyclochlorohexane</i>	125,5
<i>Chlorobenzène</i>	132
<i>Méthylcyclohexane</i>	102-104
<i>Toluène</i>	110

L'élévation des points d'ébullition que l'on constate en passant de la série du *cyclohexane* à celle du *benzène* est en harmonie avec la théorie ($N > O > Cl$). On peut se baser, d'autre part, sur les propriétés chimiques telles que la force des fonctions basiques et acides. L'aniline, par exemple, est une base plus faible que la *cyclohexylamine*, et les phénols ont des propriétés acides plus marquées que le *cyclohexanol*. Dans le cas représenté par la formule (I), les électrons non partagés sont employés en partie à augmenter la covalence par rapport à l'atome de carbone voisin, et la molécule ne se prête pas aisément à la formation d'un sel. Dans le cas (II), il est clair que les électrons repoussés par le groupe OH doivent rendre plus effective la répulsion exercée sur le proton par le noyau d'oxygène :



Ce processus apparaît comme indépendant de toute polarisation pouvant être induite sur l'anneau au cours des réactions, et la molécule semble devoir présenter un caractère normal de tension. Bien d'autres particularités chimiques présentées par des produits de substitution des composés non saturés peuvent être invoquées, entre autres la résistance à l'hydrolyse du chlorure de vinyle, du bromostyrol et du chlorobenzène. Il est évident que la sépara-

tion de l'atome de chlore sous forme d'ion négatif doit être précédée de la transformation inverse de celle indiquée par la formule (III) :



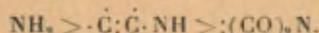
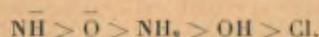
ou bien l'atome de carbone lié au chlore doit être soumis à une attaque par un réactif anionoïde.

Bien qu'on admette la polarisation de la molécule normale, il ne faut pas oublier que le degré de polarisation est inconnu. Il varie certainement d'un cas à l'autre, de sorte qu'il faut tenir compte de toute une série de valeurs possibles. L'ordre suivant lequel augmente l'efficacité d'action des atomes étrangers (le plus efficace est celui dont le degré de polarisation est le plus grand) est évidemment déterminé par la « force » de l'atome en tant que réactif anionoïde, plutôt que par l'efficacité des ions R^- ou des complexes anionoïdes RH . Comme il a déjà été indiqué, celle-ci varie en raison inverse du nombre d'électrons non partagés. Mais cela ne constitue qu'un aspect du problème : il y a d'autres facteurs, notamment la valeur de la charge nucléaire et la distance qui sépare les centres de l'atome étranger et de l'atome de carbone auquel il est relié. L'expérience montre, par exemple, que l'iode est plus efficace que le chlore et le soufre plus efficace que l'oxygène.

La force des bases RH , et plus généralement l'affinité pour le proton de RH ou R^- , constitue un guide pratique dans ce domaine. Ainsi, si nous rangeons une série de bases : RH , R_1H , R_2H , etc. dans l'ordre de basicité décroissante, nous pouvons être certains que les systèmes $R.C:C$, $R_1.C:C$, $R_2.C:C$, etc. (ou $R.C:C.C:C$, etc.) formeront une série dans laquelle la polarisation ainsi que la réactivité anionoïde des atomes de carbone iront en diminuant d'un terme au suivant.

Il est évident, d'autre part, que l'on trouvera à l'une des extrémités de la série des groupes chargés négativement (comme dans l'ion phénolique), tandis qu'à l'autre extrémité on constatera un affaiblissement de l'activité de l'atome étranger, si celui-ci fait partie d'un autre système électromère conjugué, par exemple d'un autre système hétéroénoïde tel que la diphenylamine, ou d'un système neutralisé (voir plus loin).

L'ordre d'efficacité sera donc le suivant (34) :



Ces séries peuvent être considérablement étendues en tenant compte des effets de substitution par les groupes alkyles, qui augmentent l'efficacité du groupement par l'intermédiaire de l'atome étranger ($\text{CH}_3 \rightarrow \text{N}$). On peut aussi envisager d'autres substituants, qui diminuent généralement l'efficacité de l'atome étranger. Ces conclusions sont justifiées par de nombreux faits d'expérience bien établis; on en trouvera des preuves très concluantes dans les travaux relatifs aux substitutions dans la série aromatique.

3. *Systèmes catioénoïdes. Type C=C—C=O.* — On utilisait précédemment le terme « crotonoïde » pour désigner des systèmes analogues à celui contenu dans l'aldéhyde crotonique, mais nous préférons une désignation ayant une signification au point de vue structural.

Bien que les hydrocarbures non saturés soient nettement anionoïdes, l'union avec des groupes non saturés cationoïdes, tels que $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}\equiv\text{N}$, NO_2 , etc., peut leur imposer un caractère cationoïde. Si nous prenons comme exemple le groupe carbonyle, il semble que l'oxygène simplement lié tende à augmenter sa covalence par rapport à l'atome de carbone non saturé, tandis que l'oxygène doublement lié tend au contraire à la diminuer. Exactement comme dans le premier cas, le processus ne modifie pas la configuration électronique de l'oxygène, mais il change le mode de partage des électrons et produit une charge positive (type oxonium). Le nombre d'électrons reste ici inchangé, mais le mode de partage a varié, et l'oxygène acquiert une charge négative (reste acide). La transformation électromérique est représentée par les symboles :



Nous faisons ici appel aux mêmes principes fondamentaux que

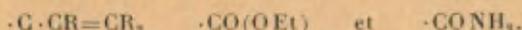
dans les cas des systèmes étudiés précédemment. La tendance à la polarisation permanente, résultant du déplacement électromérique, doit être ici peu accentuée, car contrairement à ce qui a lieu pour les systèmes hétéroénoïdes, la polarisation exige à présent la fragmentation d'un ou de plusieurs octets associés aux atomes de carbone. Il est toutefois certain qu'en solution les électrons non partagés des molécules de la substance dissoute peuvent fournir l'apport nécessaire, en formant des complexes d'addition peu stables. Et en fait, les substances catioénoïdes se comportent comme s'il y avait réunion réelle des groupes non saturés.

La réactivité anionoïde de la double liaison est rarement annulée, mais elle est toujours plus ou moins affaiblie, de même que la réactivité cationoïde du groupe carbonyle. On retrouve dans ces systèmes, quoique dans une plus faible mesure, le même genre de neutralisation que celui dont il sera question plus loin, au paragraphe 4, et cela implique une interaction entre les groupes.

Il est impossible dans ces cas d'appliquer les résultats observés en invoquant l'interaction éventuelle des groupes au cours de la transformation chimique, bien qu'on puisse proposer d'autres interprétations, ne faisant pas intervenir la polarisation conjuguée. Ainsi, le fait que $R_2C=CR(CO)R$ réagit moins facilement avec le brome que $R_2C=CRH$ pourrait être attribué à l'effet d'induction de l'oxygène (+ I), mais cette interprétation n'est guère satisfaisante.

Nous étudierons dans la suite un grand nombre de réactions des systèmes catioénoïdes, mais il est intéressant de noter dès à présent que les réactifs tels que les cyanures, les bisulfites, les réactifs de Grignard, l'acétoacétate d'éthyle sodé, l'ammoniac, les amines primaires et les hydrocarbures non saturés, qui attaquent les groupes carbonyles, attaquent aussi le carbone non saturé de ces complexes. Le groupe carbonyle fixé transmet donc au carbone non saturé, outre un effet d'orientation, aussi sa propre réactivité particulière, qui ne se manifeste jamais sous cette forme dans le cas du carbone non saturé agissant par lui-même. On peut se rendre compte de l'efficacité d'action des divers groupes cationoïdes $X(C : O, C : N, NO, \text{etc.})$ faisant partie de ces systèmes

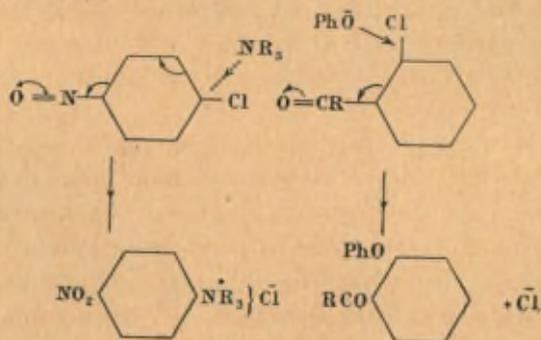
en étendant l'étude expérimentale aux composés $H.X$ ou $CH_3.X$, ou en se basant sur des considérations analogues à celles développées à propos des systèmes hétéroénoïdes. Ainsi, par exemple, $C=O$ doit être plus actif que $C=NR$, car la charge négative dans $C=\overset{\curvearrowright}{O}$ se rattache à une configuration électronique plus voisine de celle des gaz rares que dans $C=\overset{\curvearrowright}{NR}$ (et même que dans $C\equiv\overset{\curvearrowright}{N}$). D'une façon analogue, on peut déduire l'effet (*bypassing effect*) d'un groupe relié à $C=O$ si l'on connaît sa force anio-noïde. Un tel effet se produit dans



En gros, la théorie et l'expérience conduisent à ranger les divers groupes en séries telles que la suivante :



Il y a lieu de mentionner ici un cas particulier important, notamment l'échange d'anions se produisant dans les systèmes catioénoïdes aux points où se trouve localisée la réactivité cationoïde et où une substitution a placé des anions virtuels (*potential anions*).



Le type de transformation aisée qui caractérise l'hydrolyse des chlorures d'acides ou celle des esters carboxyliques est en réalité comparable aux transformations du même genre qui se produisent quand un anion virtuel est séparé d'un groupe cationoïde par un ou plusieurs groupes $C : C$. Les exemples les mieux

étudiés, que l'on trouve dans les séries aromatiques, comprennent des réactions telles que l'hydrolyse du *p*-nitroanisole ou de la nitrosodiméthylaniline, l'addition du 2:4-dinitrochlorobenzène aux bases tertiaires et d'autres faits résultant de la possibilité de remplacer l'atome de chlore.

L'orientation de la réaction est déterminée par le système cationoïde, comme il est indiqué dans la figure de la page 445.

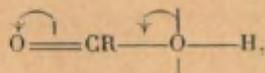
Il est évident que l'anion déplacé emporte avec lui les électrons primitivement reliés par covalence au noyau. Nous aurons encore à revenir dans la suite sur le mécanisme intime de ce type de réactions.

Il est bien entendu que tous les systèmes dont nous nous occupons peuvent contenir plus d'un groupement C=C.

4. *Systèmes neutralisés. Type N—C=O.* — Si un donneur d'électrons s'unit à un accepteur, il est naturel de supposer qu'il y aura déplacement d'électrons allant du premier au deuxième, et que, par suite, les propriétés anionoïdes et cationoïdes des atomes et groupements atomiques intéressés seront entièrement ou partiellement neutralisées.

La caractéristique principale de tels systèmes est donc la diminution de la réactivité. Le déplacement permanent sera aussi plus grand dans ces cas que ceux dont nous nous sommes occupé précédemment, et les substances en question auront un caractère dipolaire nettement prononcé, des points d'ébullition relativement élevés et présenteront une tendance à former des complexes moléculaires associés.

Si l'on range les composants anionoïdes et cationoïdes suivant leur aptitude à prendre part à la formation de systèmes neutralisés, on peut leur appliquer les considérations développées aux paragraphes 2 et 3. Le carboxyle et les groupements qui en dérivent constituent des exemples familiers simples de ces systèmes, et il suffit de considérer la transformation électromérique qu'ils subissent :



pour avoir une explication des propriétés particulières des acides

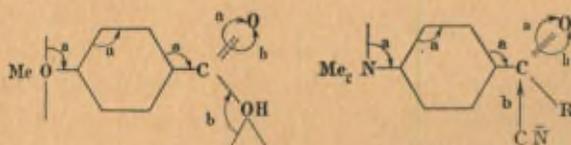
organiques. Cela met en évidence, conformément aux prévisions, les valeurs élevées des points d'ébullition et la tendance à l'association moléculaire. On constate, d'autre part, que la réactivité du carbonyle est diminuée et que l'action principale dont il est encore capable est celle de faciliter l'échange d'anions (OR, NH₂, Cl, etc.) dont il a été question au paragraphe 3. Enfin, le groupe hydroxyle a acquis un caractère acide bien marqué. Tous ces faits étaient à prévoir — il suffit de se reporter à l'explication que nous avons donnée plus haut de l'acidité des phénols. Si nous

passons maintenant aux amides, $\overset{\curvearrowright}{\text{O}}=\overset{\curvearrowright}{\text{C}}\text{R}-\overset{\curvearrowright}{\text{N}}\text{H}_2$, nous constatons un autre effet, qui lui aussi est d'accord avec notre théorie et qui consiste dans la forte diminution de la force des amides en tant que bases lorsqu'on les compare aux amines dont elles dérivent. C'est là une extension des considérations développées plus haut, lors de la comparaison de l'aniline et de la cyclohexylamine. Dans ce dernier cas, l'effet était relativement faible, tandis que dans le cas des amides l'activité des électrons non partagés à l'état normal de l'atome d'azote résulte de l'augmentation considérable de sa covalence par rapport à l'atome de carbone du groupe carbonyle.

Ouvrons ici une parenthèse pour remarquer que l'augmentation de l'acidité d'un groupe XH, telle qu'elle résulterait de la comparaison avec un « standard » convenablement choisi, peut toujours être mise en relation avec la diminution de la basicité de X (le même élément ou un élément différent). Citons comme exemples les phénols et l'aniline, les acides carboxyliques et les amides, les pyrrols qui peuvent être envisagés soit comme des acides, soit comme des bases, l'acétylène et les nitriles. Dans chaque cas, on trouve l'indication d'un retrait d'électrons dans la direction de la chaîne, et cela apparaît sous un aspect particulièrement intéressant en présence d'une liaison triple. On peut admettre que les six électrons de valence sont astreints à occuper un espace limité entre les noyaux, et si l'angle du tétraèdre normal des valences se trouve de ce fait diminué, cela équivaut à un retrait d'électrons de l'extérieur de la molécule, d'où une augmentation du champ positif agissant dans l'acétylène sur le proton. De même, dans les nitriles, les électrons non partagés seront retenus

fortement par le noyau dénudé de l'atome d'azote qui crée dans cette direction un champ intense, et ces électrons ne chercheront plus à s'attacher à un noyau extérieur. Cette conception stéréochimique pourrait sans doute servir à expliquer également la basicité relativement faible des substances contenant les groupes —N=C et —N=N— . D'autres phénomènes tout différents peuvent encore être interprétés d'une façon à peu près semblable. Si deux atomes analogues ou deux groupes sont reliés au même atome de carbone, et si la nature du groupement est telle qu'il y ait formation d'un doublet électrique, par exemple $\text{C}\leftarrow\text{CH}_3$ ou $\text{C}\rightarrow\text{Cl}$, l'action répulsive mutuelle des doublets ainsi disposés rend compte du fait que ces groupements géminés prennent plus que leur part de l'espace disponible.

Revenons aux systèmes neutralisés. Il est évident que le degré de neutralisation augmente dans l'ordre CO—N>CO—O>CO—Cl , et que la facilité avec laquelle les chlorures d'acides sont attaqués par de nombreux réactifs indique que la réactivité du groupe carbonyle n'est pas très diminuée dans ces substances.



Les centres anionoïdes et cationoïdes peuvent être séparés par des groupes non saturés. La structure des composés de ce genre peut être envisagée comme résultant de la combinaison d'un système hétéroénoïde avec un système catioénoïde. La réactivité anionoïde aussi bien que cationoïde des atomes de carbone non saturé se trouve alors diminuée. On peut ainsi expliquer dans un grand nombre de cas la faible activation de la double liaison dans les dérivés des cétones non saturées, par exemple dans la dianisylidèneacétone. Tout chimiste-organicien trouvera facilement d'autres exemples du même genre. Les plus intéressants de ces exemples sont ceux relatifs à la neutralisation bilatérale d'un groupement. Pour ne citer que deux cas typiques, remarquons que la force de l'acide anisique est plus faible que celle que feraient

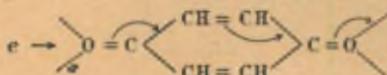
prévoir ses analogues les plus proches, et que les *p*-diméthylamino-phényle-, alkyle- ou aryle-cétones (cétones de Michler) contiennent des groupes carbonyles peu actifs (35). Les formules de la page 448 montrent le mode de fonctionnement des systèmes neutralisés.

Les processus indiqués par *a* induisent jusqu'à un certain point ceux marqués *b*.

5. L'union directe de deux atomes ou de deux groupes anionoides ou cationoides, ou l'union par l'intermédiaire de groupements non saturés, donne naissance à des systèmes de *peroxydes* ou de *quinoïdes* comprenant les hydrazines et les α -dicétones. La théorie de ces composés peut être développée sur les mêmes bases que précédemment, en les considérant comme formés de parties distinctes appartenant à des types ordinaires, ou bien en admettant qu'il s'agit de systèmes électromères d'un type spécial. Les deux méthodes se sont montrées justifiées par certains faits, le choix dépendant de la nature des réactions envisagées. L'acétylation de Thiele et la plupart des réactions d'addition nucléaire quinoïde se laissent mieux interpréter en considérant le système partiel $\text{CO}-\text{C}=\text{C}$ et en tenant compte de la transformation ultérieure en composé aromatique vrai. D'autre part, les réactions remarquables étudiées récemment par Diels (36) montrent que les quinones (et l'anhydride maléique) se comportent comme des systèmes cationoides. Ces processus d'addition sont probablement amorcés par un centre cationoïde de la quinone, attaqué par un atome de carbone anionoïde appartenant à l'hydrocarbure polyénoïde. Le mécanisme détaillé de cette transformation sera indiqué plus loin comme exemple de notre théorie des oscillations.

Le point de vue suivant lequel les quinones représentent un nouveau type de systèmes électromères est basé sur les propriétés des α -dicétones, notamment sur leur grande réactivité et leur couleur jaune, et surtout sur des considérations relatives au mécanisme de réduction de nombreux types de quinones. Il est difficile d'admettre, par exemple, que dans la réduction cathodique de l'antraquinone, les électrons amenés par le courant soient

captés par un autre atome que l'oxygène. L'interprétation proposée du mécanisme de la capture d'un électron est symbolisée par la formule :



Le deuxième électron peut s'ajouter en même temps ou ultérieurement à l'autre extrémité. On verra que ce mécanisme met à contribution tout le complexe quinoïde.

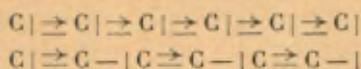
6. Les transformations électromériques dans les systèmes dissociables ou celles qui accompagnent les transpositions moléculaires appartiennent aux types déjà signalés. Cette question est beaucoup plus du domaine du mécanisme des réactions que de celui des changements électromériques de la valence. Remarquons à ce sujet que nous n'approuvons pas le terme « tautomérique » que l'on emploie pour désigner les déplacements d'électrons dans les complexes conjugués, déplacements que nous avons été les premiers à admettre avec Lapworth (37) et dont tient compte la théorie que nous proposons.

Cette désignation introduit une confusion au point de vue historique, car elle suggère l'idée que la théorie a eu pour origine l'étude du tautomerisme, alors qu'en réalité elle était déjà complètement élaborée lorsqu'elle fut appliquée à ces problèmes, et elle s'est immédiatement révélée capable d'englober dans ce domaine des observations qui paraissaient jusqu'alors sans liens apparents. Ici également l'effet électromérique ou tautomérique des groupes ou atomes anionoides serait $-E$ (ou $-T$), tandis que celui des groupes cationoides qui induisent la charge positive serait $+E$.

On ne voit pas bien l'avantage d'utiliser cette décevante notation algébrique. On arrive à une représentation plus exacte des faits en considérant les systèmes électromères et en tenant compte dans chaque cas de leur mode d'action, en relation avec les effets d'induction.

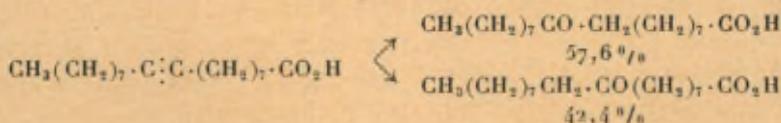
EFFET DIRECT OU EFFET DU CHAMP ÉLECTRIQUE.

L'effet d'induction doit être rapidement dissipé dans une chaîne d'atomes de carbone saturés, moins rapidement dans une chaîne formée par les groupes non saturés C=C. Sans rien préjuger des transformations électromériques, on peut assimiler la première de ces chaînes à un ensemble de nombreux condensateurs de faible capacité réunis en série, et la deuxième chaîne à une série de condensateurs réunis de la même façon, mais deux fois moins nombreux et de capacité beaucoup plus grande :



La capacité totale sera notablement plus grande dans ce dernier cas. On peut en conclure, semble-t-il, que l'effet d'induction peut être transmis à travers trois ou quatre doubles liaisons, tout en conservant une certaine valeur. Et en effet, la chimie du diphenyle conduit à adopter ce point de vue. D'autre part, il est difficile d'admettre qu'une chaîne non saturée de plus de deux ou trois atomes de carbone puisse transmettre un déplacement induit effectif.

On a toutefois observé des effets à grande distance, par exemple dans l'hydratation de l'acide stéariolique (38) :



La structure dissymétrique de l'acide stéariolique résulte des groupes terminaux méthyle et carboxyle, et le mode d'hydratation du groupe acétylénique peut être interprété par des considérations analogues à celles qui seront développées plus loin, à propos des expériences de Lucas et de ses collaborateurs sur les réactions d'addition des hydrocarbures simples non saturés. S'il est vrai, comme nous le croyons, que l'effet ne peut être transmis le long de la chaîne, il doit y avoir un effet direct du champ

émanant du groupe carboxyle et agissant à travers l'espace qui sépare les points intéressés. Cette idée a été avancée en premier lieu par Lewis, dans l'interprétation des constantes de dissociation des acides fumarique et maléique, et elle a été appliquée depuis à différents problèmes par divers auteurs.

