

Wir konnten bei normal gefütterten Ratten von dem der Mangeltiere ähnlichem Gewichte nach Linolsäure-, Linolensäure- oder Ölsäure-Verabreichung keine gesicherten Unterschiede in Bezug auf die Aktivität der Ausatemungskohlensäure feststellen¹²⁾. Es scheint uns ohne weiteres verständlich, dass bei gutem Ernährungszustande das noch wachsende Tier in Bezug auf die oxydative Verwertung nur geringfügig aufgenommener, selbst essentieller Fettsäuren, nicht unterschiedlich reagiert. Das kann sich aber, wie aus den mitgeteilten Befunden deutlich hervorgeht, ändern, wenn durch Mangel an lebensnotwendigen Fettsäuren und offenbar auch ungenügender Eiweiss-Versorgung geschädigte Tiere vorliegen.

Wir danken dem *Schweiz. Nationalfonds* für seine Unterstützung dieser Untersuchungen.

Zusammenfassung.

Es wird über die Gewinnung von ¹⁴C-Fettsäuren mit über die C-Kette verteilter Signierung berichtet und die Isolierung hochaktiver Ölsäure, Linolsäure und γ -Linolensäure aus dem Mycel in ¹⁴C-Acetat-haltiger Nährlösung gezüchteter Schimmelpilz beschrieben.

Nach peroralen Gaben kleiner Mengen dieser Verbindungen an nach *Burr & Burr* fettfrei ernährte Ratten, liessen sich auf Grund der Aktivität der Expirationskohlensäure Unterschiede im zeitlichen und quantitativen Ausmasse des völligen Abbaues feststellen. Am intensivsten wird γ -Linolensäure oxydiert, während Linolsäure in geringerer Ausmasse dem Abbau unterliegt und offenbar zurückgehalten wird. Der Abbau der Ölsäure ist intensiver als der der Linolsäure, aber geringer als der der Linolensäure.

Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

¹²⁾ *M. Rothlin*, Diss. med. Basel 1958 (im Druck).

116. Etude de composés d'addition des acides de *Lewis*. VII¹⁾. Moment de dipôle de composés formés par des nitrodérivés aromatiques et le bromure d'aluminium

par **P. Gagnaux**, **D. Janjic** et **B. P. Susz**.

(29. IV. 58.)

Au moyen de l'analyse thermique, *Menschutkin*²⁾ a, le premier, étudié les composés d'addition formés de nitrodérivés aromatiques et du bromure d'aluminium. *Ulich*³⁾ détermina ensuite leurs masses moléculaires par ébulliométrie et cryoscopie dans C₆H₆ et CS₂ et expliqua leur dimérisation partielle à l'état

¹⁾ VIème communication: *P. Chalandon & B. P. Susz*, *Helv.* **41**, 697 (1958).

²⁾ *B. Menschutkin*, *ж* **41**, 1053 (1909).

³⁾ *H. Ulich*, *Z. physikal. Chem. Bodenstein* Festband, 423 (1931).

dissous par une association du type dipôle-dipôle. A très forte dilution, cependant, ces composés d'addition, tout comme AlBr_3 , sont à l'état monomère. Enfin, *Nespital*⁴⁾ et *Sheka*⁵⁾ mesurèrent les moments de dipôle de complexes du nitrobenzène et de quelques-uns de ses dérivés monosubstitués, avec AlBr_3 et AlCl_3 ; ils montrèrent que l'addition de l'accepteur électronique produit une augmentation de ce moment d'environ 5,3 Debye, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que pour les composés d'addition d'une cétone aromatique: la benzophénone.

Mais les auteurs cités n'ont étudié que des solutions benzéniques de ces complexes et l'on sait que le bromure d'aluminium dissous dans le benzène possède un moment de dipôle considérable égal à 4,9 D⁶⁾. On peut alors se demander s'il était indiqué d'étudier ces composés d'addition dans ce dissolvant qui, bien que non-polaire, n'est pas sans action sur Al_2Br_6 . C'est la raison pour laquelle nous avons repris ces essais avec un autre dissolvant non-polaire, le sulfure de carbone, dans lequel le moment de dipôle de AlBr_3 a été trouvé égal à zéro⁶⁾.

Nos mesures ont porté sur les moments de dipôle des composés nitrés suivants (μ_n): $p\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$ et de leurs complexes 1:1 avec AlBr_3 (μ_c). A l'exception de celui du nitrobenzène⁷⁾, les moments de dipôle des dérivés nitrés et des complexes étaient inconnus en solution dans CS_2 . Le choix des para-substituants répond à la fois à leurs propriétés électroniques et à la solubilité limitée de la plupart de ces composés d'addition dans CS_2 .

