

- [5] G. O. DUDEK & R. H. HOLM, J. Amer. chem. Soc. *83*, 2099 (1961), and subsequent papers.  
[6] D. POCAR, G. BIANCHETTI & P. D. CROCE, Gazz. chim. ital. *95*, 1220 (1965).  
[7] J. A. POPE, W. G. SCHNEIDER & H. J. BERNSTEIN, «High Resolution Nuclear Magnetic Resonance», p. 239, McGraw-Hill, New York 1959.  
[8] G. STORK, A. BRIZZOLARA, H. LANDESMAN, J. SZMUSZKOVICZ & R. TERRELL, J. Amer. chem. Soc. *85*, 207 (1963).  
[9] G. BADDELEY, J. CHADWICK & H. T. TAYLOR, J. chem. Soc. *1956*, 451.  
[10] H. C. BROWN, J. chem. Soc. *1956*, 1248.  
[11] E. L. ELIEL, «Stereochemistry of carbon compounds», p. 267, McGraw-Hill, New York 1962.  
[12] A. ADAMS & R. SLACK, J. chem. Soc. *1959*, 3061.

## 241. Essais de réactions dissymétriques sur quartz optiquement actif

par Annie Amariglio, Henri Amariglio et Xavier Duval

Laboratoire du Professeur X. DUVAL, Centre de 1er Cycle,  
Boulevard des Aiguillettes, 54 Nancy

(22 I 68)

*Summary.* – I. Three catalytical reactions are investigated (hydrogenation of methylethylketone, dehydrogenation and dehydration of 2-butanol) the catalyst being optically active quartz, either pure or metal covered. Emphasis is laid upon the most appropriate experimental conditions, generally neglected heretofore, when stereospecificity may be expected in a catalytic heterogeneous reaction. Numerous attempts under carefully controlled conditions have always led to negative results. Apparent optical rotations sometimes observed are shown to result from an extraneous effect due to minute quartz particles carried away with the reaction products.

II. Attempts to separate at room temperature various racemic modifications (2-butanol, cobalt or chromium complexes, ammonium tartrate) by liquid-solid chromatography on optically active quartz have always led to negative results. The resolution of ( $\pm$ )-2-butanol at dry ice temperature was also unsuccessful.

III. The failure to observe any asymmetric effect in catalysis as well as in adsorption on optically active quartz prompts to a critical analysis of previous work where small but positive effects have been claimed. It is shown that most of the small rotatory powers observed are within the limit of error of the measurements and that a number of results are inconsistent or unlike. These may have been vitiated by an extraneous effect which has been recognised and had been overlooked previously (dichroism or double refraction due to minute quartz particles suspended in the observed liquid).

### I. RÉACTIONS CATALYSÉES

SCHWAB & RUDOLPH d'abord [1], TERENTJEW & KLABUNOWSKI plus tard [2 à 5] ont rapporté des résultats selon lesquels le quartz optiquement actif, utilisé comme catalyseur, seul ou recouvert de métal (catalyseur mixte), serait de nature à induire la dissymétrie dans une réaction chimique. Si la littérature [6 à 14] relate encore d'autres exemples illustrant le pouvoir stéréospécifique de ce catalyseur, elle mentionne également les échecs de plusieurs auteurs lors d'expériences nouvelles [9] [15] ou de tentatives en vue de reproduire certains des essais précédents [16].

Dans un article antérieur [17] nous avons analysé les travaux de synthèse asymétrique utilisant le quartz comme agent inducteur et avons constaté que l'action asymétrisante de ce minéral ne s'est jamais traduite que par une activité très faible du produit de la réaction.

Il nous a semblé que les conditions expérimentales peu soignées utilisées par les auteurs précédents pouvaient être, pour une bonne part, responsables de la petitesse des effets obtenus et qu'une amélioration de ces conditions – en particulier par l'emploi de catalyseurs mixtes rendus plus efficaces par une dispersion plus grande et plus homogène du métal sur le quartz optiquement actif – était de nature à conduire à des résultats plus nets et par là à permettre l'étude du mécanisme de ce type de réaction. Tel était le but du travail rapporté dans la première partie du présent Mémoire.