La direction de l'effet peut être indiquée par les symboles $+F$ et $-F$, le premier désignant, bien entendu, le champ émanant d'un pôle positif. Pour préciser les idées, citons un exemple dû à Bennett (39). Cet auteur a trouvé que le groupe hydroxyle du sulfure de phényle et δ -hydroxybutyle est doué d'une réactivité bien plus grande vis-à-vis de l'acide bromhydrique que les composés dans lesquels l'hydroxyle est en position γ ou ε , notamment les sulfures de phényle et γ -hydroxypropyle et de phényle et ε -hydroxyamyle. Cela est à attribuer à l'effet polaire direct de l'atome de soufre sur l'hydroxyle, les deux pouvant être très proches dans certaines formes des dérivés δ -hydroxylés.

Une nouvelle conception, due à Bennett, est celle de l'effet polaire direct renversé. Si, par exemple, l'effet de la substitution d'un méthyle est représenté par le doublet, $\overset{\delta+\delta-}{\text{CH}_3} \rightarrow \text{C} \rightarrow$, les effets d'induction et du champ seront négatifs ($-I$ et $-F$) dans la direction habituelle indiquée par les flèches.

Cela implique un champ positif ($+F$) dans la direction opposée, et il en résulte qu'un effet inverse peut apparaître dans un système non saturé si l'effet direct renversé est suffisamment puissant.

Les considérations stéréochimiques conduisent souvent à admettre la proximité d'un groupe inversé, méthyle ou autre, et cette intéressante contribution à la théorie permet d'interpréter certaines anomalies apparentes (celles présentées par les constantes de dissociation des acides gras par exemple).

Il n'est généralement pas nécessaire ni même désirable de séparer les effets d'induction et du champ, qui normalement sont dirigés dans le même sens. L'effet combiné peut être appelé effet polaire général, car il se répartit graduellement le long d'une chaîne d'atomes, de sorte qu'on ne peut distinguer, comme dans les effets électromériques, entre les différents points de la molécule.

EMPLOI DES TERMES « ÉLECTROPOSITIF » ET « ÉLECTRONÉGATIF »,
EN RELATION AVEC LES SUBSTITUANTS DANS LES MOLÉCULES
ORGANIQUES.

Il règne une certaine confusion dans l'emploi des termes « électropositif » et « électronégatif », due au fait que l'on représente les doubles décompositions par des schémas tels que le suivant :



Un groupe tel que NO_2 était d'abord désigné comme « négatif », mais le fait que l'atome d'azote s'est montré être le siège d'une réactivité cationoïde a conduit certains auteurs à considérer tout le groupement comme positif. Il vaut mieux sans doute revenir aux cas les plus simples si l'on veut mettre plus de clarté dans ces définitions. Ainsi, on admettra facilement que nous appelions l'hydrogène électropositif par rapport au chlore, car l'hydrogène a une plus grande affinité pour la charge positive. En d'autres mots, les termes en question se rapportent à la polarité que les atomes tendent à acquérir, non pas à celle qu'ils ont déjà acquise. Ainsi, le proton est électronégatif et l'ion chlore électropositif.

La division des substances en électropositives et électronégatives est basée sur la comparaison avec l'hydrogène, considéré tout à fait arbitrairement comme base du système, et nous adoptons la convention que R dans R—X est électropositif ou électronégatif suivant que X reçoit ou perd des électrons quand H—X se transforme en R—X, ce qui peut résulter d'un effet d'induction ou d'un effet électromérique.

D'après cette convention, les groupes alkyles sont toujours électropositifs, tandis que les groupes nitré, carbonyle, carboxéthyle, cyané, etc. sont toujours électronégatifs. Mais il est évident que ces désignations ne peuvent être appliquées à des atomes ou groupes qui produisent des effets d'induction et électromérique opposés, à moins d'avoir des données relatives à l'ordre de grandeur de ces effets ou, au pis aller, une indication permettant de juger lequel des deux est prépondérant.

Parmi ces groupements virtuellement amphotères (40), nous trouvons des systèmes non saturés, tels que les groupes vinyle et phényle, ainsi que tous les éléments et groupes possédant des électrons non partagés aux points de jonction du substituant R avec le résidu X.

Dans le cas des systèmes non saturés, l'effet statique est presque toujours celui émanant d'un groupe électropositif, mais qui serait électronégatif par rapport au système correspondant saturé. La souplesse de ces groupes et leur faculté de coopérer à des déplacements électromériques font qu'il est difficile de donner une caractéristique générale de leur façon d'agir. Mais la connaissance de la constitution de la molécule peut conduire dans la plupart des cas à des prévisions d'ordre qualitatif. Les atomes étrangers (N, O, Cl, etc.) et les groupements qui se terminent par ces atomes exercent généralement un effet d'induction positif et sont électronégatifs, mais cela ne peut être affirmé avec certitude qu'en absence de transformations électromériques. Si le substituant est placé de façon à faire partie d'un système hétéroénoïde ou neutralisé, l'effet d'induction sera opposé à l'effet électromérique, de sorte que l'effet global exercé par le substituant rattaché à un groupe non saturé sera diminué ou même inversé. Dans des cas extrêmes, on peut faire des prévisions avec quelques chances de succès, mais les cas intermédiaires sont plus difficiles à interpréter. Ainsi, même le groupe NH_2 (pas NR_2 , pour lequel l'effet d'induction du groupe R n'est pas exclu) est certainement électronégatif dans $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, l'extrémité négative du dipôle se trouvant à gauche dans cette formule. Dans $\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$, au contraire (et encore plus dans $\text{NH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{OR}$, etc.), l'action du groupe phényle (comme il a été expliqué plus haut) est probablement suffisante pour renverser la polarité, de sorte que l'extrémité négative du dipôle sera ici à droite de la formule. Le chlore, à l'autre bout de la série des atomes étrangers, est toujours électronégatif, mais à un degré plus faible lorsqu'il est relié à un groupe non saturé, surtout si celui-ci est de l'espèce cationoïde, c'est-à-dire captant les électrons.

Nous croyons que ces considérations doivent conduire à abandonner certaines méthodes dont on s'est servi pour déterminer la part qui revient aux différents groupes dans les moments des

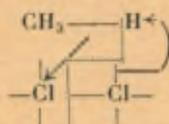
dipôles moléculaires. Le paranitroanisole, par exemple, contient un système neutralisé, de sorte que le moment du dipôle est naturellement plus grand que celui calculé en se basant sur les valeurs connues des moments individuels des groupes nitro et méthoxyle. Dans des recherches de ce genre, il serait préférable de laisser de côté les systèmes électromères si l'on veut obtenir des valeurs « normales » (*standard values*) pouvant servir de termes de comparaison dans l'estimation de l'amplitude des anomalies.

Jusqu'à présent, les déterminations des moments dipolaires ont donné des résultats conformes aux prévisions théoriques d'ordre qualitatif, basées sur la réactivité. Mais il est naturel de se laisser guider désormais par la méthode expérimentale, dont on peut attendre beaucoup de renseignements que la théorie n'aurait pu faire prévoir. Toutefois, les méthodes actuelles servant à la mesure des moments de dipôles ne semblent pas encore assez sensibles pour déceler tous les effets indiqués par les variations de la réactivité.

Mécanisme de quelques réactions typiques.

A. SUBSTITUTIONS DANS LES HYDROCARBURES SATURÉS. — ($\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$). — Le fait que les halogènes n'attaquent pas la liaison C—C conduit à admettre que la condition essentielle de la transformation est la dissociation du groupe méthyle avec séparation du proton. Cette idée peut être développée de deux façons différentes :

a. Le méthane serait transformé par dissociation partielle en une forme active : $\overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_3-\overset{\delta-}{\text{H}}$. Le chlore profiterait de cette activation du méthane pour former un complexe CH_4Cl_2 lequel, par un regroupement électronique approprié, conduirait au chlorure de méthyle et à l'acide chlorhydrique :



b. La molécule de chlore tendrait à s'emparer des électrons

de la liaison $\text{CH}_3\text{—H}$, et cela réussirait grâce à la possibilité de la séparation simultanée du proton. Le schéma représentant la phase finale du processus *a* est applicable également au cas présent. Les deux hypothèses conduisent donc, en définitive, au même résultat, mais il est certain qu'une étude cinétique détaillée de la réaction, dans différentes conditions et en présence de différents catalyseurs, justifierait la préférence que beaucoup de chimistes accordent à l'hypothèse *a*.

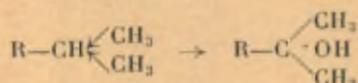
Il existe très peu de données précises pouvant servir à l'étude de l'orientation des substitutions dans les composés saturés, et il faut avouer que le peu que l'on sait n'est pas toujours facile à comprendre. Comment expliquer, par exemple, que la chloruration de CH_3CHCl_2 conduit principalement à CH_3CCl_3 (41), tandis que celle de $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OEt})_2$ donne presque exclusivement $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OEt})_2$ (42), surtout si l'on se rappelle que l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle et l'éther éthylique conduit à des résultats sensiblement analogues ?

Le réactif agissant dans ces substitutions est cationoïde, de sorte que la transformation doit se faire de préférence aux points où les électrons sont les plus faciles à utiliser. La substitution devrait donc se produire aux endroits les plus éloignés des groupes électro-négatifs, et la facilité de réaction devrait diminuer par l'introduction de ces groupes, augmenter au contraire par l'introduction des groupes électropositifs.

Ces conclusions doivent pourtant subir un amendement, pour tenir compte du fait qu'un groupe électro-négatif favorise la dissociation (la séparation d'un proton), ce qui a lieu par un effet d'induction ou grâce à la nature essentiellement dissociable du système ($\text{CO.CH}_2\text{.}$, par exemple; voir plus loin). Un tautomérisme virtuel de ce genre détermine l'orientation de la substitution. Les mécanismes *a* et *b* peuvent donc être envisagés, dans ces cas particuliers de substitution, comme suggérés par l'étude de l'influence des groupes électro-négatifs. A ce point de vue, l'halogénéation habituelle en α des chlorures et bromures d'acides serait une réaction précédée d'une dissociation partielle (mais pas nécessairement d'une transformation tautomérique complète (43)), tandis que la chloruration photo-catalytique en β du chlorure de propionyle (44) s'effectue probablement suivant le

mécanisme *b* et consiste en une attaque directe de l'halogène par les électrons.

Ainsi, alors que l'effet d'orientation des groupes électronégatifs puissants, et encore plus des atomes étrangers, n'est pas sans ambiguïté, l'influence observée des groupes alkyles électropositifs cadre bien avec la théorie. On peut considérer comme un exemple de ce fait la possibilité d'oxyder directement en alcools tertiaires les hydrocarbures ramifiés :

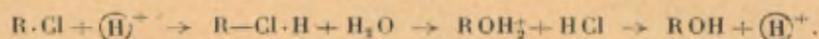


B. REMPLACEMENT DU CHLORE PAR OH :



Cette hydrolyse, prototype de tant d'autres, est influencée par divers réactifs, et ici également il ne semble pas qu'un seul et même mécanisme puisse interpréter tous les faits connus.

a. Le cas le plus simple est peut-être celui de la catalyse par les ions d'hydrogène, et nous pouvons admettre, par analogie, que son mécanisme consiste dans la formation de sels « onium » et dans l'interaction des cations dont le groupe R présente une tendance à se séparer avec une charge positive, en même temps que l'eau :



b. La catalyse par les ions hydroxyles peut être représentée sans ambiguïté par le schéma $\text{HO}\rightarrow\text{R}\rightarrow\text{Cl}$, qui indique l'entrée de l'ion hydroxyle et l'expulsion de l'ion chlore, sans spécifier lequel des deux processus s'effectue en premier lieu. Les faits liés à l'inversion de Walden sont évidemment en relation avec cette hypothèse.

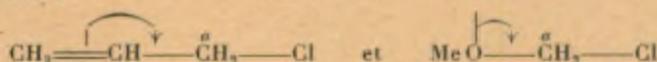
c. L'action de l'eau seule peut être analogue aux actions indiquées sous *a* et *b*, car le proton de H_2O peut justifier le premier de ces mécanismes, et les électrons non partagés de l'atome d'oxygène communiquent à l'agent actif le caractère anionique prévu par le mécanisme *b*.

Il est clair à présent que dans les cas *b* et *c*, il faut tenir compte des deux possibilités mentionnées à propos des substitutions dans les hydrocarbures saturés : la transformation peut être amorcée par la dissociation de R.Cl en $R^{\delta+} \dots Cl^{\delta-}$, ou bien elle peut dépendre de l'attaque directe de R dans R.Cl par les électrons d'un réactif anionoïde. L'effet positif d'induction du Cl dans R→Cl justifie cette alternative, mais le fait que certaines hydrolyses de ce genre peuvent être produites par l'eau seule et qu'elles *ne sont pas* catalysées par les ions hydroxyles milite d'une façon décisive en faveur de l'hypothèse de la dissociation. Un exemple net en est fourni par le diphénylechlorométhane (45).

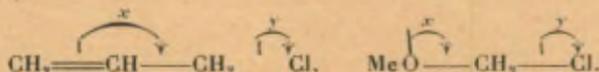
Ici également, comme dans le cas des substitutions, l'action des divers groupes dépend du mécanisme de la transformation. Si la première étape est une dissociation, les groupes électropositifs doivent faciliter la réaction et les groupes négatifs la retarder, tandis que c'est le contraire dans le cas où le mécanisme réactionnel repose sur l'attaque directe par un réactif anionoïde (46).

C'est à ce point de vue qu'il faut examiner les nombreuses données relatives à l'hydrolyse des chlorures de benzyle substitués; les anomalies apparentes résultant des variations des conditions expérimentales n'ont alors rien de surprenant (47).

L'hydrolyse relativement aisée du chlorure de benzyle peut être considérée comme un cas particulier d'un phénomène général. Ce cas présente des analogies très nettes avec l'hydrolyse d'autres substances, telles que $CH_2 : CH.CH_2Br$ et $MeO.CH_2.Cl$ (48). Les processus :

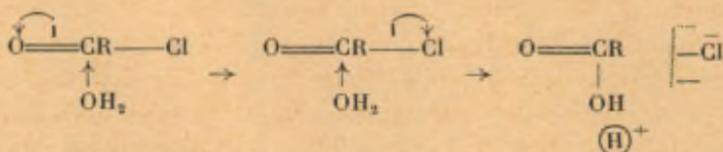


ne peuvent accroître la réactivité cationoïde de l'atome de carbone α , et il faut avoir recours à l'hypothèse de la dissociation, suivant les schémas :



A un certain moment, le processus *x* sera inversé, mais l'attaque anionoïde par les molécules d'eau se substituera au déplacement inverse de *y*. D'autre part, les systèmes tels que $O=CR-Cl$ ne

sont probablement pas strictement analogues à $O-C-Cl$, et le déplacement $\overset{\curvearrowright}{O}=\overset{\curvearrowleft}{C}-Cl$, dont l'amplitude est plus grande que dans le système neutralisé, doit amorcer l'attaque anionoïde de l'atome de carbone :



Le processus inverse du déplacement sur le carbonyle coïncide, après l'attaque par l'eau, avec l'ionisation équivalente du chlore. Le résidu est ainsi chargé positivement et rejette un proton. Toutes ces transformations peuvent former des cycles répétés, jusqu'à ce que la réaction soit totale, chaque cycle isolé ne contribuant que dans une faible mesure au résultat global.

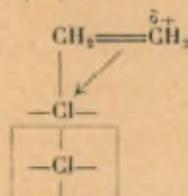
Il est naturellement impossible de discuter complètement, dans un exposé tel que celui-ci, les problèmes intéressants mais compliqués qui se présentent à propos de l'hydrolyse des esters. Nous devons nous borner dans ce qui suit à quelques exemples de mécanismes réactionnels difficiles à interpréter.

C. RÉACTIONS D'ADDITION DES HYDROCARBURES NON SATURÉS.

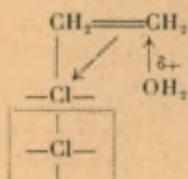
— Les hydrocarbures non saturés étant anionoïdes, les substitutions par les groupes électropositifs doivent augmenter la réactivité de la double liaison, tandis que les groupes électronégatifs doivent la diminuer au contraire. C'est ce qui a lieu, en effet, dans le cas du tétraméthyléthylène, qui est extrêmement sensible au brome, à l'ozone et à l'hydrogénation catalytique, mais qui ne peut être réduit par les réactifs anionoïdes usuels. D'autre part, la substitution par le brome, par le groupe carbéthoxyle ou par le phényle diminue la réactivité par rapport au brome et aux agents d'oxydation, mais rend la double liaison plus apte à la réduction par les réducteurs habituels (49).

Le mécanisme le plus probable de ces processus d'addition est représenté par les schémas suivants, relatifs à la formation de la

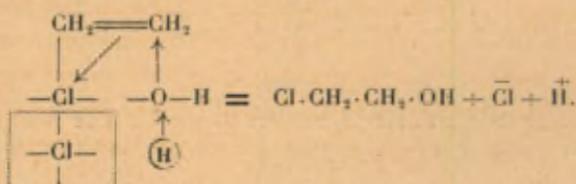
chlorhydrine éthylénique (50) :



Dans cette étape, l'ion chlore commence à se séparer de la molécule Cl_2 , qui s'attache à un atome de carbone non saturé, tandis que l'autre atome de carbone acquiert une légère charge positive :



Dans cette deuxième étape, la charge a passé sur l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau. Le processus d'addition se poursuit, et la neutralité est finalement atteinte par l'élimination d'un proton :



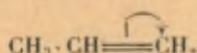
Il est évident qu'un tel mécanisme représente le passage d'un courant électrique dans un circuit, et il n'y a que peu de réactions qui échappent à une représentation de ce genre.

D'après les schémas précédents, le chlore s'attache à un atome de carbone anionoïde du groupe $\text{C}=\text{C}$. Cela est d'accord avec la façon de se comporter des doubles liaisons orientées. L'acide cinnamique, par exemple, fournit $\text{Ph} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH} \text{Cl} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ par addition des éléments de l'acide hypochloreux, et $\text{Ph} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ par addition de l'acide bromhydrique. On trouve des exemples très clairs du mode d'action des effets d'induction dans les réactions d'addition des hydrocarbures et des acides non saturés.

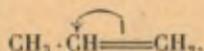
On trouve ici une explication de la loi bien connue de Markownikoff (51). Pour prendre un exemple très simple, remarquons que le fait que le propylène et l'acide bromhydrique fournissent le bromure d'*isopropyle* s'explique aisément par le processus :



On voit que la structure symétrique de l'éthylène se trouve ici modifiée simplement par la substitution d'un méthyle à la place d'un hydrogène. L'effet d'induction ($-\text{I}$) du méthyle communique ainsi à la double liaison une tendance à se prêter plus facilement à la transformation électromérique

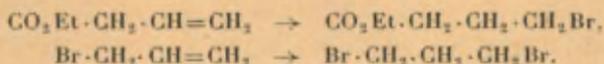


qu'à la transformation



L'atome de carbone joue donc le rôle de centre anionoïde et partage ses électrons avec le proton de l'acide. Lucas (52) a étudié plusieurs nouveaux cas de ce genre et il les a interprétés par une théorie semblable à la nôtre. Cet auteur ne fait pourtant pas de distinction entre les processus induits et électromériques, distinction qui est assez subtile dans les exemples précédents, mais qui peut devenir importante dans les cas de groupements plus complexes.

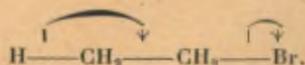
On reconnaît très nettement l'action opposée du Cl , NO_2 , CO_2Et et d'autres groupes produisant un effet inducteur positif. En voici deux exemples :



Si l'on envisage maintenant l'orientation de la réaction, le premier de ces exemples pourrait s'expliquer par le seul effet d'induction, mais la nature des groupes qui s'additionnent prouve d'une façon décisive qu'il y a formation d'un système électromère catioénoïde. Dans le cas des systèmes qui ne peuvent s'unir à un groupe cationoïde, l'effet d'induction pur et simple s'est toujours révélé incapable de provoquer l'addition d'une double liaison à l'éthyle-malonate de sodium ou aux éléments de l'acide cyanhydrique.

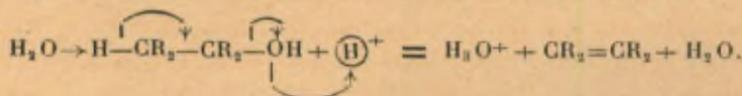
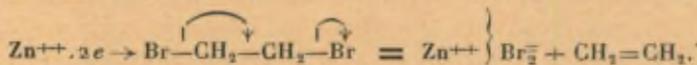
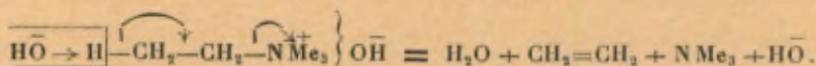
D. RÉACTIONS D'ÉLIMINATION. — 1. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2$. —

La dissociation $\text{C} \rightarrow \text{Br}$, envisagée plus haut, laisse l'atome de carbone avec un déficit électronique. Celui-ci peut être compensé par réaction directe avec une molécule anionoïde, comme dans l'hydrolyse, mais il peut également être supprimé par une transformation électromérique :



à condition que le proton puisse être recueilli par un groupe anionoïde. Cette fonction est habituellement dévolue à une base tertiaire ou à RO^- .