Discussion des résultats.

L'examen du tableau I, qui résume nos essais (mesures données dans la partie expérimentale), montre tout d'abord que la variation ($\mu_c - \mu_n$) due à la formation du composé d'addition est très forte et vaut en moyenne 4,95 D.

Tableau I.

Moments de dipôle de nitrodérivés (μ_n) et de leurs composés d'addition avec le bromure d'aluminium (μ_c), mesurés à 20,0°, en solution dans le sulfure de carbone.

	μ_c	μ_n	$\mu_c - \mu_n$
$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	9,06	4,23	4,83
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	8,51	3,69	4,82
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$	7,45	2,38	5,07

Cette augmentation est du même ordre de grandeur que celle qui avait été mesurée en solution dans le benzène par *Nespital*⁴⁾ et par *Sheka*⁶⁾ (tableau II). Nos valeurs sont cependant un peu plus faibles; cette différence s'explique,

⁴⁾ *W. Nespital*, Z. physikal. Chem. B **16**, 153 (1932).

⁵⁾ *I. A. Sheka*, Zapiski Inst. Khim., Akad. Nauk. U.R.S.R. **7**, 56 (1940); Chem. Abstr. **35**, 2379 (1941); J. physic. Chemistry U.S.S.R. **16**, 99 (1942); Chem. Abstr. **37**, 6538 (1943).

⁶⁾ *H. Ulich & W. Nespital*, Z. Elektrochem. **37**, 559 (1931).

⁷⁾ 3,66 D d'après *H. O. Jenkins*, J. chem. Soc. **1934**, 480.

comme l'a montré *Jenkins*⁷⁾, par le fait que la polarisation moléculaire est, approximativement, inversement proportionnelle à la constante diélectrique du dissolvant. C'est ainsi que nous trouvons que le rapport des polarisations moléculaires de $C_6H_5NO_2, AlBr_3$ dans C_6H_6 et dans CS_2 vaut 1,19 alors que celui des constantes diélectriques de CS_2 et de C_6H_6 est égal à 1,15.

Tableau II.

Moments de dipôle de nitrodérivés (μ_n) et de leurs composés d'addition avec le bromure d'aluminium (μ_c), en solution dans le benzène.

	μ_c	μ_n	$\mu_c - \mu_n$	mesures de
p- $CH_3C_6H_4NO_2, AlBr_3$. . .	9,76	4,44	5,32	<i>Sheka</i> ⁵⁾
o- $CH_3C_6H_4NO_2, AlBr_3$. . .	9,30	3,69	5,61	<i>Sheka</i> ⁵⁾
$C_6H_5NO_2, AlBr_3$	9,30	3,94	5,36	<i>Nespital</i> ⁴⁾
o- $ClC_6H_4NO_2, AlBr_3$	9,56	4,33	5,23	<i>Sheka</i> ⁵⁾

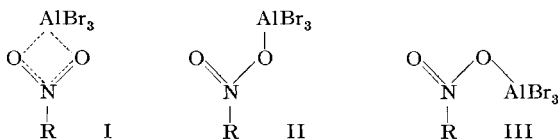
Le tableau II montre également que les moments de dipôle eux-mêmes sont dans tous les cas du même ordre de grandeur. Or, en solution benzénique, une éventuelle dissociation partielle des composés d'addition, donnant les molécules $RNO_2 + AlBr_3$, n'aurait pas été mise en évidence par les mesures, puisque tout se passe comme s'il se formait alors un complexe $C_6H_6, AlBr_3$, dont le moment de dipôle vaut 5,1 D lorsque l'on introduit dans le calcul le poids moléculaire correspondant: ainsi, la polarisation moléculaire de la solution ne se trouverait pas sensiblement modifiée par la dissociation du composé d'addition. Dans CS_2 , au contraire, où $AlBr_3$ présente un moment de dipôle nul, la dissociation aurait apporté un fort abaissement du moment. La concordance des résultats dans les deux dissolvants, en tenant compte de la différence de leurs constantes diélectriques, nous paraît indiquer que les composés d'addition non-dissociés sont présents aussi bien dans C_6H_6 que dans CS_2 .

Le pouvoir accepteur ou donneur du para-substituant a une influence marquée sur le moment de dipôle des dérivés nitrés comme sur ceux des composés d'addition avec $AlBr_3$, mais sans que l'effet sur le moment total des complexes soit sensiblement différent de celui exercé sur le dérivé nitré aromatique correspondant.