La plupart des travaux expérimentaux antérieurs portent sur la déshydrogénation et la déshydratation du butanol-2, réactions que les auteurs n'ont le plus souvent pu dissocier. Il nous a semblé nécessaire d'étudier séparément chacune de ces deux réactions dont les mécanismes sont sûrement différents. Comme nous l'avons signalé ailleurs [17], les seules tentatives d'hydrogénation asymétrique effectuées jusqu'ici ont abouti à des résultats nuls (hydrogénation de l'acide tiglique [1]) ou douteux (hydrogénation de l' $\alpha$ -pinène ou de l' $\alpha$ -phénylcinnamate d'éthyle [2] [4]). Nous avons alors trouvé logique d'inclure dans notre étude l'hydrogénation de la méthyl-éthyl-cétone. Les trois réactions étudiées ici concernent donc le butanol-2 et ont trait soit à sa synthèse stéréospécifique, soit à la décomposition (déshydrogénation ou déshydratation) stéréospécifique de son mélange racémique. Le choix de cet alcool se révèle judicieux, car il possède un pouvoir rotatoire spécifique  $[\alpha]_D^{20}$  égal à  $13,9^\circ$ , anormalement élevé dans les deux familles d'alcool dont il fait partie ( $\text{CH}_3\text{-CHOH-R}$  et  $\text{C}_2\text{H}_5\text{-CHOH-R}'$ ) [18].

### I. 1. Facteurs importants pour l'obtention de la stéréospécificité maximale. –

Un certain nombre de facteurs (taux de conversion, degré de recouvrement du quartz, température de la réaction) pourraient avoir une importance déterminante dans l'étude entreprise, et la petitesse des effets obtenus par les auteurs précédents (le pouvoir rotatoire indiqué n'atteint généralement que quelques centièmes et rarement le dixième de degré) pourrait résulter des valeurs défavorables choisies pour ces facteurs.

I. 1 a. *Le taux de conversion.* Lors d'une réaction de synthèse dissymétrique à partir d'un substrat symétrique (hydrogénation de la méthyl-éthyl-cétone, par exemple) le pouvoir rotatoire du condensat varie proportionnellement au rendement de la réaction si le pouvoir spécifique du catalyseur reste constant; mais il n'en est pas ainsi lors d'une réaction de décomposition stéréospécifique d'un composé racémique (déshydrogénation du butanol-2, par exemple), et il existe en ce cas un *rendement optimal* donnant lieu à un *pouvoir rotatoire maximal, pour le mélange de composés organiques issu du réacteur* (alcool et cétone).

Appelons  $x$  la fraction de butanol-2 déshydrogéné et supposons que le catalyseur dissymétrique (quartz gauche) déshydrogène  $s$  molécules d'alcool droit pour une d'alcool gauche ( $s > 1$ ). Un calcul simple montre que la valeur optimale de  $x$  est égale à  $(s + 1)/2s$  et correspond au maximum d'effet optique observable pour le mélange d'alcool et de cétone obtenu:  $[11,2 (s - 1)/2s]^\circ$  dans un tube de 1 dm. Cette valeur optimale de  $x$  varie entre 0,50 et 1 suivant la stéréospécificité du catalyseur (que caractérise le facteur  $s$ ). Pour des valeurs de  $x$  différentes de  $x$  optimal, le pouvoir rotatoire décroît rapidement. Indiquons, à titre d'exemple, que si  $s = 1,1$  le pouvoir rotatoire optimal vaut  $0,51^\circ$  ( $x$  optimal = 0,95), mais le pouvoir rotatoire obtenu pour  $x = 0,40$  (cas courant dans nos mesures) ne vaut que  $0,21^\circ$ .

On voit donc tout l'intérêt qu'il faut porter à réaliser le taux de conversion optimal, étant donné la décroissance rapide du pouvoir rotatoire observé quand on s'en écarte.

Pour les catalyseurs doués d'une stéréospécificité faible, il devient très important de pouvoir atteindre des taux de conversion élevés, donc d'exalter au maximum leur activité déshydrogénante.

D'autres facteurs influent sur la stéréospécificité et conduisent aussi à la nécessité de catalyseurs très actifs. Ce sont :

I. 1b. *Le degré de recouvrement du quartz optiquement actif.* Il est logique de supposer que la cause de l'activité dissymétrique de ces catalyseurs réside dans une adsorption différenciée des deux antipodes [17]. Dans le cas d'un catalyseur constitué d'un métal dispersé sur du quartz, le degré de recouvrement du support ne doit donc pas être trop élevé, de façon que les molécules d'alcool aient libre accès à la surface dissymétrique. Par ailleurs, l'adsorption asymétrique peut avoir des effets d'autant plus accentués que les molécules adsorbées participent plus rapidement aux étapes suivantes de la réaction. Le métal dont la quantité est limitée par le facteur précédent doit cependant assurer la déshydrogénation à une vitesse et à un taux suffisants. Il s'ensuit que l'efficacité des catalyseurs utilisés doit être très grande, et que l'existence d'un degré de recouvrement optimal paraît vraisemblable.