2. Les schémas qui suivent représentent des réactions analogues aux précédentes :

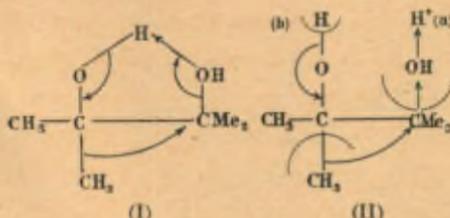


Ces mécanismes sont des conséquences presque directes de la théorie électronique. La dernière de ces équations donne un exemple de déshydratation d'un alcool par les acides dilués.

3. *Transformations pinacone-pinacolone et de Wagner-Meerwein.*

— L'auteur a étudié ces transformations à un point de vue général en 1920, en utilisant les symboles des valences partielles (53). En 1922, il a montré que celles-ci pouvaient être interprétées au point de vue de la théorie électronique (54) et que cette adaptation était possible sans ambiguïté. A cette époque, il a abouti à l'expression (I) dans le cas pinacone-pinacolone (les autres exemples sont tout à fait analogues), mais à partir de 1924 il a proposé dans plusieurs conférences une autre interprétation du mécanisme de l'élimination des éléments de l'eau, représentée par le schéma (II).

Cette modification a été suggérée par les conceptions de Lapworth concernant les réactions ioniques en général et celles des systèmes dissociables en particulier :

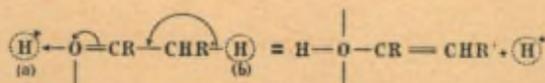


Comme dans l'hypothèse voisine des valences partielles, les transformations sont ici envisagées comme s'effectuant graduellement et simultanément, le proton (a) entrant dans la molécule pendant que s'élimine le proton (b). Le circuit électrique habituel est complété par les anions environnants auxquels les protons se trouvent associés. Il est clair que la séparation de l'eau, indiquée par le schéma (II), peut être remplacée avec les mêmes résultats par maintes autres éliminations. L'ionisation admise dans la théorie de Meerwein (55), la libération des éléments d'un acide halogéné et la décomposition de $C-NR_2 | OH$ ou de $C-N_2 | OH$ ne représentent que quelques exemples parmi bien d'autres déjà étudiés. Le mécanisme fondamental est probablement le même dans tous les cas.

Le fait commun est la nature anionoïde du groupe migrateur, et la plupart des données accumulées par Tiffeneau, Orekhoff, Ramart-Lucas et d'autres auteurs concernant la mobilité des divers groupes cadrent bien avec cette conception (56).

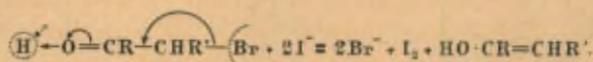
E. QUELQUES AUTRES TRANSPOSITIONS MOLÉCULAIRES. —

1. Tautomérisme céto-énolique catalysé par les acides :



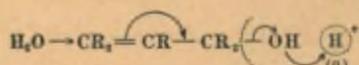
Le proton (a) entre et le proton (b) quitte la molécule. Un cas analogue est présenté par la réduction des α -bromocétone par

les iodures, en solution acide :

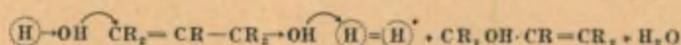


Un cation supplémentaire doit s'ajouter naturellement à chaque extrémité de cette équation.

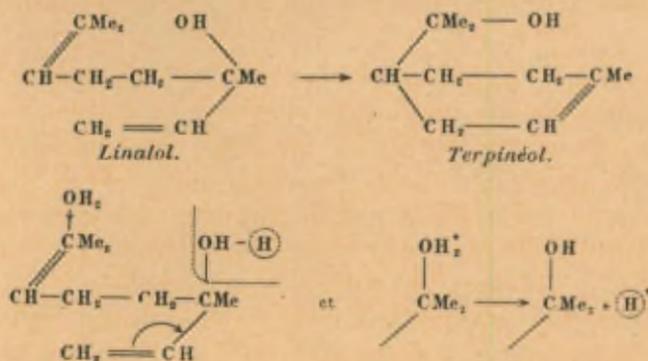
2. La transformation géraniol-linalol catalysée par les acides (57) :



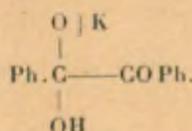
Dans cette étape, il y a captation du proton (a) et d'une molécule d'eau, suivie d'une transformation électromérique. Dans la suite, le complexe chargé positivement doit rejeter un proton (b) appartenant à la molécule d'eau fixée dans la première étape :



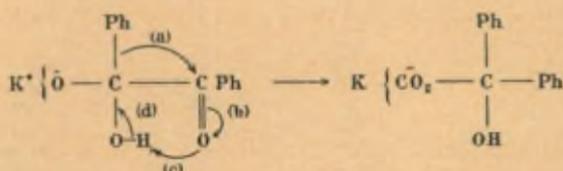
Une réaction très semblable est celle de la transformation du linalol en terpinéol, qui se poursuit sans racémisation. En utilisant la notion des valences partielles, l'auteur a montré que cet exemple pouvait servir d'argument en faveur de sa théorie des transformations graduelles (58). Il y a formation d'un nouveau centre de symétrie pendant que disparaît le centre de symétrie initial. En transcrivant en termes électroniques, on obtient les schémas :



3. *Transformation de l'acide benzyle-benzylque.* — Il a été démontré (59) que cette réaction dépend de l'addition d'une molécule d'hydroxyde alcalin (ou d'un éthyoxyle), conduisant au sel



Mais dans ce cas l'anion est incapable de retenir la charge, et il a été suggéré (60) que la transformation s'effectue de façon à ce que la charge négative passe à l'anion d'un acide vrai. Il est donc probable que le groupe phényle se transporte avec les électrons qui lui sont rattachés, comme d'habitude, vers le carbone cationoïde du groupe CO (a). C'est là en quelque sorte une réaction de Grignard intramoléculaire :

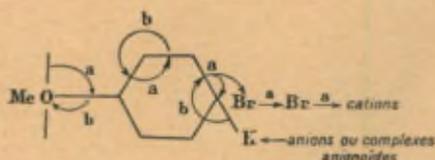


Les processus (b), (c) et (d) apparaissent alors comme des conséquences des transformations électromériques nécessaires à la conservation des octets. Le processus (c) peut être indirect, c'est-à-dire que le proton peut être détaché par les réactifs pendant qu'un autre proton arrive de l'extérieur. Ces exemples peuvent être étendus à tout le domaine des transpositions moléculaires (61).

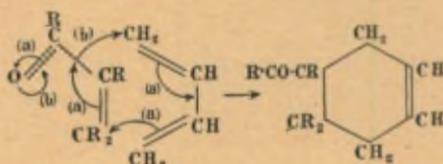
F. HYPOTHÈSE DES OSCILLATIONS (62). — La plupart des réactions peuvent être interprétées simplement au point de vue de la théorie électronique, mais il est souvent nécessaire de supposer qu'une transformation électromérique réalisée dans une première étape se produit ensuite en sens inverse dans une autre étape. Au lieu d'admettre une accumulation de charges notables, qu'il faudrait souvent associer à des atomes peu aptes à les retenir, il paraît préférable d'adopter le point de vue suivant lequel les transformations électromériques subissent des « oscillations » et

sont de faible amplitude. Il faut généralement admettre l'existence de deux circuits, comme le montrent d'une façon suffisamment claire les exemples suivants :

Bromuration de l'anisol :



Réaction de Diel :

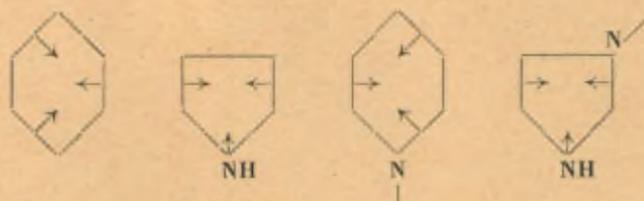


Dans les deux cas, les flèches (a) représentent un processus de substitution ou d'addition, tandis que les déplacements (b) diminuent la tension dans le système électromère, sans renverser la substitution ou l'addition effective accomplie dans l'étape précédente.

Systèmes aromatiques. — Ce groupe peut être défini comme l'ensemble des composés à structure cyclique non saturée, caractérisés par une stabilité imprévue, une tendance à conserver ce type de structure et une réactivité anionique affaiblie comparativement à celle des substances aliphatiques de constitution analogue. Dans tous les exemples bien étudiés, l'état non saturé apparaît comme lié à la présence de six électrons, et l'on en a déduit que la stabilité particulière des substances aromatiques, qui se manifeste, par exemple, dans leur formation par décomposition thermique des hydrocarbures saturés, pouvait être attribuée au « sextet aromatique » qu'elles contiennent (63).

Dans les formules qui suivent, le « sextet » du pyrrol utilise les électrons non partagés de l'atome d'azote. Le pyrrol n'est donc pas une base, et l'attraction que subissent les électrons dénude le noyau de l'azote et accroît la répulsion du proton ou,

d'une façon plus générale, augmente l'affinité de l'anion de pyrrol potassé pour sa charge. Dans les pyrrols alkylés, le caractère basique réapparaît, car l'effet d'induction des groupes alkyles est opposé à celui du « sextet aromatique » et renvoie les électrons de retour vers l'atome d'azote. Ces effets apparaissent à un degré plus faible dans les dérivés du cyclopentadiène. Ils expliquent également l'incapacité de thiophène à former des sels de sulfonium :

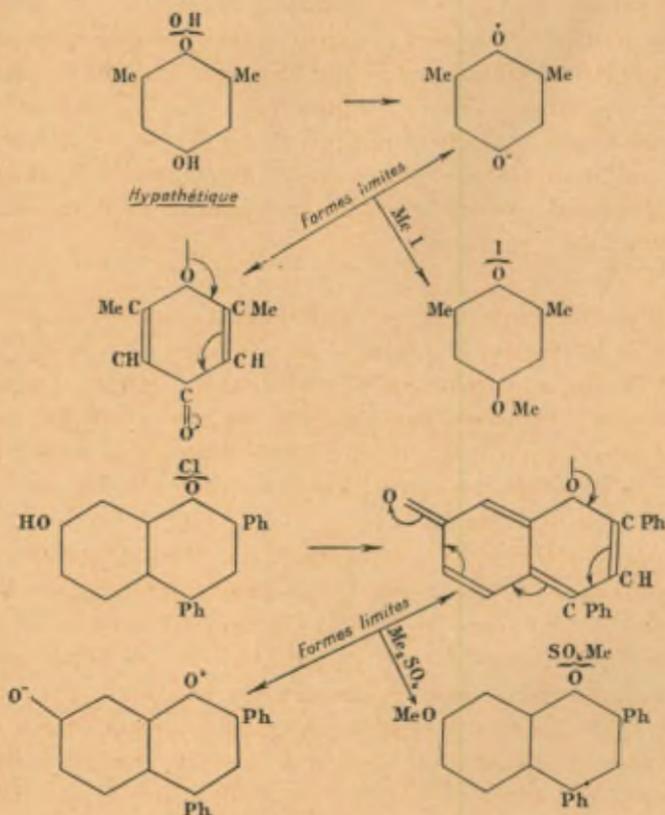


Dans la pyridine, la structure aromatique est réalisée sans faire appel aux électrons non partagés; c'est par conséquent une base, et la formation d'un sel ne supprime pas son caractère aromatique. La glyoxaline et le pyrazol possèdent tous les deux des atomes d'azote du type pyrrolique et pyridique.

Un très grand nombre de substances peuvent dériver, en fait ou en théorie, de la déshydratation de certaines bases d'ammonium quaternaire (ou d'oxonium ternaire, etc.). Leur constitution est telle qu'elles peuvent exister sous des formes dipolaires aromatiques ou sous des formes électriquement neutres non aromatiques. Ces composés peuvent être appelés « bases d'anhydronium » (64), et l'on admet aujourd'hui que dans la plupart des cas leur constitution résulte d'un compromis entre les tendances vers la stabilité aromatique et vers la neutralisation des charges. Dans les exemples qui suivent, pris dans la série des pyrones, l'action des agents d'alkylation est utilisée comme critérium de la nature dipolaire de la base (65). Les charges développées dans les dipôles ne sont pas supposées unitaires, et l'on admet que les transformations électromériques habituelles peuvent se produire au cours des réactions (voir la figure qui suit).

La notion de « sextet aromatique » n'implique aucune hypothèse particulière concernant l'arrangement des électrons dans la molécule, et elle n'est d'aucune façon incompatible avec la formule

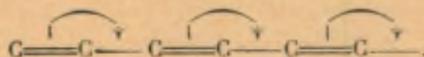
du benzène de Kékulé et les formules correspondantes des autres composés aromatiques :



Les travaux récents de Mills (66) fournissent un appui très sérieux à la formule de Kékulé, tandis que toutes les objections soulevées contre cette formule nous paraissent sans fondement.

La non-existence d'isomères peut être due à des transformations électromériques très faciles, et l'atténuation du caractère non saturé résulte probablement de la conductibilité électrique de l'anneau.

La conductibilité électrique du graphite s'explique probablement par les transformations électromériques :



Dans l'anneau benzénique, les polarisations qui pourraient favoriser la réaction sont rendues sans effet par l'écoulement de la charge vers les groupes C=C voisins.

Kuhn a observé récemment que diverses substances polyénoïdes avec groupes terminaux arylés possèdent une stabilité comparable à celle des composés aromatiques (67). Cela correspond apparemment à une analogie électrique, liée à une capacité rattachée à ces systèmes. On peut donner une interprétation analogue de la stabilisation relative du carbone trivalent dans les triarylméthyles.

RÉACTIVITÉ ANIONOÏDE DES COMPOSÉS AROMATIQUES. — Dans l'étude de la réactivité anionoïde des aromatiques, il s'agit avant tout d'établir une théorie des substitutions, car les réactifs de substitution ordinaires sont cationoïdes. Ce problème soumet l'ensemble de la théorie à une épreuve difficile, mais nous croyons pouvoir affirmer que les conceptions que nous défendons ne sortent pas affaiblies de cette épreuve.

Nous avons déjà indiqué brièvement les grandes lignes du mécanisme de ces transformations. L'hypothèse fondamentale consiste à supposer que l'orientation de la réaction est déterminée par la plus ou moins grande facilité d'utilisation des électrons appartenant aux divers atomes de carbone du noyau, la plus grande facilité correspondant à la plus grande réactivité. C. K. Ingold a publié récemment (68) une étude sur ce sujet, et il est nécessaire de remarquer — puisque cela n'a pas été fait dans cette étude — que la théorie d'Ingold est identique à celle que nous avons proposée antérieurement.

Nous ne pouvons indiquer ici que les points principaux de la théorie.

1. *Effets électriques généraux.* — Hollemann (69) a été le premier à attirer l'attention sur l'importance qu'il faut attribuer à la question de vitesse de substitution. Il a remarqué, entre autres régularités, qu'il y a diminution de la vitesse de substitution lorsque les groupements se dirigent en *méta*, tandis que les réactions sont souvent plus faciles lorsque les groupements se dirigent en *ortho* ou *para*. Ce fait est très compréhensible à la lumière de la

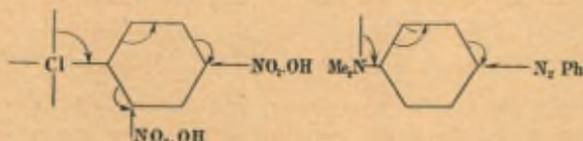
théorie électronique, et celle-ci se trouve justifiée jusque dans les détails par les données expérimentales.

Les groupes qui exercent un effet négatif d'induction ou de champ augmentent la facilité d'utilisation des électrons dans toutes les parties de la molécule, et particulièrement dans leur voisinage immédiat. Il en résulte que ces groupes (CH_3 , etc.) augmentent généralement la vitesse de substitution et aussi le rapport *ortho* : *para* (70). Les mêmes considérations restent valables dans le cas des substances polynucléaires. Ainsi, le 1-méthyl-naphtalène fournit le 4-nitro-1-méthyl-naphtalène. Inversement, les groupes qui exercent un effet d'induction positif (par exemple NO_2 , CO_2H , SO_3H , CN , etc.) diminuent invariablement la faculté d'utilisation de l'électron dans la molécule et rendent la substitution plus malaisée. On observe dans ce cas une tendance à la diminution du rapport *ortho* : *para*. Il existe des exemples bien connus de ce fait, et l'on peut citer, dans la série des systèmes polynucléaires, la nitration du 4-nitrodiphényle en 4:4'-dinitrodiphényle. Les charges des cations des sels « onium » doivent nécessairement attirer les électrons, et les substances telles que les sels de phényltriméthylammonium se rangent parmi les dérivés monosubstitués du benzène résistant le mieux à une attaque ultérieure par les réactifs cationoïdes. Les difficultés que l'on rencontre dans la nitration de la pyridine sont dues en partie à la même cause.

Comme il a été indiqué, les hétéro-atomes produisent un effet d'induction positif, ce qui réduit la vitesse de substitution. Mais s'ils sont reliés directement à l'anneau non saturé, on est en présence d'un système hétéroénoïde, et il existe alors un effet électromérique opposé à l'effet d'induction. On peut prévoir approximativement l'effet résultant en se basant sur la réactivité connue des composés benzéniques contenant ces groupements. Ainsi, la transformation en dérivé substitué est beaucoup plus facile dans le cas du chlorobenzène et beaucoup plus difficile dans le cas de l'aniline que dans celui du benzène. On peut en conclure que pour le chlore $+I > -E$, tandis que pour NH_2 on a $-E > +I$, en supposant que le chlore et NH_2 sont tous les deux rattachés au Ph. Les cas intermédiaires, en particulier celui de RO , sont plus difficiles à interpréter, car il est impossible de dégager les facteurs

de la polarisation initiale et de se rendre compte s'il est possible de disposer des électrons nécessaires. En fait, nous ne savons pas quelle est la proportion d'électrons disponibles. Il y a lieu de remarquer qu'aucune de ces complications ne se présente avec les systèmes catioénoïdes, car dans ce cas I et E ont la même polarité.

Systèmes conjugués. — On peut englober dans la classe des noyaux aromatiques les systèmes éthénoïdes ou polyénoïdes, ces derniers comprenant encore les composés renfermant des groupes non saturés dans les chaînes latérales. Nous avons déjà mentionné que de tels groupements dirigent la substitution en *ortho* et *para*. Même les systèmes hétéroénoïdes les plus faibles déterminent complètement la substitution aromatique dans XPh, et en pratique on observe exclusivement la substitution en *ortho* et en *para* :



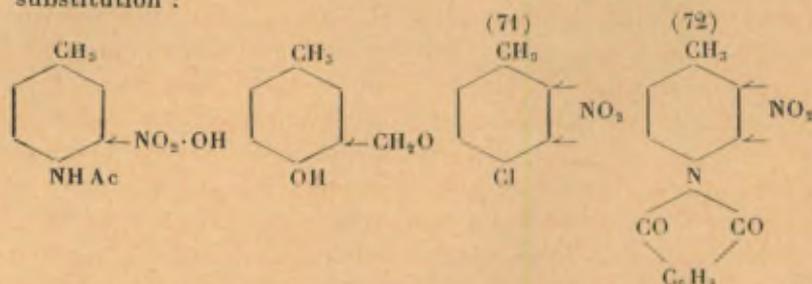
(les flèches \rightarrow indiquent en quel point se fixe le substituant).

Le rapport *ortho* : *para* est grand dans les systèmes très aptes à réagir, mais si l'atome étranger est remplacé par un autre moins efficace, soit parce que sa structure est plus voisine de celle des gaz rares, soit parce qu'il est englobé dans un système neutralisé, le rapport *ortho* : *para* diminue, et il peut même arriver que la presque totalité du produit soit un dérivé *para*. On constate également une augmentation de la proportion de l'isomère *para* lorsque les électrons de l'atome étranger sont retenus par les molécules du solvant. Un effet de ce genre peut se manifester au début de la formation d'un sel sous l'action d'un acide.

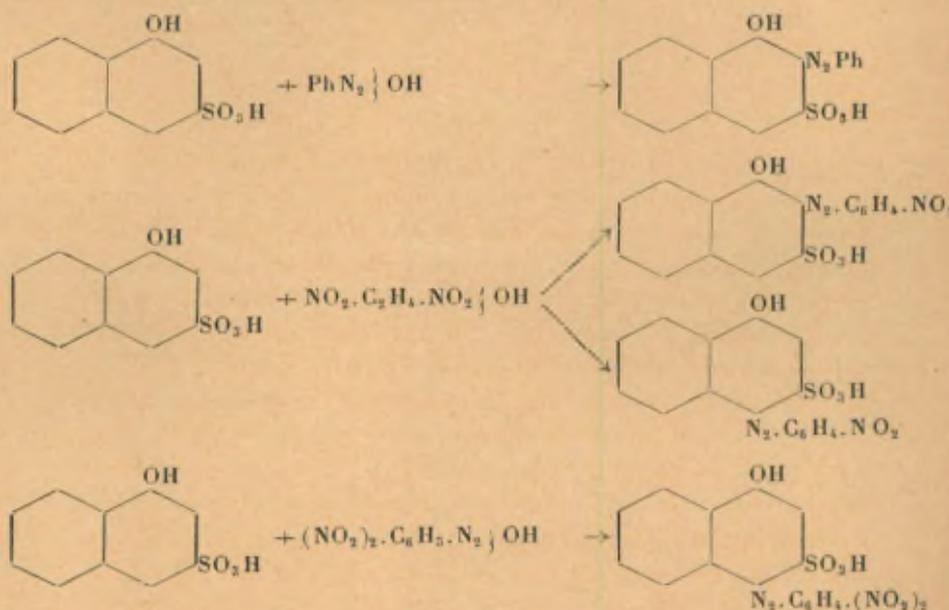
Dans ces cas, l'amplitude des oscillations dans le système hétéroénoïde est probablement diminuée.