Il est possible d'envisager différentes hypothèses concernant la structure de ces composés d'addition en solution. S'ils étaient du type du composé que forme C_6H_6 avec $AlBr_3$, où ce dernier serait fixé sur le noyau benzénique par l'intermédiaire d'électrons π , le moment de la nouvelle liaison se trouverait approximativement perpendiculaire à celui du nitrodérivé primitif. Le système électronique du noyau aromatique étant probablement assez fortement perturbé, le dérivé para-butylé devrait présenter une mobilité accrue des électrons vis-à-vis du dérivé para-chloré. En négligeant toute variation de μ_n et en admettant que le moment additionnel dû à la fixation de $AlBr_3$ lui soit perpendiculaire, on calcule pour ce dernier 8,0 D (para-butylnitrobenzène), 7,7 (nitrobenzène) et 7,1 (para-chloronitrobenzène). Ces valeurs varient bien dans

l'ordre prévu, mais cette hypothèse ne nous satisfait cependant pas pour deux raisons. Tout d'abord, la valeur même de ce moment additionnel paraît beaucoup trop forte par comparaison avec le moment de AlBr_3 dans C_6H_6 ; l'examen du spectre infrarouge de ces composés d'addition, qui formera le sujet d'une communication ultérieure, montre d'autre part que les fréquences du noyau benzénique ne sont pas modifiées autant que celles du groupe $-\text{NO}_2$, au voisinage duquel doit alors se placer AlBr_3 .

On admettra donc une liaison entre atomes d'oxygène et d'aluminium, et deux structures de valence sont encore possibles, AlBr_3 pouvant être fixé symétriquement par rapport aux deux atomes d'oxygène (I) ou lié à un seul de ces atomes par une paire d'électrons précédemment libre. Dans cette dernière hypothèse et en admettant un angle de 120° entre les liaisons $\text{N}-\text{O}$ et $\text{O}-\text{Al}$, les modèles d'atomes de *Stuart-Briegleb* montrent que la rotation libre autour de la liaison $\text{N}-\text{O}$ est fortement restreinte; une position telle que III n'est pas réalisable et la liaison $\text{O}-\text{Al}$ ne doit pas s'éloigner fortement de la position II.



Quelle que soit donc la structure choisie, I ou II, le moment additionnel du groupe $\text{O}-\text{AlBr}_3$ est approximativement parallèle à celui du dérivé nitré primitif et de même sens. Le moment total mesuré est alors la somme arithmétique de $\mu(\text{OAlBr}_3)$ et de $\mu(\text{RNO}_2)$, et dans l'hypothèse de l'invariance de ce dernier, la valeur moyenne donnée plus haut (4,95 D) représente la somme des moments de liaison de $\text{O}-\text{Al}$ et de AlBr_3 , où AlBr_3 doit avoir adopté une structure tétraédrique. Or, cette valeur moyenne ne se laisse pour l'instant comparer qu'à celle de la benzophénone, seule cétone aromatique pour laquelle les moments de dipôle des composés d'addition ont été étudiés en solution benzénique:

$$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}, \text{AlCl}_3: \mu_c - \mu_n = 5,2^4), (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO}, \text{AlBr}_3: \mu_c - \mu_n = 5,3^5)$$

Ces moments additionnels sont donc du même ordre de grandeur et nous avons ainsi un argument supplémentaire pour admettre l'une des deux structures I ou II, semblables à celle que l'on attribue au composé d'addition de la benzophénone.

Partie expérimentale.

Préparation et purification des composés étudiés. — Bromure d'aluminium Siegfried, resublimé sous pression réduite à 85° . — Nitrobenzène Fluka, séché sur P_2O_5 et fractionné deux fois sous pression réduite; $n_D^{20} = 1,5528$. — Para-butylnitrobenzène tertiaire préparé selon Birch et coll.⁸⁾; $n_D^{20} = 1,4926$. — Para-chloronitrobenzène Fluka puriss., recristallisé dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ et CS_2 ; F. $83,5^\circ$.

⁸⁾ S. F. Birch et coll., J. Amer. chem. Soc. **71**, 1362 (1949).

La préparation des composés d'addition sera donnée dans une publication prochaine concernant les spectres infrarouges de ces corps. Ces composés ont toujours été recristallisés dans CS_2 avant chaque série de mesures, « à l'abri de l'humidité », pour éliminer avec certitude toute possibilité de décomposition. Il convient de prendre grand soin d'éliminer les impuretés des produits de départ et des dissolvants utilisés au cours des synthèses. L'expression « à l'abri de l'humidité » signifie que les manipulations ont été effectuées dans une cage à gants (humidité relative toujours inférieure à 5%).