I. 1c. *La température de la réaction.* La température exerce un rôle direct et considérable sur le taux de stéréospécificité de la réaction [19] et on peut citer diverses raisons amenant toutes à concevoir une stéréospécificité d'autant plus grande que la température sera plus basse. Tout d'abord, l'élévation de la température peut exercer un effet perturbateur dans la mesure où elle favorise la racémisation du produit actif éventuellement formé et où elle ouvre la voie à la superposition de plusieurs mécanismes réactionnels dont en général un seul (ici un mécanisme catalytique) conduit à la stéréospécificité recherchée. Par ailleurs, cette stéréospécificité,  $s$ , que l'on peut caractériser par le rapport  $k_D/k_G$  des constantes de vitesse de formation des isomères droit et gauche si  $k_D > k_G$  (ou par  $k_G/k_D$  si  $k_D < k_G$ ), se met sous la forme :

$$s = \frac{A_D \cdot e^{-E_D/RT}}{A_G \cdot e^{-E_G/RT}} = \frac{A_D}{A_G} \cdot e^{\Delta E/RT}$$

si  $A_D$  et  $E_D$ ,  $A_G$  et  $E_G$  représentent les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation relatifs aux constantes  $k_D$  et  $k_G$  respectivement. Il est alors évident que la différence  $\Delta E = E_G - E_D$  des énergies d'activation de formation des deux isomères sera utilisée au mieux pour les températures de réaction les plus basses. Il apparaît donc ici aussi que les catalyseurs à utiliser doivent être des plus actifs, de façon à permettre l'obtention, à la température la plus basse possible, d'un taux de transformation optimal.

**I. 2. Catalyseurs utilisés.** – Le CENTRE NATIONAL D'ÉTUDE DES TÉLÉCOMMUNICATIONS nous a aimablement fourni des chutes identifiées de quartz droit et de quartz gauche synthétiques.

Les échantillons utilisés pour cette étude ont été broyés, séparément, dans un broyeur à disque vibrant en carbure de tungstène (AUXILIAIRE DE RECONSTRUCTION), jusqu'à obtention de particules de l'ordre du micron. L'aire spécifique de chaque échantillon de quartz gauche utilisé, mesurée par la méthode de BRUNAUER, EMMETT & TELLER [20], en traçant les isothermes d'adsorption du krypton à la température de l'azote liquide, est voisine de  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ; lorsque, pour certains essais, les échantillons sont attaqués à l'acide fluorhydrique dilué (cas de  $G_5^*$ , décrit dans le tableau 3), cette valeur tombe à  $0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ , mais cette dernière surface spécifique est cependant

environ trente fois supérieure à celle des échantillons utilisés par SCHWAB [1]. L'échantillon D<sub>1</sub> de quartz droit a une surface spécifique de 0,6 m<sup>2</sup>/g.

Pour les expériences de déshydratation du butanol-2, le quartz broyé est utilisé tel quel, ou éventuellement après décapage à l'acide fluorhydrique.

Pour les expériences d'hydrogénation de la méthyléthylcétone ou de déshydrogénation du butanol-2, le quartz broyé – et éventuellement décapé par de l'acide fluorhydrique – sert de support à un métal dispersé (Ni ou Pt). Nous avons vu dans le paragraphe précédent la nécessité d'utiliser des catalyseurs divisés, très efficaces, conduisant à basse température, à des taux de conversion élevés, malgré la faible quantité de métal. La dispersion du métal doit, de ce fait, être grande, et sa répartition, homogène. La technique de préparation des catalyseurs, déjà utilisée dans notre laboratoire depuis plusieurs années [21], nous a semblé tout-à-fait opportune. Elle consiste essentiellement à imprégner le support – ici le quartz – par une solution d'un sel du métal choisi, à la geler et à éliminer la glace par sublimation. Les métaux utilisés sont le nickel et le platine, introduits, le premier, sous forme de nitrate (HOPKIN & WILLIAMS, qualité ANALAR, n° 6056), le dernier, sous forme d'acide chloroplatinique (JOHNSON, MATTHEY & Co.).

La décomposition thermique du nitrate de nickel et la réduction, sous courant d'hydrogène, de l'oxyde obtenu se font aux températures les plus basses possible (300° et 250° respectivement). L'acide chloroplatinique est réduit à 300°, sous courant d'hydrogène pendant une douzaine d'heures. Le métal ainsi déposé est très divisé et possède une activité catalytique très élevée, précédemment mise en relief lors de l'étude de l'oxydation catalytique du graphite [21] [22] et de celle de l'équilibre de déshydrogénation du butanol-2, atteint à des températures notablement plus basses que celles utilisées jusqu'ici [22] [23].