Dans le cas des dérivés benzéniques polysubstitués, seuls les atomes étrangers les plus faibles n'arrivent pas à rivaliser avec succès avec les groupes alkyles pour déterminer l'orientation de la

substitution :



Rappelons finalement que le rapport *ortho* : *para* ne dépend pas uniquement de la substance qui subit la substitution, mais aussi de la nature du réactif. Les schémas qui suivent montrent comment les résultats obtenus (73) peuvent être interprétés par la théorie en question :

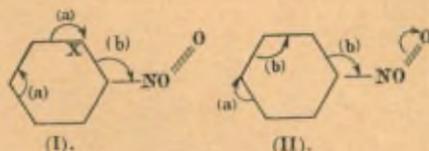


On est conduit à des schémas similaires dans les cas d'autres sels de diazonium et de l'acide 1-naphtylamine-3-sulfonique déjà mentionné.

Les cations de diazoniums les plus actifs attaquent en position

para, tandis que les moins actifs en sont incapables. Comme on admet l'indépendance de l'activité des ions, cela indique que l'activation en *para* est plus faible que celle en *ortho*. Mais si l'ion de diazonium est suffisamment actif, l'addition se fait en grande partie en *para*. La faible activation en *para* est donc plus fréquente que l'activation plus forte en *ortho*.

Les systèmes catioénoïdes résultant des substitutions par NO_2 , CO_2R , etc. ne *provoquent* pas l'attaque par les réactifs cationoïdes, mais la *dirigent* en l'empêchant plus ou moins complètement de se porter sur certaines positions, comme cela a été suggéré en premier lieu par Armstrong. Pour nous conformer à ce point de vue, nous admettons dans la formule (I) une polarisation (a) se produisant dans le système polyénoïde :



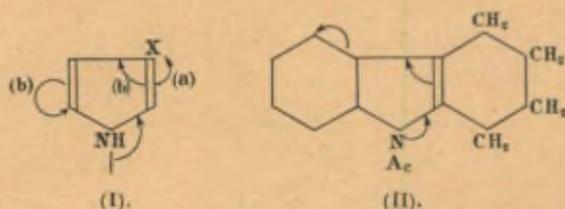
Cela peut conduire à l'attaque cationoïde en X, mais la présence de la charge négative accentuera par induction la polarisation du système catioénoïde, ce qui amènera la transformation électromérique (b) et la neutralisation partielle de la charge en X. L'inversion des processus (a) affaiblira également la tendance aux transformations (b), mais cette action empêchera la substitution en X. Une inhibition analogue peut avoir lieu pour la position *para* (II), tandis qu'aucun mécanisme ne peut empêcher la substitution en *méta* si les octets doivent rester inaltérés. L'effet électrique général d'un groupement NO_2 , CO , etc. est de déprimer toute l'échelle des réactivités, mais la transformation électromérique ne paralyse l'attaque qu'en position *ortho* et *para*. Par suite, la substitution s'effectue en position *méta*. Cette action inhibitrice de NO_2 , CO , etc. est très faible en valeur absolue, et elle peut être facilement surmontée même par les effets dus aux groupes alkyles. Ainsi, la nitration plus poussée des nitrotoluènes s'effectue entièrement en *ortho* et *para* (par rapport au méthyle), non seulement dans le cas de l'*ortho*- et du *paranitrotoluène*, mais aussi dans le cas du *métanitrotoluène*, tandis que dans l'attaque par l'acide

nitrique toutes ces positions sont activées par le méthyle et immunisées par le groupe NO_2 .

Si le groupe cationoïde du système catioénoïde n'est pas directement relié au noyau aromatique, la réaction d'addition est négligeable (74). C'est ainsi que l'acide cinnamique, la benzylidène-acétone et le 2,4-dinitrostilbène peuvent être envisagés, à ce point de vue, comme renfermant des systèmes polyénoïdes. Il a déjà été indiqué que la polarisation permanente des systèmes catioénoïdes ne doit pas être considérée comme très notable.

Les systèmes neutralisés acquièrent de l'importance surtout lorsqu'on les envisage en relation avec l'affaiblissement des systèmes hétéroénoïdes, qui se produit dans Ph.O.Ph et $\text{Ph-NH}_2\text{-Ph}$.

Enfin, les systèmes hétéroénoïdes jouent un rôle intéressant dans l'attaque aisée par les réactifs catioénoïdes du pyrrol, de l'indol et d'autres substances hétérocycliques similaires :



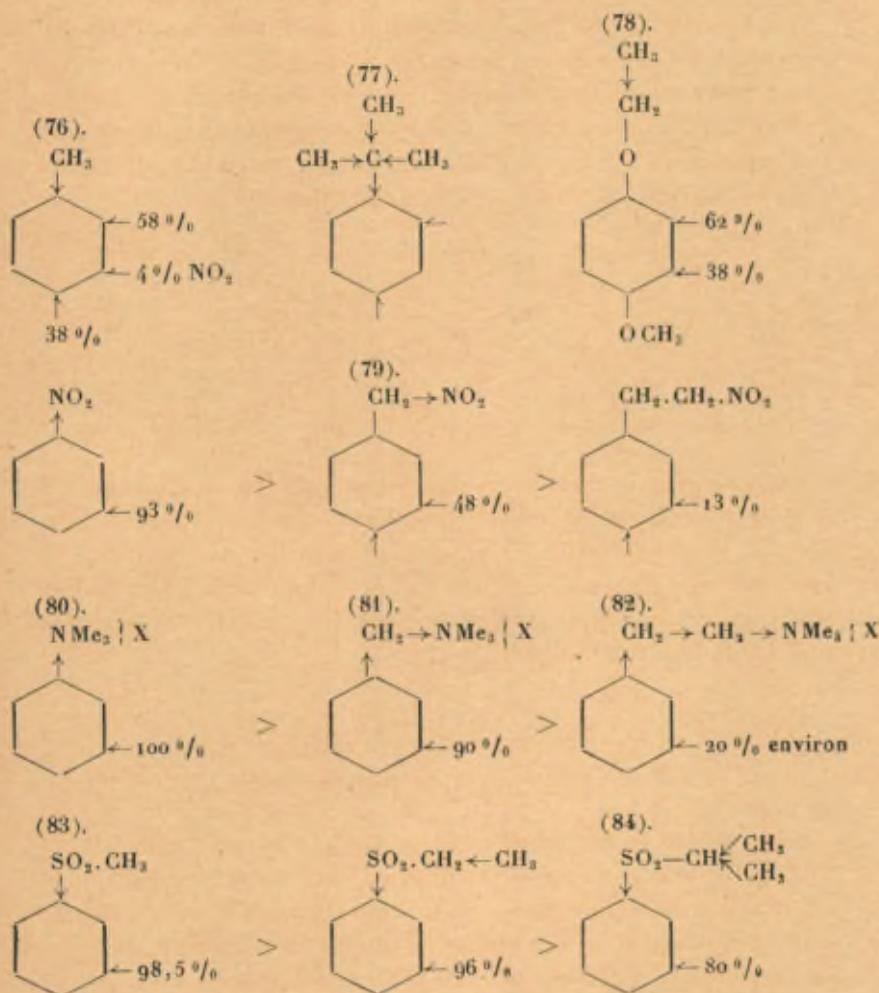
Le processus (a) du schéma (I) amène l'activation des positions β dans le pyrrol, analogues aux positions *ortho* dans l'aniline et le phénol, et le processus (b) produit l'activation des positions α , analogues aux positions *para* de l'aniline et du phénol. Les transformations électromériques indiquées par le schéma (II) sont justifiées par des faits d'expérience (75).

INFLUENCE DES EFFETS D'INDUCTION SUR LES SYSTÈMES CONJUGUÉS.

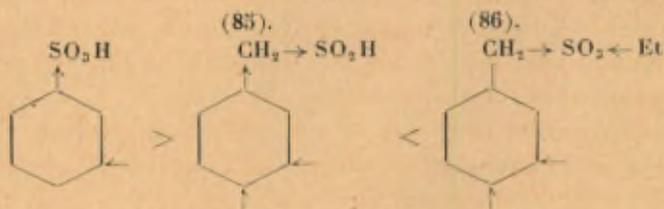
Si un atome ou un groupement ne fait pas partie d'un système conjugué, son action sur l'orientation des substitutions aromatiques est déterminée par la règle suivante : toutes choses égales d'ailleurs, le remplacement dans une chaîne latérale d'un atome d'hydrogène par un groupe R induisant un effet négatif tendra à diriger la

substitution en *ortho* et *para* par rapport à la chaîne latérale, et inversement, les atomes ou groupes à induction positive dirigeront la substitution en *mé*ta.

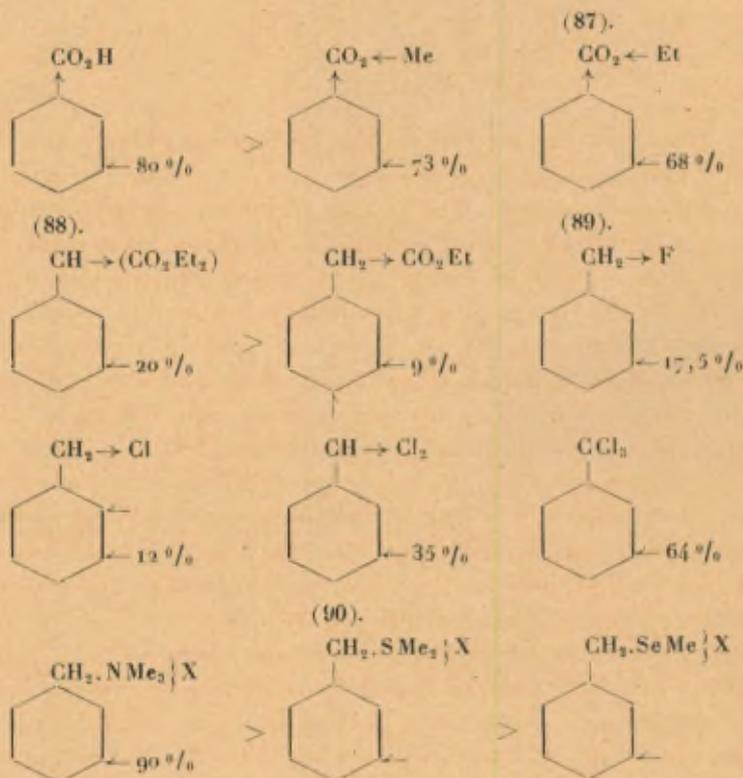
Les exemples que l'on pourrait citer sont très nombreux. Les suivants ont été choisis parmi les plus intéressants. Le signe $>$ indique que la substance placée à gauche donne une proportion plus grande de l'isomère *mé*ta (il s'agit généralement du dérivé *m*-nitré) que la substance placée à droite de ce signe.



Avec $\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, la proportion du dérivé *méta* est de 93 pour 100, et avec $\text{SO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ de 86 pour 100.



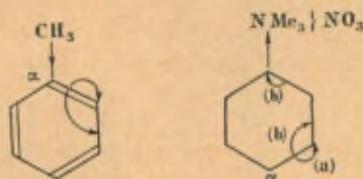
Le fait que l'esther donne environ deux fois plus de dérivé *méta* que l'acide a été attribué à l'ionisation de ce dernier.



Ces exemples sont typiques, mais suffisent à peine pour donner une idée exacte du développement qu'ont pris au cours des cinq

dernières années les recherches expérimentales sur ce sujet. La découverte du fait que la nitration du nitrate de benzyltriméthylammonium est dirigée presque exclusivement en *méta* doit être considérée comme très importante, car elle a montré qu'on ne pouvait plus faire abstraction de l'influence des facteurs polaires sur la marche des transformations chimiques.

L'interprétation théorique de ces importants résultats expérimentaux est indiquée par les exemples du toluène et du nitrate de phényltriméthylammonium (91) :

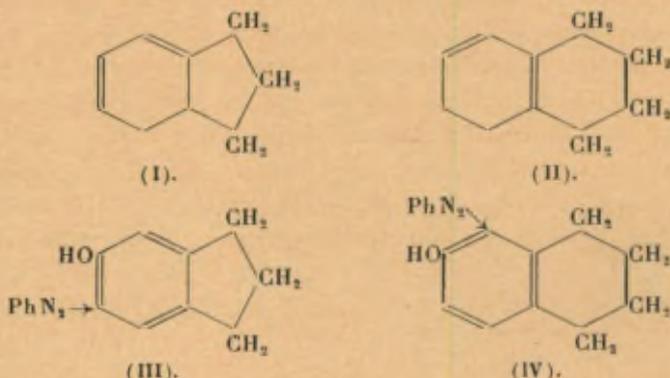


Le cas du toluène est très simple. La pression électronique est la plus grande en C_2 , et les électrons de la double liaison contiguë sont repoussés en produisant les transformations électromériques dans le système polyénoïde $C_2 : C_3 : C_4 : C_5$, ce qui amène la substitution en *ortho* et *para*. Une autre interprétation consiste à admettre que l'activation est la plus facile pour le système éthénoïde ou polyénoïde contenant l'atome de carbone portant la plus grande charge négative, C_2 dans notre exemple. Cet atome fonctionne dans les transformations électromériques comme celui qui reçoit une charge positive ou une charge négative plus faible. Il s'agit ici du même principe que celui qui exige que l'ion phénolique soit plus apte à réagir que le phénol. Le raisonnement est exactement pareil dans le cas inverse, quand C_2 est l'atome de carbone le plus éloigné, (a) la polarisation la plus facile et (b) la transformation la plus aisée, qui s'effectue fréquemment.

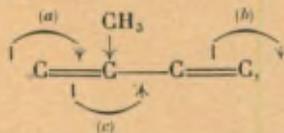
Il faut se rappeler toutefois que certaines réactions de ce genre sont difficiles à obtenir, et il ne faut pas perdre de vue la possibilité des substitutions dans les hydrocarbures saturés. Le remplacement direct de l'hydrogène en l'absence d'un système non saturé s'effectue de préférence en position *para*, conformément au principe dont il a été question au paragraphe consacré à ce type de réactions. Les substitutions dans les benzènes polysubstitués et

dans les composés polynucléaires peuvent également être interprétées avec succès sur les mêmes bases (92), mais leur étude dépasserait les cadres de ce Rapport. Arrêtons-nous cependant un instant sur deux points d'intérêt général.

Mills a prouvé dans plusieurs cas très nets (93) que la disposition des liaisons telle qu'elle est admise dans les formules types de Kékulé peut décider de l'orientation. L'exemple le plus démonstratif est celui qui a été étudié le plus récemment. Des raisons d'ordre stéréochimique ont conduit à admettre que la soudure des anneaux à cinq et à six atomes de carbone de l'hydrindène et du tétrahydronaphtalène doit s'effectuer comme l'indiquent les formules (I) et (II). Or, les phénols correspondants s'unissent aux sels de diazonium suivant les schémas (III) et (IV), ce qui justifie les prévisions théoriques (94) :

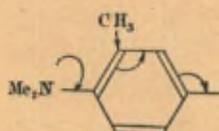


Le deuxième point sur lequel nous désirons attirer l'attention est le fait que les groupements introduits dans la molécule peuvent influencer la marche des changements électromériques qui s'effectuent dans certains systèmes conjugués. Ainsi, dans le système



la pression électronique due au groupe méthyle aura pour effet de faciliter le processus (b) et de contrecarrer (a), ce qui, suivant les conditions stéréochimiques, rend plus facile ou, au contraire,

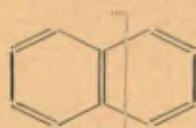
plus difficile le processus (c), la deuxième éventualité correspondant au cas normal. Les groupes contenant des atomes étrangers, tels que $-\text{OCH}_3$, peuvent fonctionner de la même façon. En combinant cette idée avec la formule de Kékulé, on rend compte de certaines anomalies apparentes, comme le montre l'exemple suivant :



Faible réactivité comparée à celle de la diméthylaniline.

On suppose ici que la pression des électrons, due au groupe méthyle, paralyse les transformations électromériques indiquées.

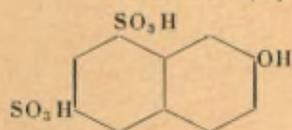
La réactivité des positions α dans les dérivés du naphthalène est certainement une conséquence de la disposition des valences [formule (I)], combinée avec la tendance d'un des noyaux à revenir au type benzénique, ce qui est indiqué par la ligne en pointillé (95). Les effets d'orientation portent toutefois sur tout le noyau naphthalénique, comme cela apparaît dans la sulfonation du β -naphthol conduisant aux acides R (II) et G (III), et dans la sulfonation de la β -naphtylamine qui aboutit aux acides J et γ .



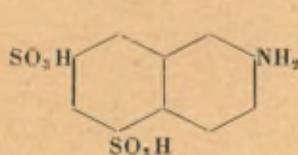
(I).



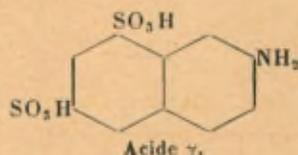
(II).



(III).



Acide J.

Acide γ .

En modifiant les conditions expérimentales de façon à favoriser la sulfonation en *mé*ta de la diéthylaniline, par exemple en employant une plus grande quantité d'acide sulfurique, on augmente également la proportion de l'acide J.

Il y a lieu de remarquer que les groupes sulfoniques et NH_2 contenus dans les acides J sont séparés par un nombre impair d'atomes de carbone, comme dans l'acide diéthylaniline-*m*-sulfonique. En poursuivant ces raisonnements, on peut développer d'une façon plus complète la théorie des substitutions aromatiques dans les systèmes polysubstitués et polynucléaires (96).

RÉACTIVITÉ CATIONOÏDE DES COMPOSÉS DU TYPE AROMATIQUE.

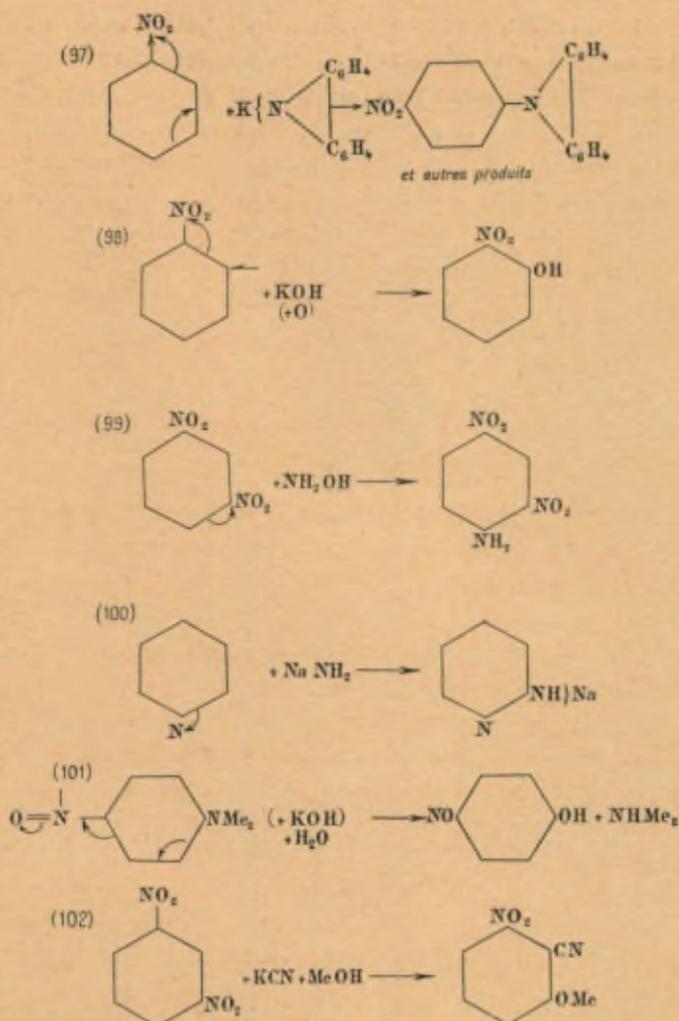
L'intérêt principal se porte ici sur les systèmes catioénoïdes dans lesquels le groupe cationoïde est relié directement au noyau aromatique (PhNO_2 , $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)\text{C}_6\text{H}_4$, etc.) ou fait partie de ce noyau ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$).

Les considérations générales développées dans le paragraphe précédent s'appliquent également aux cas qui nous occupent à présent, mais par suite du changement de la polarité des réactifs, il faut renverser les signes utilisés dans l'interprétation des effets généraux (d'induction ou du champ), c'est-à-dire que les groupes électronégatifs faciliteront ici les substitutions et les groupes électropositifs les rendront plus difficiles.

Les schémas qui suivent représentent des réactions typiques, et il est à remarquer que les groupes cationoïdes dirigent en *ortho-para* les substitutions par les réactifs anionoïdes. La substitution en *mé*ta n'a été observée avec ces réactifs que dans quelques cas très douteux, dont le plus vraisemblable est peut-être celui de la conversion du résorcinol en phloroglucinol par fusion avec l'hydroxyde de potassium :



Benzanthrone \rightarrow Dibenzanthrone \rightarrow Dihydroxydibenzanthrone.



Cela est typique pour de nombreuses réactions complexes dans lesquelles l'ion CN^- attaque un atome de carbone en *ortho* ou *para* par rapport au groupe NO_2 .

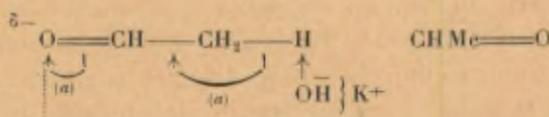
SYSTÈMES DISSOCIABLES.