Dissolvants et corps d'étalonnage. – Sulfure de carbone purifié selon Pestemer⁹), fractionné deux fois sur P_2O_5 et desséché ensuite 24 h sur P_2O_5 dans l'appareillage décrit par Mecke & Rosswog¹⁰). – Benzène exempt de thiophène purifié selon¹⁰). – Chlorobenzène Merck, purifié selon¹¹).

Mesure de la constante diélectrique (ϵ). Effectuée en solution dans CS_2 , à la température de $20,0^\circ$, au moyen d'un dipôlemètre¹²) comprenant une cellule de mesure étanche, dorée intérieurement, d'un volume de 4 ml et étalonnée entre $\epsilon = 2,28$ et $2,80$ par des solutions benzéniques fraîchement préparées de chlorobenzène. Nous avons admis

$$\epsilon^{20} = 2,2825 + 3,58 x,$$

où x est la fraction molaire du chlorobenzène. La constance de la température de la cellule est assurée à $\pm 0,02^\circ$ par un ultrathermostat de Haake. Les solutions sont préparées « à l'abri de l'humidité » dans des erlenmeyers rodés et la cellule est remplie dans les mêmes conditions avant d'être adaptée au dipôlemètre.

Mesure de la densité des solutions (d). Nous avons utilisé un pycnomètre de Sprengel-Ostwald modifié¹³) dont le remplissage et l'ajustage se font « à l'abri de l'humidité » dans la cage, où se trouve un thermostat secondaire (glycol dont la température est maintenue à $20,0^\circ$ par circulation d'eau provenant de l'ultrathermostat extérieur).

Mesure de l'indice de réfraction pour la raie D (D_D). Le réfractomètre d'Abbe, placé à l'intérieur de la cage, est équipé d'une cuve de chasse et relié directement à l'ultrathermostat ($20,0^\circ$): le travail « à l'abri de l'humidité » prévient toute décomposition par l'humidité atmosphérique.

Résultats des mesures. Le tableau III donne, en fonction des fractions molaires x_2 du dissous, les valeurs de ϵ_{12} , d_{12} et D_{12} mesurées en solution dans CS_2 , à $20,0^\circ$.

Le moment de dipôle, en unités Debye, est donné par

$$\mu = 0,01273 \sqrt{(P_2^\infty - R_2^\infty) T}.$$

La polarisation moléculaire à dilution infinie du dissous, P_2^∞ , a été calculée d'après Hedestrand¹⁴) selon:

$$P_2^\infty = \frac{(\epsilon_1 - 1)(M_2 - \beta M_1)}{(\epsilon_1 + 2)d_1} + \frac{3M_1\epsilon_1\alpha}{(\epsilon_1 + 2)^2 d_1},$$

où les indices se rapportent au dissolvant (1) et au dissous (2). Les coefficients α et β sont tirés des relations:

$$\text{constante diélectrique de la solution} = \epsilon_{12} = \epsilon_1(1 + \alpha x_2),$$

$$\text{densité de la solution} = d_{12} = d_1(1 + \beta x_2).$$

⁹) M. Pestemer, *Angew. Chem.* **63**, 118 (1951).

¹⁰) R. Mecke & K. Rosswog, *Z. Elektrochem.* **60**, 47 (1956).

¹¹) R. Mecke & K. Rosswog, *Angew. Chem.* **66**, 75 (1954).

¹²) Dipôlemètre DM Ol et cellules, *Wissenschaftlich-Technische Werkstätte, Weilheim*, mis à notre disposition par la *Société Académique de Genève (Fonds M. Birkigt et F. Firmenich)*, qui est ici très vivement remerciée.

¹³) A. Weissenberger, *Physical Methods of Organic Chemistry*, Interscience Publ. 1949, p. 266.

¹⁴) G. Hedestrand, *Z. physikal. Chem. B* **2**, 428 (1928); J. F. Halverstadt & W. D. Kummler, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 2988 (1942).

Tableau III.