Nous rangeons dans cette classe non seulement les pseudo-acides et les pseudo-bases, dont on sait qu'ils fournissent des sels

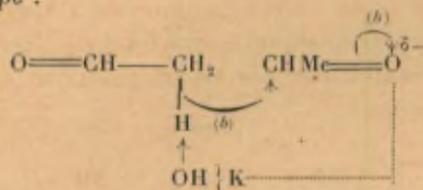
relativement stables, par exemple $\text{Ph} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NO}_2$, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \text{Et}$, $\text{C}(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2)_3$ et la cotarnine, mais aussi les substances qui manifestent une tendance pseudo-acide ou pseudo-basique insuffisamment développée pour conduire à la formation d'anions ou de cations stables. Au cours des réactions, il est possible d'extraire de ces substances un proton ou un ion hydroxyle, mais le mécanisme que nous admettons ici n'est pas une ionisation complète, mais une dissociation partielle liée à des transformations électromériques du type déjà décrit. Comme il a été expliqué précédemment, des oscillations sont nécessaires pour que la réaction puisse s'accomplir.

Les systèmes pseudo-acides contiennent un groupe méthyle, méthylène ou analogue joint à un groupe cationoïde non saturé (CO , $-\text{CH}=\text{CH} \cdot \text{CO}$, NO_2 , etc.). On peut citer comme exemples typiques $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, l'*o*-nitrotoluène et l' α -pinacolone. Ainsi, la formation de l'aldol peut être interprétée comme suit :

Première étape :



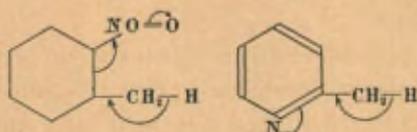
Deuxième étape :



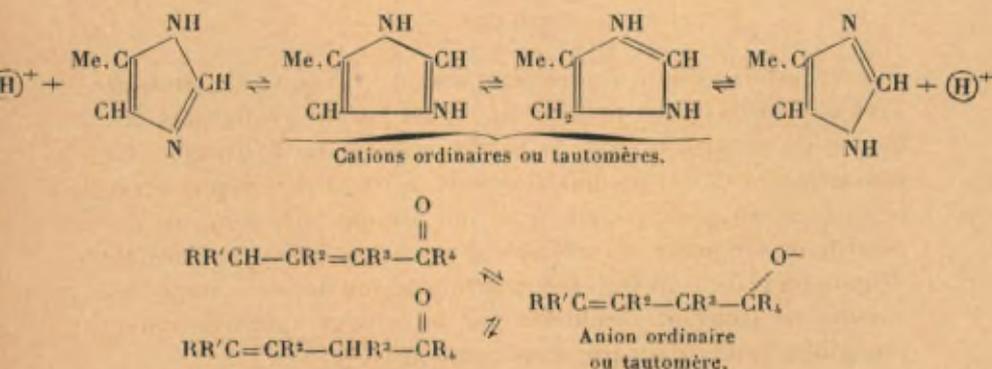
Les transformations électromériques (a) laissent l'hydrogène avec une faible charge positive, et il peut y avoir amorçage d'une liaison de covalence entre le catalyseur et l'ion hydroxyle. Le renversement de (a) produit alors une faible charge négative sur le carbone du groupe méthylène, qui attaque à la manière des réactifs de Grignard le carbonyle d'une autre molécule d'acétaldéhyde [déplacement (b)]. On remarquera que dans ces étapes les circuits se trouvent complétés par les charges positives environnantes, symbolisées par un seul cation (K^+).

Dans une troisième étape, l'oxygène chargé négativement du groupe carbonyle attaque le proton d'une molécule d'eau, ce qui régénère l'ion hydroxyle jouant le rôle de catalyseur. Tous ces processus alternent rapidement jusqu'à la formation de la molécule neutre d'alcool.

La condensation de l'*o*-nitrotoluène avec l'oxalate d'éthyle, ou de la pyridine avec la formaldéhyde, peut être interprétée de manière tout à fait analogue, et aucun de ces cas ne semble justifier l'hypothèse d'une ionisation complète au sens ordinaire du mot.

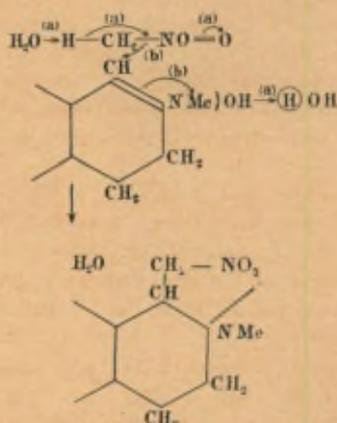


L'addition des dérivés sodés de l'acétoacétate d'éthyle, du cyanoacétate d'éthyle, etc. aux systèmes catioénoïdes, étudiée par Michael, est une réaction du même type, mais dans laquelle un des composants au moins est ionisé. Outre le mécanisme des réactions de condensation, beaucoup d'autres questions touchant aux systèmes tautomères ont pu être élucidées à l'aide des conceptions électroniques. Le sujet est beaucoup trop vaste pour pouvoir être traité d'une façon complète dans ce Rapport, mais nous voulons encore donner quelques exemples d'équilibres entre tautomères auxquels conduisent des transformations électromériques aboutissant à des ions :



Ce sujet a été étudié d'une façon très suivie au cours des dernières années par Thorpe, Ingold, Kon, Linstead et leurs collaborateurs (103), et l'on est en droit de proclamer que la souplesse des hypothèses électroniques s'est montrée suffisante pour s'adapter à tous les faits observés, et que ces théories ont conduit fréquemment à des prévisions qui se sont pleinement vérifiées dans la suite.

Il y a peu à dire au sujet des systèmes pseudo-basiques, dont la réactivité résulte d'une distribution de la charge du cation. La condensation de la cotarnine avec le nitrométhane peut servir d'exemple typique des réactions faisant intervenir à la fois un pseudo-acide et une pseudo-base (104) :



Les déplacements (a) comprennent l'union de l'ion hydroxyle avec le proton, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, ainsi que les transformations électromériques dans le système dissociable du nitrométhane. Quand le proton a été partiellement délogé, les transformations électromériques (a) se font en sens inverse, ce qui produit une charge négative sur le groupe méthylène. Celui-ci attaque le groupe $-\text{CH}=\text{N}^+$ de gauche, chargé positivement par la transformation électromérique (b) du cation de cotarninium (83).

Chacune des parties de cet exposé aurait pu facilement être développée au point d'atteindre la longueur de tout le Rapport, mais nous nous sommes rendu compte de la nécessité de renoncer

ici à la présentation détaillée des résultats obtenus. Une monographie est d'ailleurs actuellement en préparation sur ce sujet.

Bibliographie.

1. THIELE, *Annalen*, t. 306, 1899, p. 87; t. 308, p. 333. Cf. ARMSTRONG, *J. Chem. Soc.*, t. 51, 1887, p. 264.
2. Cf. HENRICH, *Theories of Organic Chemistry*, trad. en anglais par JOHNSON et HAHN, 1921, p. 36, 180.
3. HAMILTON et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, t. 409, 1916, p. 1029.
ROBINSON, *Ibid.*, p. 1038.
ROBINSON et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, t. 411, 1917, p. 958.
ROBINSON, *Mem. Manchester Phil. Soc.*, t. 64, IV, 1920, p. 7; *J. Soc. Dyers and Colourists*, XXXVII, 1921, p. 77.
4. *Lehrbuch der Chemie*, t. I, p. 142.
5. THOMSON, *Phil. Mag.*, [VI], t. 7, 1904, p. 237; t. 11, 1906, p. 769; t. 41, 1921, p. 510; *The Electron in Chemistry*, 1923.
6. STARK, *Die Elektrizität in chemischen Atom*, 1915; *Berichte*, t. 48, 1915, p. 2017. Voir aussi diverses publications de PAULZ, *Annalen*, 1911, 1915, 1918.
7. LEWIS, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 38, 1916, p. 762; *Valence and the Structure of Atoms and Molecules* (*Amer. Chem. Soc. Monograph*, 1923). Voir aussi LANGMUIR, *J. Amer. Chem. Soc.*, t. 41, 1919, p. 868, 1543; t. 42, 1920, p. 274, et KOSSEL, *Zeitschr. f. Physik*, 1920, I, p. 395.
8. KERMAK et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, t. 421, 1922, p. 433 et publications ultérieures.
9. DECKER et KLAUSER, *Berichte*, t. 37, 1904, p. 523.
DECKER, *Ibid.*, t. 38, 1905, p. 2893.
10. HAMILTON et ROBINSON, *loc. cit.* et articles qui suivent.
11. CLAUS, *Berichte*, t. 14, 1881, p. 432.
12. WERNER, *Beiträge zur Theorie der Affinität und Valenz*, 1891; *Theorie der Kohlenstoffatoms*, 1903, p. 166.
13. FLÜRSCHHEIM, *J. prakt. Chemie*, t. 66, 1902, p. 321; t. 71, 1905, p. 497; *Berichte*, t. 39, 1906, p. 2015.
14. FRY, *The Electronic Conception of Valence and the Constitution of Benzene*, 1921; *Zeitschr. phys. Chem.*, t. 76, 1911, p. 385, 398, 591; *J. Am. Chem. Soc.*, t. 30, 1908, p. 34; t. 34, 1912, p. 664; 1914, 1915, 1916, plusieurs Mémoires. Cf. VORLÄNDER, *Berichte*, t. 52, 1919, p. 263.
15. LAPWORTH, *J. Chem. Soc.*, t. 79, 1901, p. 1273; *Mem. Manchester Phil. Soc.*, t. 64, 1920, n° 3 et autres Mémoires.
16. LAPWORTH, *J. Chem. Soc.*, t. 421, 1922, p. 416.
KERMAK et ROBINSON, *loc. cit.*
17. Les conceptions de LOWRY sont à maints points de vue analogues à celles de LAPWORTH et de ROBINSON, mais cet auteur ne reconnaît

que l'état final et la polarisation complète de la molécule, celle-ci contenant les charges intégrales. Cf. *J. Chem. Soc.*, t. 423, 1923, p. 822; *Faraday Society Discussion*, 1923, p. 488, 497; Rapport présenté au 11^e Conseil de Chimie Solvay, 1925.

18. INGOLD et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1312.
19. Cf. *J. Soc. Chem. Ind.*, XLIV, 1925, p. 456 et LAPWORTH et ROBINSON *Mem. Manchester Phil. Soc.*, LXXII, 1927-1928, n^o 4, p. 45.
20. KURTMAYER, *Berichte*, t. 82, 1919, p. 1168.
21. CLAISEN et HAASE, *Berichte*, t. 33, 1900, p. 1242, 3780.
22. GILMAN et CRAWFORD, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 45, 1923, p. 554.
23. WIELAND et SAKELLARIOS, *Berichte*, t. 53, 1920, p. 201.
24. *Loc. cit.* et *Die Atomdynamik* (on trouvera dans ce travail, III, p. 95, une explication des propriétés acides de l'acétylène).
25. *Valence and Structure of Atoms and Molecules*, p. 84, 143.
26. *Phil. Mag.*, t. 46, 1923, p. 497.
27. Cf. *Polar Molecules*, 1929 et aussi *Annual Reports of the Chemical Society*, 1926, p. 144-148; pour la bibliographie : 1929, p. 129.
28. LEWIS; cf. (25).
29. *J. Chem. Soc.*, t. 421, 1922, p. 416.
30. *Loc. cit.* (18).
31. HUGGINS, *Science*, t. 40, 1922, p. 679.
32. WILLSTÄTTER and BRUCE, *Berichte*, t. 41, 1908, p. 1486.
33. ALLAN, OXFORD, ROBINSON et SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 402.
Ce mémoire, transmis à la Chemical Society en juin 1925, contient déjà en partie la théorie exposée dans le présent Rapport.
34. KERMAK et ROBINSON, *loc. cit.*
ALLAN, OXFORD, ROBINSON et SMITH, *loc. cit.*
35. Au sujet de la stabilité des cyanhydrines d'aldéhydes et de cétones substituées, voir LAPWORTH et MANSKE, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2533.
36. DIELS et ADLER, *Annalen*, t. 460, 1928, p. 98.
37. Voir (16) et (33).
38. ROBINSON et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2204.
39. BENNETT et MOSSES, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 2364.
40. KERMAK et ROBINSON, *loc. cit.*
41. REGNAULT, *Annalen*, t. 33, p. 317.
STANDEL, *Ibid.*, t. 495, 1878, p. 2563.
42. LIEBEN, *Annalen*, t. 104, 1857, p. 114.
43. Cf. LAPWORTH, *J. Chem. Soc.*, t. 83, 1905, p. 30.
44. MICHAEL, *Berichte*, t. 34, 1901, p. 4047.
45. WARD, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2285; 1929, p. 1541.
46. OXFORD et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 384.
47. OLIVIER, *Rec. Trav. chim.*, t. 41, 1922, p. 646; t. 42, 1923, p. 775.
OLIVIER et BERGER, *Ibid.*, t. 46, 1927, p. 605.
SHOESMITH et TAYLOR, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2832.
SHOESMITH et SLATER, *Ibid.*, p. 214.
48. Voir (33) et (35).

49. Cf. entre autres : SCHMIDT, *Berichte*, t. 34, 1901, p. 619.
BILTZ, *Annalen*, t. 296, 1897, p. 231, 263.
50. A. W. FRANCIS, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 47, 1925, p. 2340.
51. MARKOWNIKOFF, *Annalen*, t. 433, 1870, p. 256.
52. LUCAS et JAMESON, *J. Am. Chem. Soc.*, t. 46, 1924, p. 2475.
LUCAS et MOYSE, *Ibid.*, t. 47, 1925, p. 1459 et Mémoires ultérieurs.
DANS les applications de sa théorie aux substitutions aromatiques,
LUCAS se sert des liaisons *para*, et ses conceptions diffèrent des nôtres
encore sur d'autres points importants.
53. *Mém. Manchester Phil. Soc.*, t. 64, IV, 1920, p. 7.
54. KERMACK et ROBINSON, *loc. cit.*
55. MEERWEIN et WORTMANN, *Annalen*, t. 435, 1924, p. 190.
56. Cf. PORTER, *Am. Chem. Soc. Monograph, Molecular Rearrangements*;
Chem. Society Annual Reports, 1928, p. 134.
57. TIEMANN, *Berichte*, t. 4, 1898, p. 832.
STEPHAN, *J. prakt. Chem.*, t. 58, II, 1898, p. 109; t. 60, II, 1899, p. 252.
BARBIER et BOUVEAULT, *Bull. Soc. chim.*, III, 1896, p. 594.
58. *Chem. Soc. Annual Reports*, 1923, p. 117.
59. SCHÖNBERG et KELLER, *Berichte*, t. 56, 1923, p. 1638.
60. Voir (38), p. 118.
61. Par exemple, toutes celles signalées par PORTER dans *Molecular Rearrangements*.
62. Réunion de la *British Association for the Advancement of Science*,
Southampton, 1926, Section B (discussion); cf. *Chem. News*, t. 433,
1926, n° 3433, p. 7.
63. ARMIT et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, t. 427, 1925, p. 1604. Le « sextet »
implique seulement l'existence d'un facteur de stabilité, non pas
une association sextuple de valences au sens des conceptions de
BAEYER, ARMSTRONG et HAMBERGER.
64. ARMIT et ROBINSON, *loc. cit.*
65. BAEYER, *Berichte*, t. 43, 1910, p. 2337 et (64).
66. MILLS et SMITH, *J. Chem. Soc.*, t. 421, 1922, p. 2724. A rapprocher de
la faible réactivité du β -naphtol en position —3; cf. REDDELIEN,
J. prakt. Chem., t. 91, 1915, p. 225.
67. KUHN et WINTERSTEIN, *Helv. Chim. Acta*, t. 11, 1928, p. 87 et autres
Mémoires.
68. *Rec. Trav. chim.*, t. 48, 1929, p. 797.
69. KOLLERMANN, *Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzol-
kern*, 1910, p. 469.
70. LAPWORTH et ROBINSON, *Mem. Manchester Phil. Soc.*, t. 72, 1927-1928,
p. 43.
71. VAN DEN AREND, *Rec. Trav. Chim.*, t. 28, 1909, p. 421, 496.
72. BRADY, QUICK et WELLING, *J. Chem. Soc.*, t. 427, 1925, p. 2264.
73. GATTERMANN et SCHULZE, *Berichte*, t. 30, 1897, p. 50.
GATTERMANN et LIEBERMANN, *Annalen*, t. 393, 1912, p. 198.
74. ROBINSON et ZAKI, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 2485.

75. PERKIN et PLANT, *J. Chem. Soc.*, t. 123, 1923, p. 676.
76. NOE et FOREL, *Berichte*, t. 18, 1885, p. 2672.
HOLDERMANN, *Ibid.*, t. 39, 1906, p. 1255, 1256.
HOLLEMANN et VAN DEN AREND, *Rec. Trav. chim.*, t. 28, 1909, p. 416.
77. SENKOWSKI, *Berichte*, t. 23, 1905, p. 2416.
78. ROBINSON et SMITH, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 392. Dans la nitration des éthers des quînols, le groupe cétyloxy accuse un pouvoir d'orientation plus de deux fois supérieur à celui du groupe méthoxy (communication inédite).
79. HOLLEMANN et BRUYN, *Rec. Trav. chim.*, t. 19, 1900, p. 79.
BAKER et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2462.
80. VORLÄNDER et SIEBERT, *Berichte*, t. 52, 1919, p. 283.
VORLÄNDER, *Ibid.*, p. 262.
81. ING et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 1562.
82. GOSS, INGOLD et WILSON, *J. Chem. Soc.*, 1926, p. 2440.
83. TWIST et SMILES, *J. Chem. Soc.*, t. 127, 1925, p. 1248.
84. A. W. BALDWIN, *Dissertation*, Université de Londres, 1928.
85. INGOLD, INGOLD et SHAW, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 813.
BOTTOMLEY et ROBINSON, *Ibid.*, p. 2785.
86. INGOLD, INGOLD et SHAW, *loc. cit.*
87. HOLLEMANN, *Rec. Trav. chim.*, t. 18, 1899, p. 267.
88. BAKER et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1927, p. 832.
89. INGOLD et INGOLD, *J. Chem. Soc.*, 1928, p. 2249.
90. BAKER et MOFFITT, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 1722.
POLLARD et ROBINSON, *Ibid.*, p. 1765.
91. ALLAN, OXFORD, ROBINSON et SMITH, *loc. cit.*
ING et ROBINSON, *loc. cit.*, et antérieurement des notes brèves dans *Chemistry and Industry*.
92. Cf. WATERS, *Chemical Reviews*, 1930.
93. Voir (66).
94. MILLS et NIXON, *J. Chem. Soc.*, 1930, p. 2510.
95. WILLSTÄTTER et WASEN, *Berichte*, t. 44, 1911, p. 3430.
HARRIES, *Annalen*, t. 343, 1905, p. 311.
96. Un travail récent de E. E. TURNER sur les substitutions dans les séries du diphenyle soulève plusieurs problèmes épineux, même dans le cas des substances simples, comme dans la formation du 5-nitro-1:2:3-triméthoxybenzène à partir de l'éther triméthyle du pyrogallol.
97. G. et M. DE MONTMOLLIN, *Helv. Chim. Acta*, t. 6, 1923, p. 94.
98. WOHL, *Berichte*, t. 32, 1899, p. 3486.
99. MEISENHEIMER et WITTE, *Berichte*, t. 36, 1903, p. 4164.
MEISENHEIMER et PETZIG, *Berichte*, t. 39, 1906, p. 2533, 2541.
KOHN, *Monatsh.*, t. 30, 1909, p. 397; t. 34, 1910, p. 745.
100. TCHITSCHIBABIN et ZEIDE, *J. Russ. Soc. Phys. Chim.*, t. 46, 1914, p. 1216.
101. CL. J. Soc. Chem. Ind., XLIV, 1925, p. 456.
102. LOBBY DE BRUYN, *Rec. Trav. chim.*, t. 2, 1869, p. 210.
103. On trouvera un résumé de ces nombreuses publications dans le Rapport

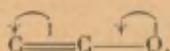
présenté par THORPE et INCOLD à l'*Union Internationale de Chimie pure et appliquée*, 1923. Le sujet a été largement développé depuis; on trouvera les renseignements complémentaires dans les *Annual Reports* de la *Chemical Society*.

104. HOPE et ROBINSON, *J. Chem. Soc.*, t. 97, 1910, p. 2114.

KERMACK et ROBINSON, *loc. cit.* La théorie des alternances de stabilité de l'octet, exposée dans cette dernière communication, a été mal comprise par certains commentateurs; l'auteur a fréquemment appuyé sur le fait qu'il attache beaucoup plus d'importance au mécanisme électromérique, qui a été proposé à la même époque. Pour éviter tout nouveau malentendu, cette notion des stabilités de l'octet a été passée sous silence dans le présent Rapport. Mais l'auteur n'en continue pas moins à considérer ce facteur comme fondamental, bien que les exemples donnés précédemment n'ont pas été choisis d'une façon très heureuse.

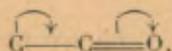
DISCUSSION DU RAPPORT DE M. ROBINSON.

M. INGOLD. — *Historique.* — Je désirerais tout d'abord présenter quelques remarques relatives à l'intéressante introduction historique, dans laquelle le professeur Robinson indique comment ses conceptions se rattachent aux théories de Thiele et d'autres auteurs. Je voudrais compléter ces indications en remarquant qu'on arrive à des vues essentiellement semblables en suivant une autre voie, celle notamment que j'ai choisie moi-même et qui a fait l'objet d'un exposé général publié à la même époque que le Mémoire bien connu de M. Robinson, paru en 1926. Cette voie est très simple : on y est conduit par les deux seules considérations suivantes. Premièrement, par le fait que la théorie de Flürscheim, qui se rattache d'ailleurs à celle de Werner, peut être adaptée, jusqu'à un certain point, aux interprétations électroniques de la valence. Ainsi, le schéma :



représentant la cétonisation d'un énol, n'est qu'une traduction de la formule de Flürscheim, les liaisons affinitaires (*affinity content of linkings*) étant remplacées par des liaisons électroniques (*electron-content*). Mais l'interprétation de Flürscheim relative à l'énolisation d'une cétone ne peut plus être transcrite aussi simplement en termes électroniques. Il faut donc introduire des considérations complémentaires, qui constituent le deuxième point de départ de notre théorie. Et notamment, si l'on admet que les liaisons entre atomes sont réalisées par des paires d'électrons, il faut admettre également que le déplacement d'une double liaison, lors de la tautomérisation, résulte du déplacement de paires d'électrons. Il y a lieu dès lors d'envisager les conséquences qu'entraîne ce regroupement d'électrons autour des atomes intéressés. Comme la tautomérisation est une transformation réversible d'isomères, il est clair qu'il suffit de renverser les déplacements d'électrons de la formule précédente pour exprimer le mécanisme

de l'énolisation d'une cétone :



et en général pour rendre compte de l'effet produit par un groupement cétonique sur un système conjugué voisin. En combinant les deux conceptions qui viennent d'être indiquées, on arrive très simplement à tous les développements ultérieurs de la théorie. Il est à remarquer qu'on fait ici abstraction des divers problèmes particuliers liés aux transformations tautomériques, dont certains ont d'ailleurs été résolus par les progrès récents de la théorie; il s'agit ici simplement et uniquement de l'interprétation du mécanisme de la transposition d'une double liaison, envisagée comme le déplacement d'une quantité déterminée d'électricité, de deux électrons notamment.

Nomenclature. — Pour les raisons qui viennent d'être indiquées, j'utilise généralement le terme « déplacement tautomérique d'électrons » et aussi les termes abrégés : « déplacement électromérique » ou « transformation électromérique ». Je constate avec satisfaction que M. Robinson accepte ces termes abrégés et je pense qu'on pourrait les adopter d'une façon définitive.

La question de la classification des atomes ou groupes d'atomes en « électropositifs » et en « électronégatifs » est surtout une question d'opportunité. Comme il est signalé dans le Rapport, la terminologie actuelle n'a pas été choisie d'une façon heureuse au point de vue logique. Ainsi, on désigne le chlore comme électronégatif parce qu'il attire l'électron, et c'est justement ce que ferait une charge positive. Mais il serait difficile d'abandonner cette terminologie à laquelle se rattachent toutes nos habitudes. D'autre part, il est utile, dans l'interprétation des transformations un peu compliquées, de désigner les processus intramoléculaires par des termes conventionnels bien déterminés. Pour des raisons d'uniformité, j'ai adopté des termes qui sont en accord avec la nomenclature usuelle. Ainsi, le groupe méthyle sera désigné comme positif, car il constitue l'extrémité positive d'un dipôle, et le processus créant ce dipôle, c'est-à-dire repoussant les électrons, sera dit « processus positif ». Un bon moyen mnémotechnique

permettant de distinguer entre processus positif et négatif consiste à considérer le premier comme créant une augmentation de la densité des électrons au voisinage du centre réactionnel.

Polarisation et polarisabilité. — Envisagée à un point de vue plus strictement scientifique, la théorie en question a fait l'objet de nombreuses critiques. On lui reprochait d'être trop élastique pour pouvoir conduire à des résultats pratiques. Ces critiques se sont montrées injustifiées, et l'un des facteurs ayant le plus contribué à la consolidation de la théorie a été, je pense, l'établissement d'une distinction nette entre l'état et la faculté de polarisation.

Cette distinction repose essentiellement sur l'invariabilité et la variabilité avec le temps des deux propriétés envisagées. Celles-ci présentent certaines analogies, dans le domaine macrophysique, avec la constante diélectrique et l'indice de réfraction, auxquels correspondent approximativement, dans le domaine moléculaire, le moment dipolaire et le coefficient de déformation (*distortion coefficient*), quoiqu'il ne s'agisse là que d'analogies d'importance secondaire. Si nous passons maintenant de la molécule à ses constituants, nous pouvons établir une correspondance entre le moment d'un dipôle et « l'effet d'induction », et entre le coefficient de déformation et « l'effet d'électromérisation ». Ici également, cette correspondance n'est qu'approximative, car il est certain que l'effet d'induction varie légèrement avec le temps, tandis que l'effet de l'électromérisation doit être regardé comme permanent en partie. Il est vrai que cet effet permanent résiduel est généralement assez faible, mais il peut acquérir une certaine importance dans quelques cas spéciaux.

J'ai fréquemment insisté sur ces conceptions et sur cette distinction entre polarisation et polarisabilité, que je considère comme ayant une importance fondamentale pour la théorie. J'ai montré, dans un Mémoire publié dans le fascicule jubilaire de Holleman (*Rec. Trav. chim.*, 1929, p. 797), et aussi dans des publications antérieures, que ce n'est qu'en faisant cette distinction qu'on arrive à interpréter l'imperfection du parallélisme entre l'orientation des molécules et la vitesse des réactions de substitution dans la série aromatique. Plusieurs des problèmes les plus

difficiles se rattachant à la tautomérisation ont pu déjà être traités avec succès en se basant sur ces conceptions.

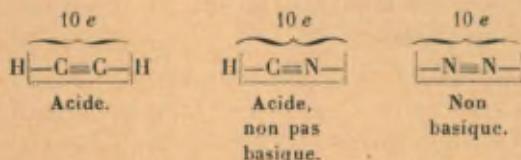
Champs intérieur et extérieur. — Un des problèmes les plus difficiles qu'avait à résoudre la théorie au cours de son développement a été d'établir une distinction entre « l'effet d'induction » et l'effet « direct » ou « extérieur ». Je crois que la distinction réelle qu'il y a lieu d'établir est celle entre le champ agissant à l'intérieur de la molécule et celui agissant à l'extérieur. Par contre, il n'est pas possible de distinguer entre le champ interne et les déplacements d'électrons au sein de la molécule. Ce qui caractérise le champ extérieur, c'est qu'il est lui-même modifié par le déplacement d'électrons provenant non pas des molécules qui le créent, mais des molécules du solvant, et si ces molécules sont polaires, elles se trouvent orientées par le champ. M. Robinson nous a exposé les recherches qu'il a effectuées en collaboration avec M^{me} Robinson sur l'addition dissymétrique des molécules d'eau à l'acide stérolique. Ces recherches montrent clairement que *certain*s effets se transmettent à grande distance, et M. Robinson les attribue au champ extérieur. Il est certain que cette interprétation est juste, comme cela résulte des considérations suivantes. Si le champ extérieur émane d'un groupement de constantes électriques connues, on peut calculer son intensité ainsi que l'action qu'il est capable d'exercer au sein de la molécule, à une distance donnée, sur la vitesse ou l'état d'équilibre d'une transformation convenablement choisie. Ou bien, si l'on mesure la vitesse de transformation, on peut conduire le calcul en sens inverse, c'est-à-dire déterminer la distance à laquelle se manifeste l'action du champ au sein de la molécule. Le calcul complet nécessite une correction pour tenir compte de l'électrostriction due au solvant. Mais même si l'on néglige cette correction, on aboutit à des distances qui ne s'écartent pas beaucoup de celles qui ont été fournies par l'analyse röntgénographique. Et si l'on tient compte de l'électrostriction, comme je l'ai fait récemment, on arrive à des valeurs identiques à celles obtenues par les rayons X, pourvu que les distances en question soient plus grandes que 3 à 4 Å. Il est important de souligner que l'on arrive déjà à cette bonne concor-

dance en négligeant le champ intérieur, et je pense que cela prouve que « l'effet interne » est ici relativement très faible.

Dans le cas des petites molécules, l'effet interne n'est pas faible, et il est plus difficile de distinguer entre les effets des deux champs. Pourtant, on peut se baser sur le critérium suivant : il est à prévoir que l'effet direct doit varier avec les constantes électriques du solvant, tandis que l'effet d'induction doit être presque indépendant du solvant. Je citerai comme exemple l'addition de HBr au bromure d'allyle, qui fournit généralement du bromure de triméthylène, mais qui peut donner aussi un mélange d'isomères de composition très variable lorsqu'on emploie un solvant de constante diélectrique appropriée. Le bromure de vinyle, le propylène et l'amylène, étudiés récemment par M^{lle} Ramsden et moi-même, en constituent d'autres exemples. Je pense que quand cette constante a été modifiée de façon à ce qu'un nouveau changement ne produise plus de modification dans la composition du mélange d'isomères, on a affaire uniquement à l'effet interne; tandis que dans la région de variabilité de la composition du mélange, c'est l'effet direct qui intervient, et il peut être mesuré par l'amplitude des variations de composition constatées. On pourrait citer bien d'autres exemples à l'appui de cette manière de voir.

Groupes électroniques polynucléaires. — Je voudrais présenter quelques brèves remarques au sujet de certains groupements spéciaux d'électrons. Un exemple nous est fourni par les acétylures et les nitriles, dont il est question dans le Rapport. D'après M. Robinson, les six électrons de la triple liaison sont disposés entre les deux noyaux, dans un espace limité. Ce point de vue concorde avec celui que j'ai exposé en premier lieu, en 1927, sauf en ce qui concerne la disposition spatiale des électrons. Malgré tout l'intérêt que présente l'interprétation de M. Robinson, je ne suis pas certain qu'elle puisse être adoptée sans réserves, et cela pour les trois raisons suivantes. En premier lieu, si les six électrons d'une triple liaison étaient disposés comme il est indiqué dans le Rapport, on s'attendrait à ce que les quatre électrons d'une double liaison soient disposés d'une façon analogue, et dans ce cas les liaisons simple, double et triple entre atomes de carbone

formeraient une série de trois termes dans laquelle l'affinité pour l'électron irait en augmentant d'un terme au suivant. Or, on sait qu'il n'en est rien, car la double liaison libère plus facilement et la triple liaison attire plus fortement les électrons que la liaison simple. En deuxième lieu, l'accroissement du parachor dans la série C—C, C=C et C≡C montre que la sphère d'action des électrons (*électronique volume*) augmente malgré la diminution de la distance entre noyaux, telle qu'elle résulte des analyses röntgénographiques. En troisième lieu, toute l'histoire de la théorie électronique de la valence engage à beaucoup de prudence dans les hypothèses touchant la localisation des électrons. L'insuccès des conceptions stéréoélectroniques de Langmuir a déjà conduit beaucoup de chimistes à ne plus attribuer de signification spatiale quelconque aux expressions « groupe d'électrons » ou « association d'électrons ». Quand nous parlons d'une association d'électrons, nous n'entendons pas par là que ces électrons se trouvent dans des positions particulièrement rapprochées. Il s'agit d'une association d'ordre numérique, dont l'origine doit être cherchée dans une relation entre les nombres quantiques des électrons intéressés. Dans le cas d'un doublet, nous savons que cette relation correspond à celle qui existe entre les nombres quantiques du spin (*spin quantum numbers*). Ce qui est important, à mon avis, c'est le postulat suivant lequel il existe des groupes d'électrons binucléaires, tels que les a admis Langmuir pour l'azote. Mais ce postulat doit être pris dans son sens général, sans lui rattacher des considérations stéréoélectroniques. La stabilité des acétylures métalliques et l'absence de propriétés « basiques » de l'azote gazeux semblent confirmer cette façon de voir et montrent l'importance de la notion de stabilité du groupe de dix électrons, ainsi que de la stabilité un peu moindre du groupe binucléaire de huit électrons :



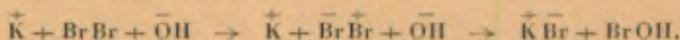
De même, dans le cas des composés aromatiques, si nous remplaçons les liaisons sextuples de la formule centrique par une asso-

ciation de six électrons, cela n'implique pas nécessairement une association spatiale. Tout ce que nous pouvons dire, c'est qu'il existe une relation particulière entre les nombres quantiques de ces électrons, exactement comme dans le cas du doublet et aussi, probablement, de l'octet.

Je préfère cette interprétation de la stabilité des composés aromatiques à celle proposée dans le Rapport, même si elle ne devait pas conduire très loin dans la recherche des causes ultimes des phénomènes. Je pense que là où se manifeste une résistance réactionnelle inattendue, aussi nette et générale que dans la série aromatique, il faut en rechercher la cause dans certaines restrictions quantiques, et en attendant le développement de nos connaissances dans ce domaine, ces restrictions peuvent être désignées symboliquement par le terme « d'association » d'électrons.

M. T. M. Lowry. — Je crois qu'on pourrait éviter certaines confusions en représentant un déplacement d'électrons dans une liaison de covalence par le signe $\rightarrow\leftarrow$, déjà employé incidemment par M. Robinson au cours de son exposé, au lieu du signe usuel \rightarrow , introduit par Sidgwick pour représenter les liaisons datives entre le donneur et l'accepteur d'une paire d'électrons.

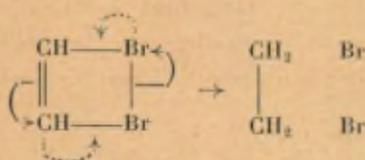
Je voudrais attirer l'attention sur un point d'importance très générale, notamment sur la différence qu'il y a lieu d'établir entre les *réactions par chocs* ou *photochimiques*, dans lesquelles la molécule de brome, par exemple, semble toujours se dissocier en atomes neutres, et les *réactions en solutions*, telles que l'action de la potasse sur le brome, dans laquelle ce dernier est certainement décomposé en ions :



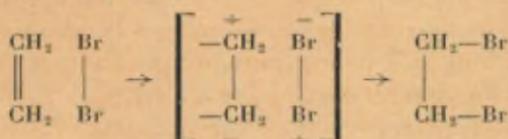
Je suis d'accord avec M. Robinson que la plupart des réactions en chimie organique se font par l'intermédiaire d'ions; mais il a été question ici de certains cas dans lesquels je suis plutôt disposé à voir l'intervention d'atomes neutres, par exemple dans la transformation de l'acide malique en acide fumarique, sous l'action du brome irradié.

Dans le cas de l'activation de l'éthylène, M. Schlenk a proposé dans son Rapport un mécanisme *non polaire*. Une activation *polaire* a pourtant été clairement établie par les expériences effectuées en 1923, sur ma demande, par Norrish, expériences ayant montré que la réaction entre l'éthylène et le brome pouvait être arrêtée en recouvrant les parois du récipient-laboratoire d'une couche de paraffine.

En ce qui concerne les formules à flèches incurvées utilisées par M. Robinson, j'ai toujours jugé utile de les remplacer par des schémas indiquant les charges que possèdent les atomes au moment de la réaction. Ainsi, l'équation



où les flèches en pointillé indiquent la deuxième étape de la réaction, peut être remplacée par



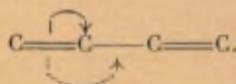
Ce qui est important dans cette transformation, c'est qu'elle consiste en un déplacement d'un électron isolé qui effectue un circuit fermé, en produisant la rupture de deux liaisons et en créant deux liaisons nouvelles. Pour que le courant puisse prendre une direction déterminée dans un système symétrique tel que l'éthylène et le brome, il faut l'intervention d'un *catalyseur polaire*, d'une *surface polaire* ou d'un *réactif polaire*.

La caractéristique essentielle d'un système conjugué réside dans le fait que le regroupement des liaisons doubles et simples rend possible le transfert d'un électron isolé d'un bout à l'autre de la molécule. Deux atomes de brome peuvent ainsi se fixer aux deux extrémités de la molécule, au lieu de s'attacher aux deux atomes voisins, à l'endroit de la double liaison. Ces considérations ont été développées pour la première fois dans

la note intitulée : « Conductibilité graphitique dans les chaînes conjuguées des atomes de carbone », publiée dans *Nature*, t. 14, 1925, p. 376. Je rappelle ici cette publication, car elle ne figure pas à l'index bibliographique du Rapport de M. Robinson. Il y a lieu également de citer la communication : « Une théorie électrolytique de la catalyse par les acides et les bases », parue aux Comptes rendus de la *Réunion internationale de Chimie physique*, Paris, 1928. Dans cette communication se trouve exposée la théorie suivant laquelle les liaisons entre atomes, dans les composés organiques, sont rompues par un processus comparable à l'électrolyse, théorie applicable non seulement aux transformations prototropiques, comme cela a été établi en premier lieu, mais aussi à l'hydrolyse et à des transformations telles que l'inversion de Walden et la réaction pinacone-pinacoline.

M. SWARTS. — Mon intervention dans cette discussion n'a pas une portée critique; elle a pour objet de demander à M. Robinson, dont j'ai suivi l'exposé avec le plus vif intérêt, quelques éclaircissements, car j'avoue avoir eu quelque peine à lire son Rapport. Nous sommes habitués à appeler groupements « anionoïdes » ou « réducteurs » ceux qui ont une tendance à céder des électrons, en passant à l'état d'ions positifs. Dans la classification de M. Robinson, l'hydroxyle, considéré comme réducteur, figure parmi les anionoïdes, de même que des molécules ou radicaux tels que H_2O , C_6H_6 , CH_3 . Je ne vois pas pourquoi la molécule d'eau, par exemple, doit être considérée comme anionoïde. Si l'on peut admettre, au besoin, que l'éthylène est capable d'abandonner des électrons, on ne voit pas comment ceci pourrait s'appliquer au benzène ou au méthyle. Ce dernier doit-il être considéré comme réducteur ou comme oxydant ?

Je voudrais aussi avoir quelques éclaircissements sur la question du déplacement d'un électron suivant le schéma



Pourquoi l'électron passe-t-il tantôt sur un atome de carbone et tantôt sur la liaison, entre deux carbones voisins ? Ce dépla-

cement doit-il être considéré comme réel ou seulement virtuel ? Dans son Rapport de 1925, M. Lowry n'admettait pas la polarisation de la liaison éthylénique, sauf lorsqu'elle est « activée » par le voisinage d'un groupement polarisant. Cette conception est-elle d'accord avec la théorie de M. Robinson ? Si les déplacements d'électrons sont réels, ils doivent créer un atome de carbone positif et un autre négatif; cela arrive-t-il déjà avant qu'une réaction se produise ou bien seulement au moment même de la réaction, et doit-on admettre cette création d'atomes chargés dans le cas



Je souhaiterais encore avoir quelques précisions sur l'interprétation que donne M. Robinson de l'exaltation de la fonction acide par le groupe méthyle. Ce dernier exercerait une action répulsive sur l'électron, ce qui aurait pour effet de diminuer la tendance à l'ionisation de l'hydrogène carboxylique. Dans l'acide acétique, par exemple, le groupe carboxyle est relié directement au méthyle, et je voudrais savoir si celui-ci doit être envisagé ici comme anionoïde ou comme cationoïde ? Dans l'acide formique, le méthyle est remplacé par un atome d'hydrogène, qui devrait lui aussi repousser l'électron vers l'hydrogène ionisable. Dans l'acide oxalique, qui est un acide fort, on pourrait concevoir deux déplacements d'électrons allant en sens inverse et dont les effets se compenseraient mutuellement.

Enfin, je voudrais demander à M. Robinson si sa théorie permet d'interpréter le fait bien connu que dans les substitutions dans la chaîne benzénique, les proportions des isomères *ortho* et *para* varient avec la température. On admet que ce fait est dû à ce que les vitesses de substitution dans les deux positions ont des coefficients de température différents. Mais ce n'est là qu'une traduction en mots d'un fait d'expérience, et non pas une explication de la cause du phénomène.

M. ROBINSON. — Je n'entrerai pas dans les détails des diverses questions particulières soulevées par M. Ingold, mais je tiens à dire qu'en ce qui concerne le caractère acide de l'acétylène, je reste partisan de l'explication de Stark, convenablement mo-

difiée pour tenir compte des conceptions électroniques plus récentes.

Pour ce qui est de la partie historique de l'intervention de M. Ingold, qu'il me soit permis de remarquer que les théories développées dans mon Rapport ont été proposées pour la première fois par M. Lapworth et par moi-même. Je les ai utilisées dans l'enseignement, pour interpréter un grand nombre de faits relativement simples, et je les ai exposées dans des conférences de caractère plus général, restées encore inédites. C'est avec un très grand plaisir que j'ai suivi le développement progressif de ces théories, dû en grande partie à M. Ingold et au groupe si actif de ses élèves, développement étayé sur d'importants et solides travaux expérimentaux.

En réponse à M. Swarts, je dirai que tout dépend des définitions. Si l'on emploie le terme « anionoïde » pour désigner les réactifs ou les parties de leurs molécules qui réagissent en vertu d'une tendance à fournir des électrons plutôt qu'à les capter, il est certainement correct de considérer l'eau comme anionoïde. Quand une molécule d'eau se rattache coordinativement à un atome métallique, des électrons qui n'étaient pas partagés le deviennent, de sorte que l'eau, sans libérer des électrons, perd toutefois en partie la possibilité de les utiliser et acquiert ainsi virtuellement une charge positive. Ce processus est tout à fait analogue à celui qui se produit lorsqu'un ion hydroxyle se combine avec un proton et libère sa charge, en formant de l'eau par une réaction nettement polaire.

Je suis d'accord avec M. Swarts qu'il est difficile d'admettre qu'une molécule d'éthylène soit polarisée à l'état normal. Je pense que le déplacement électronique est souvent seulement latent mais devient très important au cours des réactions. Le degré de polarisation doit dépendre du champ environnant et de la nature des substituants; ainsi, on peut prévoir un degré de polarisation permanente plus grand dans le cas de l'aniline que dans celui du toluène. Les valeurs des moments dipolaires de diverses substances confirment d'une façon évidente cette interprétation. J'attire l'attention, à ce sujet, sur une conférence de M. Sutton qui sera publiée prochainement et où l'on trouvera des séries très remarquables d'observations concernant la relation entre les moments

des dipôles et l'orientation des substitutions dans les composés aromatiques.

Dans l'acide acétique, le groupe méthyle n'est ni anionoïde ni cationoïde, car ces termes ne s'appliquent qu'aux substances qui interviennent réellement dans les réactions. Le méthyle est un groupe exerçant une attraction plus faible sur les électrons qu'un atome d'hydrogène, ce qui est d'accord avec le fait que la force de l'acide acétique est inférieure à celle de l'acide formique.