x_2	ϵ_{12}	d_{12}	D_{12}^n		
$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$					
0,00	2,6426	1,2626	1,6276		
0,000513	2,6655	1,2623	1,6274		
0,000751	2,6757		1,6272		
0,001387	2,7040	1,2616	1,6271		
0,002660	2,7610	1,2609	1,6267		
0,004470	2,8405	1,2597	1,6260		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$					
0,00	2,6428	1,2623	1,6275		
0,000449	2,6581	1,2622	1,6274		
0,000832	2,6724				
0,001584	2,6975				
0,001852	2,7053	1,2620	1,6272		
0,002726	2,7324				
0,005745	2,8386	1,2614	1,6265		
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2$					
0,00	2,6453	1,2619	1,6275		
0,000443	2,6516	1,2620	1,6275		
0,001175	2,6620				
0,001807	2,6702	1,2623			
0,005200	2,7183	1,2628	1,6267		
0,013187		1,2639	1,6255		
x_2	ϵ_{12}	x_2	d_{12}	x_2	D_{12}^n
$p\text{-C}(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$					
0,00	2,6357	0,00	1,2624	0,00	1,6282
0,000093	2,6549	0,000144	1,2627	0,000147	1,6282
0,000120	2,6614	0,000465	1,2633	0,001290	1,6280
0,000157	2,6678	0,001330	1,2651		
0,000216	2,6789				
0,000404	2,7192				
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$					
0,00	2,6354	0,00	1,2629	0,00	1,6281
0,000124	2,6585	0,00108	1,2650	0,000231	1,6281
0,000315	2,6912	0,00126	1,2653	0,001890	1,6278
0,000385	2,7054	0,00300	1,2685		
0,000580	2,7408				
$p\text{-ClC}_6\text{H}_4\text{NO}_2, \text{AlBr}_3$					
0,00	2,6344	0,00	1,2620	0,00	1,6283
0,000193	2,6610	0,000056	1,2621	0,000202	1,6283
0,000355	2,6841	0,000316	1,2629	0,003400	1,6288
0,000360	2,6848	0,001900	1,2675		
0,000430	2,6945				

Les valeurs de ϵ_1 et de d_1 , pour la concentration $x_2 = 0,00$, ainsi que les coefficients α et β sont calculés des équations de droites de régression, établies par la méthode des moindres carrés à partir des données expérimentales (tableau III).

Nous n'avons pas extrapolé la réfraction moléculaire $R_2 \infty$ pour une longueur d'onde infinie, mais utilisé les indices pour la raie D. La valeur ainsi obtenue est un peu forte, mais comme l'on ne connaît pas la réfraction atomique, qui devrait être soustraite de $P_{2\infty}$ pour obtenir la polarisation d'orientation, cette approximation se trouve ainsi partiellement compensée. D'après Kortüm & Buck¹⁵⁾, elle est d'ailleurs sans conséquence sur la valeur du moment pour autant qu'il soit supérieur à 0,5 D, ce qui est le cas dans la présente recherche.

La réfraction moléculaire est alors donnée par

$$R_{2\infty}^D = \frac{(D_{n_1}^2 - 1)(M_2 - \beta M_1)}{(D_{n_1}^2 + 2)d_1} + \frac{3M_1 D_{n_1}^2 \alpha'}{(D_{n_1}^2 + 2)^2 d_1},$$

$$\text{indice de réfraction de la solution} = D_{n_{12}} = D_{n_1}(1 + \alpha'x_2)$$

où D_{n_1} et α' sont obtenus, eux aussi, à partir de droites de régression calculées à l'aide des valeurs expérimentales du tableau III. Le tableau IV résume les polarisations et réfractions moléculaires que nous avons calculées.

Tableau IV.

	$P_{2\infty}$	$R_{2\infty}^D$	$P_{2\infty} - R_{2\infty}^D$
p-C(CH ₃) ₃ C ₆ H ₄ NO ₂	433	57	376
C ₆ H ₅ NO ₂	322	35	287
p-ClC ₆ H ₄ NO ₂	159	40	119
p-C(CH ₃) ₃ C ₆ H ₄ NO ₂ .AlBr ₃	1820	89	1731
C ₆ H ₅ NO ₂ .AlBr ₃	1601	76	1525
p-ClC ₆ H ₄ NO ₂ .AlBr ₃	1241	72	1169

L'un de nous (P. G.) a bénéficié au cours du travail d'une subvention du *Fonds Marc Birkgit*, géré par la *Société Académique de Genève*, à laquelle nous exprimons toute notre reconnaissance pour l'aide qu'elle nous a apportée.

RÉSUMÉ.

Les auteurs ont préparé les composés d'addition de AlBr₃ avec les paratylnitrobenzène tertiaire, nitrobenzène et para-chloronitrobenzène. Ils ont déterminé les moments de dipôle de ces dérivés et des composés d'addition en solution dans CS₂, dissolvant dans lequel le bromure d'aluminium présente un moment de dipôle nul.

L'augmentation constante et relativement considérable du moment lors de la fixation de l'accepteur électronique (en moyenne 4,95 D) s'interprète, d'après l'hypothèse la plus probable, par la fixation de AlBr₃ au voisinage du groupe -NO₂.

Laboratoire de chimie physique, Université de Genève.

¹⁵⁾ G. Kortüm & M. Buck, Z. Elektrochem. 60, 53 (1956).