Il a été suggéré par M. Lapworth et par moi-même que beaucoup d'observations concernant le rapport *ortho-para* dans les substitutions aromatiques peuvent s'expliquer en admettant que l'activation en position *para* est plus fréquente mais d'amplitude plus faible, tandis que celle en *ortho* est plus rare mais plus énergique. Cela peut s'appliquer avec succès à l'interprétation de l'influence de la température sur la valeur du rapport *ortho-para*.

Je souscris cordialement aux remarques de M. Lowry et je tiens finalement à dire à M. Armstrong que bien que plus jeunes, nous suivons la voie qu'il a indiquée en attirant l'attention sur « l'affinité résiduelle », « l'électrolyse renversée », le « benzène centrique » et le rôle du dissolvant.

LES RADICAUX LIBRES

PAR M. W. SCHLENK

On peut caractériser, en quelques mots, de la manière suivante, l'état actuel des recherches dans le domaine des radicaux libres :

Pendant près de vingt ans, la découverte des radicaux organiques libres et la détermination de leurs propriétés chimiques fondamentales avait surtout retenu l'attention des travailleurs s'intéressant à ce domaine; au cours des dix dernières années, le champ d'intérêt s'est notablement élargi, notamment dans le sens physico-chimique; l'ensemble des résultats obtenus, même si l'on ne considère que les plus importants, ne peut plus être résumé aujourd'hui, dans les limites d'un seul Rapport. D'ailleurs, la nécessité d'un tel exposé d'ensemble se fait d'autant moins sentir qu'il existe déjà plusieurs monographies détaillées sur ce sujet et qu'il n'y a pas longtemps, Walden, au cours du Congrès Solvay, a donné une vue d'ensemble particulièrement documentée de tout ce domaine.

Je considère donc comme principal objet du présent Rapport, de tracer un tableau des problèmes les plus récents, envisagés dans l'étude des radicaux libres.

I.

Tout d'abord, il semble indiqué de définir d'une manière aussi précise que possible, la notion de « radical libre »; en effet, de cette manière le champ de nos considérations pourra être nettement délimité, et peut-être même rétréci.

J'accepte comme une définition purement chimique, le sens

donné par Wieland à la notion de radical libre : ces radicaux sont des combinaisons non saturées, de même caractère que les atomes, et dont la nature particulière est due à la présence d'un atome de valence anormale.

Le schéma électronique de la valence rend possible une définition encore plus précise qui n'est pas en opposition avec la précédente. Si l'on considère comme correspondant à une paire d'électrons, chaque liaison homéopolaire représentée dans les formules par un tiret de valence, les radicaux sont des molécules incomplètes (« odd molecules »), c'est-à-dire qu'il y existe au moins un électron de valence sans partenaire. Il résulte de ce qui vient d'être dit, que pour un radical monovalent, la somme des électrons de valence de tous les atomes de la molécule sera toujours impaire.

Exemples :

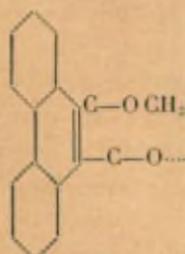
Substances.	Formules.	Électrons de valence.	
Triphénylméthyle.....	$C_{19}H_{13}$	$19 \times 4 + 13$	= 91
Diphénylazote.....	$C_{12}H_{10}N$	$12 \times 4 + 10 + 5$	= 63
Oxyde de diphénylazote.....	$C_{12}H_{10}NO$	$12 \times 4 + 10 + 5 + 6$	= 69
Benzophénone sodée.....	$C_{13}H_{10}ONa$	$13 \times 4 + 10 + 6 + 1$	= 69

II.

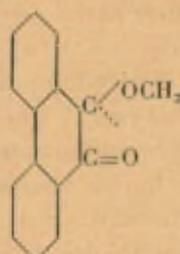
Les travaux fondamentaux de la chimie des radicaux organiques libres, par lesquels l'existence de telles combinaisons a été définitivement prouvée, ont fait connaître plusieurs catégories de substances de cette nature, notamment les triarylméthyles, les cétyles métalliques, les azotes diarylés et les oxydes d'azote diarylés.

Depuis lors, on n'a guère ajouté à ces catégories fondamentales, de nouveaux types de nature purement organique. En ce qui concerne les combinaisons à oxygène monovalent dont les représentants typiques sont les phénanthroxyles, la question de savoir s'il s'agit de radicaux renfermant de l'oxygène monovalent et non du carbone trivalent, n'est pas complètement élucidée. On peut, en effet, songer à la constitution des cétométhyles (formule II) ou bien à un équilibre entre les formes (I) et (II),

ce qui rappellerait les cas de tautomérie bien connus dans les séries de l'anthrone et de l'oxanthrone.

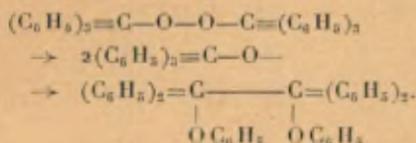


(I).



(II).

D'après son mode de formation, l'oxyde de diphénylazote devrait contenir également de l'oxygène monoatomique, mais ceci paraît à peine vraisemblable, tout au moins à notre sens chimique (comparer notamment ce qui est dit plus loin au sujet de NO_2). En effet, dans un cas où l'on aurait de bonnes raisons de s'attendre à l'apparition d'oxygène monovalent, à savoir dans la dissociation thermique du peroxyde de triphénylméthyle, c'est une transformation profonde de la molécule qui se produit.



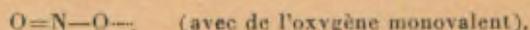
Contrairement à ce qui se passe dans le domaine purement organique, les dernières recherches sur les composés inorganiques et organométalliques, ont mis en lumière l'existence de nouveaux types de radicaux libres et étendu notablement nos connaissances. Nous ne parlerons pas plus longuement des travaux mémorables de Haber, Bodenstein et autres, qui ont montré l'existence de radicaux tels que OH , SiO , ClO , etc; de tels radicaux ont une durée d'existence si courte, que l'étude de leurs caractères chimiques n'a pas été possible, du moins jusqu'à présent. Il en est de même du radical libre méthyle dont l'existence momentanée a été constatée par Paneth et Hofeditz.

L'oxyde azotique et le peroxyde d'azote ont retenu récemment l'attention du point de vue de leur nature de radicaux libres,

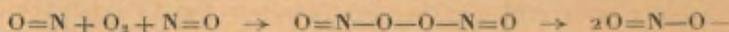
Il s'agit bien ici de radicaux libres, dans le sens indiqué par notre définition du début, puisque le nombre des électrons y est respectivement de 11 et de 17; cela résulte également du comportement chimique de ces substances, notamment de leur capacité de s'additionner au triphénylméthyle, ainsi que de leur paramagnétisme, propriété qui est toujours liée à la présence d'un nombre impair d'électrons. De plus, le peroxyde d'azote possède un spectre de bandes d'absorption relativement très net, comparable à celui du triphénylméthyle; enfin le tableau présenté par la polymérisation du peroxyde d'azote est tout à fait comparable à celui du triphénylméthyle ⁽¹⁾.

Les recherches spectroscopiques de Mecke ont fourni des points de repère concernant la formule de structure du radical NO₂.

La formule proposée par cet auteur,



est d'accord à la fois avec la valeur du travail nécessaire pour l'enlèvement de l'oxygène et avec la constatation qu'inversement, la formation de NO₂ à partir de NO et O₂ (la réaction dite de Dunkel) a lieu à basse température et sans chaleur d'activation. Cette dernière réaction ne peut donc être qu'un processus de simple addition; d'après Mecke, celui-ci peut être représenté de la manière suivante, par une équation chimique tout à fait analogue à celle correspondant à la formation du peroxyde de triphénylméthyle :



Cependant les considérations de Dunkel montrent qu'il ne faut pas écarter complètement l'existence possible d'un équilibre

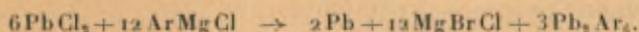


Je dois faire remarquer que, pour être logique, il faut considérer également le bioxyde de chlore, comme un radical libre;

⁽¹⁾ On ne sait généralement pas que l'augmentation de la chaleur spécifique de NO à température croissante, observée par Regnault, a conduit Threlfall à conclure, dès 1887, à la présence de molécules polymérisées de NO à basse température.

il serait certes très fructueux d'étudier cette intéressante combinaison à ce point de vue particulier. Elle présente comme le peroxyde d'azote, un spectre de bandes très net, une variation de l'intensité de la teinte avec la température et une tendance au disproportionnement vis-à-vis des solutions alcalines.

Les radicaux organométalliques préparés ces derniers temps offrent un grand intérêt. Parmi les éléments faisant partie du même groupe que le carbone dans le système périodique, le silicium et le germanium ne fournissent pas de dérivés possédant le caractère de radicaux libres. Mais on connaît de tels dérivés de l'étain et du plomb, particulièrement depuis les travaux de Krauss. Cet auteur a préparé des hexaaryldiplombanes par action des halogénures d'arylmagnésium sur le bichlorure de plomb,



La couleur des solutions de ces diplombanes devient plus intense à chaud, comme cela se présente pour les hexaaryléthanes. Leur dissociation, évaluée à partir des poids moléculaires observés, augmente avec la dilution ⁽¹⁾.

Pour les hexaaryldistannanes, comparables aux hexaaryldiplombanes, Krauss nie la tendance à la dissociation en radicaux libres, bien que, d'après ses propres déterminations de poids moléculaires, le degré de dissociation atteigne respectivement 17 et 20 pour 100 pour l'hexa-*p*-tolyl- et l'hexa-*p*-xylyldistannane en solution. De telles solutions sont, il est vrai, incolores et stables à l'air; mais ceci n'exclut pas nécessairement l'existence de radicaux libres.

On peut considérer comme des radicaux bivalents, les étains et les plombs diarylés. Ces combinaisons sont obtenues par l'action à basse température de SnCl_2 et PbCl_2 sur les halogénures d'arylmagnésium. Ces combinaisons donnent des solutions jaune

(1) Les données de Midgley et Hochwall, suivant lesquelles l'hexaéthyl-diplombane serait complètement dissocié en solution benzénique étendue, demandent encore une confirmation; si elles répondent bien à la réalité, peut-être faut-il voir un rapport entre cette tendance à la dissociation et la valeur du rayon atomique du plomb. Chez les hexaaryléthanes, le rayon atomique du carbone n'a vraisemblablement aucune influence sur le degré de dissociation.

orange ou rouges, elles sont très réactionnelles, notamment autoxydables et montrent une tendance au disproportionnement.

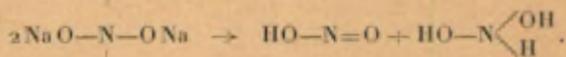
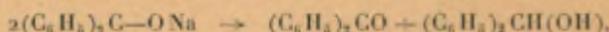
Ceci est sans doute la cause de l'obtention de $\text{Pb}(\text{Alk})_3$, et non pas de $\text{Pb}(\text{Alk})_2$, quand on fait réagir les halogénures d'alkylmagnésium sur Pb Cl_2 dans les conditions habituelles.

On peut encore considérer comme radicaux organométalliques libres, certains dérivés du chrome que Hein a obtenus dans des recherches très laborieuses et pas encore parfaitement achevées, notamment les sels du tétraphénylchrome $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr X}$.

Par contre, la nature et le comportement du dernier des radicaux purement minéraux que je dois signaler, de l'hydronitrite de sodium Na_2NO_2 découvert par Zintl sont parfaitement éclaircis; cette substance est proche des cétyles métalliques par son mode de formation et ses propriétés; elle est obtenue par réaction du nitrite de sodium sur le sodium métallique en solution dans l'ammoniaque liquide,



Comme ces cétyles, elle régénère avec l'oxygène la substance originelle avec formation simultanée de peroxyde de sodium. L'hydrolyse des deux catégories de substances se passe également d'une manière analogue puisqu'elles se décomposent toutes deux avec disproportionnement typique,



Cette dernière combinaison $\text{HN}(\text{OH})_2$ est instable : ou bien elle se décompose en eau et protoxyde d'azote N_2O , ou bien elle se stabilise avec perte d'eau et formation d'acide hyponitrique HON .

Remarquons encore que d'après les observations de Rosenheim, les esters de l'acide hypophosphoreux possèdent une grandeur moléculaire qui correspond à la formule $\text{OP}(\text{OR})_2$. Une disso-

ciation en radicaux d'après le schéma

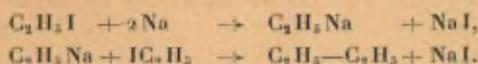


ne paraît pas impossible dans ce cas.

III.

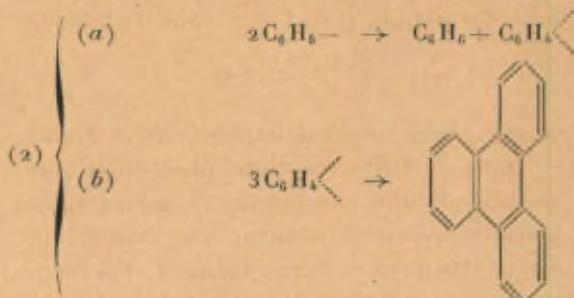
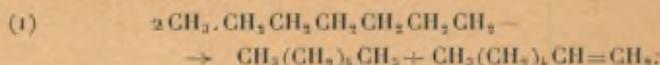
La démonstration du fait que des radicaux libres peuvent exister, a fourni la possibilité d'interpréter sans difficulté de nombreux mécanismes de réaction; ceci s'est produit sur une grande échelle, notamment dans des travaux de Wieland. Je me contenterai de signaler ici deux exemples qui ont fait l'objet, récemment, de recherches exécutées dans mon laboratoire par O. et E. Bergmann.

1. Comme Schlubach l'a montré, la synthèse de Wurtz a lieu en passant par les alcalialkyles, par exemple :

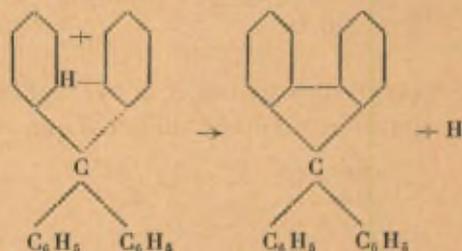


Mais ce fait acquis ne suffit pas à expliquer complètement cette réaction; il subsiste, en effet, à deux moments, la possibilité d'apparition de radicaux libres : avant la formation du sodiumalkyle et plus tard lors de la réaction avec l'iodure d'alkyle. La nécessité d'une telle interprétation a été énergiquement combattue il est vrai par K. Ziegler, mais à tort. Dans le laboratoire de Gomberg, Bachmann et Clarke ont montré par leurs recherches que l'application de la synthèse de Wurtz à l'iodure d'heptyle fournit, à côté du diheptyle, de l'heptylène et de l'heptane; de même par action du sodium sur le chlorbenzène, il se forme non seulement du diphenyle, mais encore du triphenylène et du benzène. L'interprétation la plus conforme aux faits paraît être, dans ce cas, précisément l'apparition de radicaux libres phenyle et heptyle; pour autant qu'ils ne puissent se combiner à eux-mêmes pour fournir une molécule double, ces groupements

subiraient une réaction de disproportionnement caractéristique des radicaux libres :



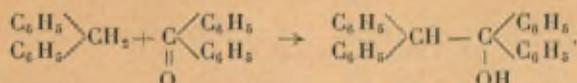
Comme preuve convaincante de l'exactitude de ces considérations, je signalerai le fait que dans le cas de la réaction (2), il a été possible de caractériser par le triphényl méthyle, les radicaux intermédiaires qui se forment (O. Bergmann); il ne se produit de la sorte qu'une faible quantité de tétraphénylméthane; il est probable que la formation de sodiumphényle et la réaction de disproportionnement qui a lieu pour une partie de la substance suivant l'équation (2) a, sont très favorisées au point de vue cinétique. Par contre, les radicaux phénylènes bivalents réagissent très nettement avec le triphénylméthyle pour former comme produit bien défini, du diphenylfluorène



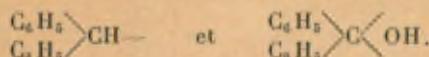
L'hydrogène mis en liberté se combine sans doute à une partie du radical libre.

2. Paterno et Chieffi ont démontré que le diphenylméthane fournit avec la benzophénone, sous l'action de la lumière, de l'alcool tétraphényléthylique, par une réaction lente, mais très

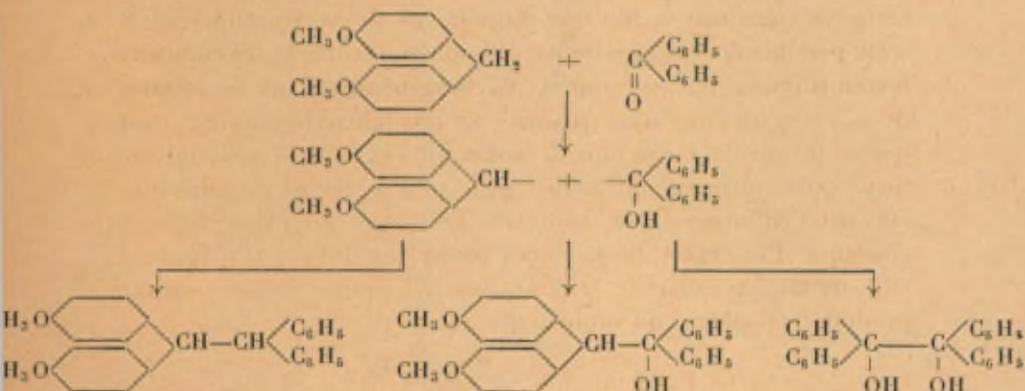
nette,



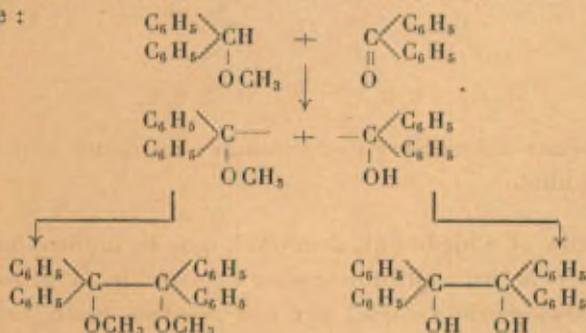
Au cours de cette transformation, il se forme tout d'abord les radicaux



E. Bergmann l'a montré dans mon laboratoire, en se basant sur les faits suivants : dans de telles réactions photochimiques, il se produit non seulement une condensation asymétrique, comme dans le cas précédent, mais également une symétrique. Ainsi, à partir de dianisylméthane et de benzophénone, il se forme à la fois de la benzopinacone, du tétraanisyléthane et du 1.1-diphényl-1.2.2-di-*p*-anisyléthanol :



L'éther méthylique du benzhydrol et la benzophénone donnent même presque uniquement l'éther diméthyle de la benzopinacone :



IV.

Au cours de ces dernières années, des recherches ont été effectuées de divers côtés (Conant, Ziegler, Goldschmidt) pour compléter les connaissances acquises sur les radicaux libres au moyen des méthodes qualitative de la chimie organique, par l'application des méthodes exactes de la chimie physique, en particulier pour évaluer numériquement la solidité des liaisons qui se défont au cours de la formation de radicaux libres.

On se heurte ici à la difficulté fondamentale de ne pouvoir distinguer l'énergie d'activation de l'énergie de dissociation, et il n'a encore été possible en aucun cas de mesurer la vitesse de dissociation en radicaux. C'est pourquoi les premiers pas faits dans cette voie n'ont pas été suivis de résultats sérieux.

Comme il s'agit ici de problèmes dépassant de beaucoup l'intérêt particulier qui s'attache à la chimie organique, une étude approfondie du sujet au point de vue physico-chimique constituerait une tâche non encore accomplie et méritant la reconnaissance.

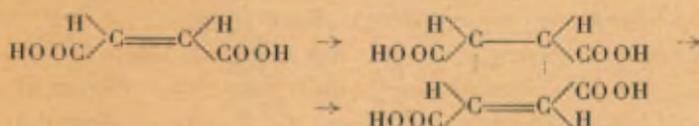
V.

La découverte des radicaux libres organiques n'est pas restée sans influence sur notre conception de la nature des doubles liaisons entre atomes de carbone. Comme on le sait, Tschitschibabin défend l'opinion extrême d'après laquelle il n'existerait en réalité aucune double liaison, dans le sens classique du terme; chaque éthylène posséderait deux atomes de carbone trivalent. Cette conception n'est pas admissible parce qu'on ne voit pas pourquoi une molécule



ne tournerait pas librement autour de la liaison entre atomes de carbone; il ne serait plus possible de construire, dans ce cas, un modèle expliquant l'existence des isomères éthyléniques *cis trans*. Mais, inversement, l'observation souvent répétée d'une transformation des deux stéréoisomères éthyléniques l'un dans

l'autre, permet sans doute de tirer la conclusion que cette transformation se produit par l'intermédiaire d'un radical bivalent qui possède, lui, la rotation libre, par exemple

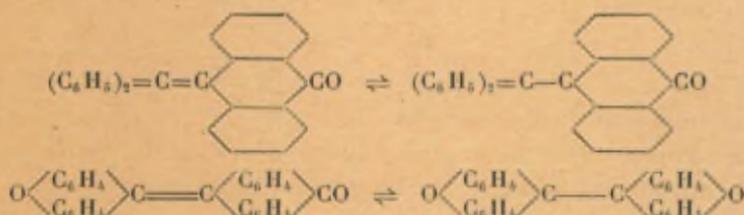


D'une manière tout à fait générale, chaque éthylénique serait en équilibre tautomérique de valence avec un radical à deux atomicités libres



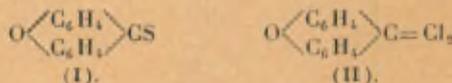
D'après cette manière de voir, des deux paires d'électrons qui constituent la double liaison, il n'en subsisterait qu'une dans la forme radicalaire et chaque atome de carbone correspondant posséderait un électron non partagé. Cette interprétation a été d'abord formulée dans mon laboratoire par E. Bergmann; depuis lors, elle a été adoptée par beaucoup d'autres chercheurs (je ne ferai allusion ici qu'aux importants travaux de Wittig et aux recherches spectroscopiques de Burawoy). Pour la défendre, on peut citer de nombreux arguments qu'il m'est impossible d'exposer ici *in extenso* : comme rappel de ce qui a été dit plus haut, je signalerai simplement le paramagnétisme de l'éthylène.

Je désirerais, en outre, faire remarquer deux cas particulièrement typiques de thermochromie observés dans mon laboratoire par E. Bergmann : le benzhydrylidenanthrone et le dixanthylène se transforment à chaud en leurs formes tautomériques comme le prouve leur coloration de plus en plus intense



ainsi le dixanthylène, combinaison presque incolore, devient bleu

foncé à haute température. Sous cette forme, il est transformé par le soufre en xanthone (I), par le pentachlorure de phosphore en chlorure cétonique du xanthone (II) (Schönberg et Magidson); de telles réactions ne sont pas connues chez les éthyléniques vrais



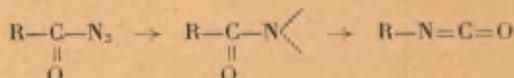
Le benzhydrylidenanthrone se comporte de même : jaune citron à la température ordinaire, il devient rouge rubis à chaud. On est amené à supposer qu'il ne s'agit pas ici d'une tautomérie de valence, mais d'une désagrégation de polymères (« Assoziaten »), comme on l'observe souvent chez les composés carbonitrés.

E. Bergmann a montré, en effet, que même à froid, le benzhydrylidenanthrone possède des molécules simples dans les solvants les plus variés.

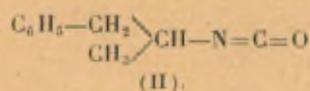
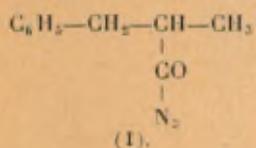
VI.

Une question qui pose un problème fondamental est de savoir si des triarylméthyles optiquement actifs peuvent exister ? Dans l'affirmative, cela aurait pour résultat un progrès important dans la connaissance de ce que le chimiste organicien appelle la « structure du carbone ». Car dans ce cas, il serait évident que la disposition tétraédrique des quatre substituants de l'atome de carbone ne résulte pas simplement de l'espace disponible, mais que l'atome de carbone conserve la configuration d'un tétraèdre, même si trois valences sont seules en jeu et que la quatrième valence possède, même dans ce cas, une position géométrique bien définie, correspondant à quelque chose de réel et de préexistant.

Il n'a pas été possible, jusqu'ici, d'obtenir un triarylméthyle optiquement actif. Je ne désire pas cependant tirer de là un argument définitif, étant donné que ce problème comporte des difficultés expérimentales considérables. Si l'on accepte la manière courante de voir, suivant laquelle, par formation des isocyanates à partir d'azides, il apparaît temporairement des radicaux libres R,



cela confirmerait l'opinion suivant laquelle la structure tétraédrique du carbone est préformée, puisque Jones et Wallis ont montré qu'à partir de benzylméthylacétazide optiquement actif (I), il se forme un isocyanate également optiquement actif (II),



DISCUSSION DU RAPPORT DE M. SCHLENK.

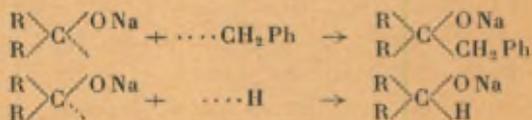
M. ROBINSON. — Il n'est pas tout à fait certain qu'au cours de la transposition de Curtius :



le groupement R migre comme radical libre; peut-être prend-il la forme d'un ion R^- .

Par analogie avec la transformation de la pinacone en pina-coline, ce dernier mécanisme semble même plus probable. En tout cas, l'obtention d'isocyanates optiquement actifs ne permet pas de choisir entre ces deux interprétations. De même, on considère que dans les réactions de ce type, aussi bien dans la désamination pinacolique de Mackenzie que dans les transpositions de Curtius et de Beckmann, toutes les modifications se produisent en même temps, le dégagement d'azote et les transferts de groupes étant simultanés. Cette petite différence d'opinion peut être tranchée expérimentalement, et je suis entièrement d'accord avec M. Schlenk sur tous les autres points.

Il peut être utile d'attirer l'attention sur une réaction analogue à celle discutée par M. Schlenk et qui fut découverte par E. H. Rodd. Ce dernier a pu, en présence de sodium, obtenir par condensation de la cétone de Michler et de toluène, le tétraméthyl-diamino-triphényléthylène. Il y a ici évidemment formation d'un cétyle, lequel réagit ensuite avec le benzyle libre et un atome d'hydrogène venant du toluène.

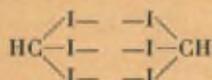


La possibilité de cette réaction nous fait croire que le toluène doit pouvoir subir une dissociation non polaire, ce qui fournit peut-être une interprétation de la formation du chlorure de benzyle dans l'action du chlore sur le toluène à la lumière.

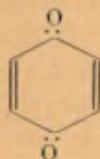
M. ARMSTRONG. — En harmonie avec le développement historique de la théorie de la valence d'après Frankland et Kékulé, laquelle a conduit à la tétravalence du carbone, on a cherché à établir des formules dans lesquelles toutes les valences étaient satisfaites. C'est ainsi que l'on a représenté l'éthylène par $\text{CH}_2=\text{CH}_2$; la structure des substances découlant de leur formule écrite. Ces idées ont prévalu jusqu'à nos jours.

Des faits semblent prouver que dans les éthyléniques aliphatiques, deux atomes de carbone voisins ont chacun une affinité libre. Dans les composés éthyléniques graphitiques, les atomes de carbone voisins sont unis en deux points, mais incomplètement, et se comportent comme dans des composés saturés.

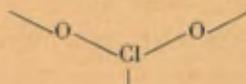
Le problème peut aussi être considéré au point de vue de la couleur. La plus simple des substances colorées est l'iodoforme. La molécule simple CH I_3 est probablement incolore, la couleur résultant des affinités qui s'exercent entre molécules voisines.



On admet généralement pour formule de la quinone



mais l'existence de doubles liaisons dans le noyau benzénique est si improbable, qu'il semble préférable d'admettre que la transformation d'hydroquinone en quinone est due à un enlèvement d'hydrogène laissant l'oxygène non saturé, cette action étant accompagnée d'un réajustement particulier du noyau. La couleur de la quinone pourrait être attribuée comme celle de l'iodoforme à une action entre molécules voisines. En appliquant cette manière de voir aux oxydes colorés NO_2 et ClO_2 , on peut les représenter comme suit :



M. BRINER. — Selon la définition usuelle des radicaux libres, d'après laquelle ces corps possèdent des affinités libres, on devrait s'attendre à trouver chez ces corps une tendance générale à fournir des polymères par réaction entre deux ou plusieurs radicaux. Pour le peroxyde d'azote NO_2 , pour le triphénylméthyle $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ (et d'autres), on connaît bien la polymérisation qui donne respectivement N_2O_4 et $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C.C.}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

Mais pour l'oxyde d'azote, dont la polymérisation a été envisagée par M. Schlenk, les mesures de densité faites à 0° et 1^{atm} (Ph. Guye et Davila, Batuecas) ont montré que le gaz NO n'est pas polymérisé à cette température et à cette pression. En effet, une densité anormale n'aurait pas donné pour le poids atomique de N la valeur tout à fait correcte qui a été déduite des mesures précitées.

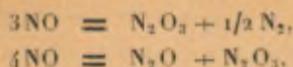
On pouvait supposer néanmoins que la polymérisation portait sur une proportion de l'oxyde trop faible pour être révélée dans ces conditions. L'existence d'un polymère $(\text{NO})_2$ par exemple eût fourni une explication très satisfaisante de l'accroissement de vitesse de peroxydation par abaissement de température, le polymère $(\text{NO})_2$ constituant alors un état intermédiaire dans les réactions selon



C'est pour cela que, en vue de favoriser au maximum la formation de ce polymère, nous avons (Briner et Biedermann, *J. Ch. Phys.*, 1926), combiné l'action du froid et de la compression. Mais les mesures faites à -80° et à 120^{atm} n'ont pas mis en évidence une compressibilité anormale permettant d'envisager une polymérisation de l'oxyde NO .

Des propriétés réactionnelles anormales de NO se manifestent cependant lorsqu'on maintient le NO gazeux sous des pressions suffisamment élevées (Briner et Wroczynski, *J. Ch. Phys.*, 1909). Par exemple, dans un tube renfermant NO comprimé à 300^{atm} , on remarque, à la température ordinaire, après une vingtaine de minutes, la production d'un liquide bleu. NO subit donc une transformation qui est fortement accélérée par la compression. L'étude de cette réaction (Briner et Boubnoff, *J. Ch. Phys.*, 1913)

a montré qu'elle consistait en les deux processus :



le deuxième étant prépondérant.

Les calculs basés sur les observations portant sur l'intervalle de pression compris entre 700^{atm} (réaction très rapide) et 50^{atm} ont permis d'évaluer, pour la température ordinaire et la pression 1^{atm} (ce chiffre représente un simple ordre de grandeur), à une cinquantaine d'années la durée nécessaire à la transformation d'un 1/1000 de NO; c'est dire que NO est pratiquement stable dans ces conditions de température et de pression. A la température ordinaire, il faut donc une forte compression pour faire apparaître rapidement les propriétés réactionnelles anormales de NO.

On a essayé de rendre compte (E. Muller) de la stabilité relative de NO par la répartition électronique ci-dessous



comprenant 3 octets; 5 électrons sont communs ainsi à deux octets; 3 fournis par O et 2 par N.

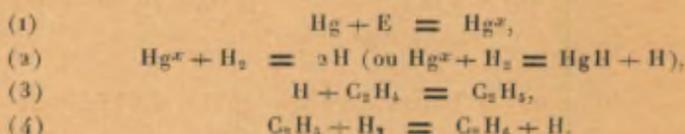
La compression prolongée de CO (considérée parfois comme radical libre) à 500^{atm}, ne donne aucune transformation à la température ordinaire. A 400°, cette compression après plusieurs heures a abouti à la formation d'une petite quantité de CO₂ et d'un corps solide (C ou sous-oxyde de C) (Briner et Wroczynski, *loc. cit.*).

Le protoxyde d'azote maintenu pendant plusieurs heures comprimé à 500^{atm}, et à 400° n'a pas donné de trace de décomposition (Briner et Wroczynski, *loc. cit.*).

M. BODENSTEIN. — Je désire attirer l'attention sur une source importante de renseignements sur les radicaux libres, c'est l'étude détaillée des réactions photochimiques et de la vitesse des réactions.

Il est vrai que cette méthode ne conduit généralement qu'à admettre l'existence des radicaux comme produits intermédiaires, mais il est possible dans certains cas d'obtenir la preuve très nette de cette existence. Donnons quelques exemples :

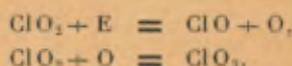
Taylor et Marshall ont prouvé, comme l'a fait par des expériences qualitatives Paneth, l'existence temporaire du radical éthyle, au cours de la réduction de l'éthylène par l'hydrogène en présence de mercure, illuminé par les raies de 2537 \AA . On a les réactions suivantes :



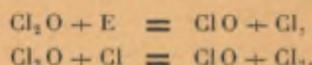
Cette chaîne est capable de fournir beaucoup de molécules d'éthane pour un quantum absorbé. Ces auteurs ont prouvé l'existence de C_2H_5 en chauffant un mélange de H_2 , C_2H_4 et $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. La décomposition du zinc éthyle fournit C_2H_5 dont l'existence est démontrée par le fait qu'il donne la même réaction (4) avec formation d'hydrogène atomique que donne le mercure activé.

Nous avons eu l'occasion de faire beaucoup d'études de ce genre. Nous avons rencontré souvent les radicaux ClO ou ClO_2 dans la décomposition des oxydes de chlore et dans celle de l'ozone en présence de chlore, par exemple :

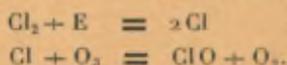
La décomposition de ClO_2 par la lumière



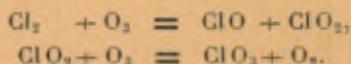
La décomposition de Cl_2O par la lumière



La décomposition de l'ozone par le chlore illuminé



La décomposition de l'ozone par le chlore à température modérée



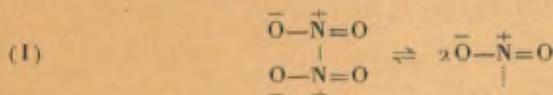
Dans la première comme dans la dernière de ces réactions ClO_3 donne lieu dans des conditions favorables, au cours d'une

réaction secondaire, à la formation de Cl_2O_4 que nous avons pu condenser, analyser et caractériser comme nouvel oxyde de chlore.

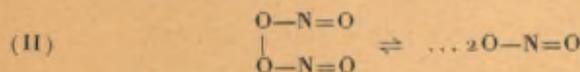
Un autre radical important pour la formation de CO Cl_2 (et pour sa décomposition) est CO Cl . Son existence a été supposée pour la première fois par Christiansen; elle a été prouvée avec certitude par nos recherches sur la vitesse de formation du phosgène à chaud ou à la lumière et par sa décomposition.

M. SUGDEN. — Comme M. Briner, je pense qu'il n'y a guère de raison d'admettre la polymérisation de NO en N_2O_2 .

On arrive encore à cette conclusion par l'étude d'une autre propriété physique, moins sensible que la densité, la susceptibilité magnétique. Celle-ci a une valeur négative; NO est paramagnétique, chaque molécule possédant un magnéton de Bohr. Sa susceptibilité ne diminue pas aux pressions élevées alors que N_2O_2 serait probablement (mais pas nécessairement) diamagnétique. On peut se faire une idée de la structure de NO_2 par des mesures du parachor du gaz liquéfié, ce dernier étant évidemment constitué de molécules N_2O_4 . Les valeurs observées concordent bien avec celles que l'on calcule à l'aide de la formule

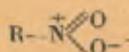


indiquant que dans la molécule simple résultant de la dissociation, la valence libre se trouve fixée sur l'azote. Mais le parachor s'accorde presque aussi bien avec une seconde représentation

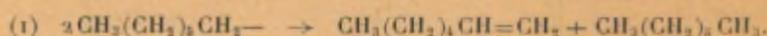


dans laquelle, après dissociation, c'est l'oxygène qui possède une valence disponible. L'oxygène paraissant avoir toujours plus d'affinité pour l'électron que l'azote, la première formule est plus probable.

Remarquons qu'elle est analogue à celle que l'on attribue aux dérivés nitrés

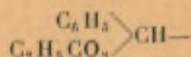


M^{me} RAMART. — Dans son intéressant rapport, M. Schlenk rappelle que lors de l'action du sodium sur l'iodure d'heptyle, il se forme, à côté du carbure $C_{14}H_{20}$, produit normal de la réaction, un mélange d'heptane et d'heptène (1). Il interprète cette réaction en admettant la présence du radical libre $CH_3(CH_2)_5CH_2-$



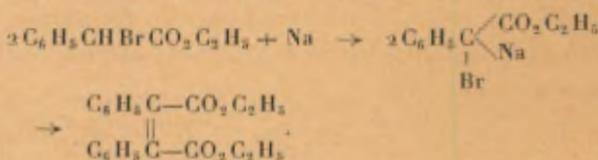
Je signale que si l'on traite le phénylbromacétate d'éthyle par Na ou par NH_2Na , on obtient un mélange d'éther diphenylmaléique et d'éther diphenylsuccinique et l'on observe un dégagement d'hydrogène, si l'on a employé du sodium, et d'ammoniac si l'on a fait agir NH_2Na .

Le dégagement d'hydrogène (ou d'ammoniac) écarte la possibilité d'interpréter la formation d'éther diphenylmaléique et succinique en invoquant la formation d'un radical libre monovalent

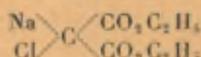


comme produit intermédiaire.

La formation d'éther diphenylmaléique s'explique très simplement en supposant qu'il se fait un dérivé bromé sodé



Conrad (*A.*, 209, p. 241) a pu mettre en évidence la formation d'un dérivé chloré sodé de l'éther malonique



par action de l'alcoolate de sodium sur l'éther chloromalonique.

Ce composé (qui n'a pas été isolé) traité par du chlorure de benzyle donne le chlorobenzylmalonate d'éthyle; si l'on chauffe en solution alcoolique ce dérivé chloré-sodé, il donne l'éther éthylène tétracarbonique

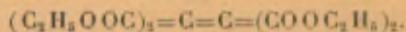


TABLE DES MATIÈRES.

	Pages.
1. Statuts de l'Institut International de chimie Solvay.....	v-x
2. Composition des Comités de l'Institut :	
a. Comité scientifique.....	x-xi
b. Commission administrative.....	x-xi
3. Liste des participants au troisième Conseil de Chimie [(1931)...]	xi-xii
4. Allocution du Président Sir William Pope.....	xiii-xiv

CONFIGURATION DES MOLÉCULES ORGANIQUES.

1. Rapport de M. W. H. Mills : Stéréochimie des composés cycliques	1-49
2. Discussion du rapport de M. Mills.....	50-60
3. Rapport de M. J. Bøeseken : Les spiranes.....	61-94
4. Discussion du rapport de M. Bøeseken.....	95-100
5. Rapport de M. H. Staudinger : Sur la structure des composés « à poids moléculaire élevé ».....	101-176
6. Discussion du rapport de M. Staudinger.....	177-190
7. Rapport de M. J. Timmermans : Quelques propriétés physiques des molécules organiques en relation avec leur constitution et leur configuration.....	191-227
8. Discussion du rapport de M. Timmermans.....	228-237
9. Rapport de M ^{me} Ramart-Lucas : Relations entre le spectre d'absorption et la structure des molécules organiques.....	239-282
10. Discussion du rapport de M ^{me} Ramart-Lucas.....	283-291
11. Rapport de M. S. Sugden : Les parachors.....	293-320
13. Discussion du rapport de M. Sugden.....	321-336

	Pages.
13. Rapport de M. Richard Kuhn : La stabilité des configurations spatiales et l'inversion de Walden.....	337-393
14. Discussion du rapport de M. Kuhn.....	394-411
15. Rapport de M. Bror. Holmberg : Les distances de réaction et l'inversion de Walden.....	413-422
16. Rapport de M. R. Robinson : Quelques aspects d'une théorie électrochimique du mécanisme des réactions organiques....	423-489
17. Discussion du rapport de M. Robinson.....	490-501
18. Rapport de M. Schlenk : Les radicaux libres.....	503-515
19. Discussion du rapport de M. Schlenk.....	516-523

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS et C^{ie}

QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, 55, A PARIS (6^e).

Envoi dans toute la France et l'Union postale contre mandat-poste ou valeur sur Paris.
Frais de port en sus (Chèques postaux : Paris 29 323).

- INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY.** — La Structure de la Matière. *Rapports et Discussions du Conseil de Physique tenu à Bruxelles, du 27 au 31 octobre 1913*, sous les auspices de l'Institut international de Physique Solvay, publiés par la Commission administrative de l'Institut et un des Secrétaires du Conseil. Un volume in-8° raisin (25 × 16) de XII-324 p., avec 21 figures..... 40 fr.
- INSTITUT INTERNATIONAL DE PHYSIQUE SOLVAY.** — Conductibilité électrique des métaux et Problèmes connexes. *Rapports et Discussions du quatrième Conseil de Physique tenu à Bruxelles du 24 au 29 avril 1924*, sous les auspices de l'Institut international de Physique Solvay, publiés par la Commission administrative de l'Institut. Un volume in-8° raisin (25 × 16) de VII-361 pages, avec figures..... 50 fr.
- INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY.** — Cinq questions d'Actualité. 1. *Isotopie et radioactivité*; 2. *Structure moléculaire et rayons X*; 3. *Structure moléculaire et activité optique*; 4. *La valence*; 5. *La mobilité chimique.* — *Rapports et Discussions du premier Conseil de Chimie tenu à Bruxelles du 21 au 27 avril 1922*, publiés par la Commission administrative de l'Institut et MM. les Secrétaires du Conseil. Un volume in-8° (25 × 16) de 336 pages, avec figures..... 40 fr.
- INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY.** — Deuxième Conseil de Chimie tenu à Bruxelles du 16 au 21 avril 1926 : **Structure et activité chimiques.** *Rapports et Discussions*, publiés par MM. les Secrétaires du Conseil, sous les auspices de la Commission scientifique de l'Institut. Un volume in-8° (25 × 16) de XIV-672 pages, avec figures..... 110 fr.
- INSTITUT INTERNATIONAL DE CHIMIE SOLVAY.** — Troisième Conseil de Chimie tenu à Bruxelles du 12 au 18 avril 1928 : *Rapports et Discussions sur des questions d'actualité*, publiés par MM. les Secrétaires du Conseil sous les auspices de la Commission scientifique de l'Institut. Un volume in-8° (25 × 16) de 560 pages, avec figures..... 70 fr.
- SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHYSIQUE.** — Recueil de Constantes physiques, publié par Henri ABRAHAM, Professeur à la Sorbonne, Secrétaire général de la Société française de Physique, et Paul SACERDOTE, Docteur ès Sciences, Professeur au Collège Chaptal, avec la collaboration d'un grand nombre de savants. Un volume in-4° (28 × 23) de XVIII-754 pages, avec figures et 5 planches. Relié..... 140 fr.