Les degrés de recouvrement des catalyseurs utilisés (décrits dans les tableaux 1 et 3) sont calculés en rapportant la surface occupée par le métal à la surface totale de l'échantillon (la surface d'un atome de nickel ou de platine est prise égale à 10 Å<sup>2</sup>).

**I. 3. Méthodes d'étude des réactions et appareillage.** – I. 3a. *Hydrogénation de la méthyléthyl-cétone.* Les essais ont d'abord été effectués par la méthode statique dans un appareil d'hydrogénation classique (à secousses), puis par la méthode dynamique dans un appareil simplifié par rapport à celui utilisé pour effectuer la déshydrogénation du butanol-2, et que nous décrivons plus bas. Dans ces deux cas, l'analyse réfractométrique du mélange issu du réacteur renseigne sur le rendement global.

I. 3b. *Déshydrogénation du butanol-2.* La méthode d'étude est la méthode dynamique: un gaz porteur inerte (azote) amène les vapeurs de butanol-2 au contact du catalyseur. Cette méthode présente divers avantages: réglage plus aisé du débit de réactant, possibilité de variation de sa pression partielle. Après condensation des vapeurs organiques (alcool et cétone), l'hydrogène produit peut être dosé de façon continue dans le gaz sortant (mélange d'azote et d'hydrogène) par mesure différentielle de conductivité thermique. L'analyse réfractométrique du condensat (réfractomètre d'ABBE – modèle B de ZEISS) permet en outre, grâce à l'utilisation d'une courbe étalon préalable, de connaître le taux de conversion de l'alcool, et l'accord entre ces deux méthodes exclut toute réaction parasite.

L'appareillage utilisé est analogue à celui décrit dans une publication antérieure [23].

Pour les expériences les plus précises, nous avons amélioré progressivement le système de purification des gaz. L'azote utilisé (qualité «U» de «L'AIR LIQUIDE») comporte, selon les indications des fournisseurs, moins de 5 millièmes d'oxygène et moins de 5 millièmes d'eau; en supposant un débit de 3 l/h, la quantité d'oxygène mise au contact de la partie métallique du catalyseur est de  $1,34 \cdot 10^{-6}$  at-g/h. Si nous admettons que le métal est uniformément dispersé et que tous les atomes sont responsables au même titre de l'activité du catalyseur, en 26 h, un catalyseur comportant  $3,45 \cdot 10^{-5}$  at-g de nickel, par exemple, (ce qui correspond à l'un des catalyseurs utilisés) est entièrement oxydé. Nous avons constaté effectivement que l'activité de nos catalyseurs, considérable en début de réaction, décroît très vite avec le temps, et qu'une brève réduction vers 200–250°C la régénère. Or, si l'on veut recueillir un condensat de volume suffisant en vue d'un examen polarimétrique (échantillons de 2 à 7 ml), il est nécessaire de faire fonctionner l'appareil plusieurs heures durant lesquelles le rendement de la réaction n'est pas constant. Pour pallier cet inconvénient, dont nous avons vu plus haut l'importance, il importe de purifier au

mieux, en oxygène, le gaz porteur. Par approches successives, nous avons été amenés à monter un ensemble de purification poussée, comportant en série:

- 1) un four à 450 °C, contenant 4 kg de fil de cuivre;
- 2) deux fours à 350 et 300 °C, comportant du nickel réduit dispersé sur gel de silice (degré de recouvrement: 44%). Le gel a été grossièrement imprégné d'une solution saturée de nitrate, essoré, séché à l'étuve. Le nitrate a été décomposé vers 350 °C, puis l'oxyde a été réduit *in situ* à la température d'utilisation;
- 3) un four à 250 °C, contenant du nickel réduit dispersé sur gel de silice. La première partie de la colonne a été traitée par une solution saturée de nitrate (ce qui conduit à un degré de recouvrement de 44%), la seconde partie a été traitée par une solution dix fois plus diluée (degré de recouvrement de 4%). La technique de préparation de ce nickel dispersé sur gel est la même que celle utilisée pour nos catalyseurs. Ainsi le dernier étage de purification se trouve-t-il constitué par un catalyseur analogue à celui étudié, mais de masse beaucoup plus considérable.

Cet ensemble de purification n'était pas encore totalement suffisant, et l'empoisonnement de nos catalyseurs subsistait, quoique considérablement plus lent. L'activité initiale était également régénérée par réduction. Dès lors, il apparaissait logique de suspecter les traces d'eau contenues dans le gaz porteur. Nous avons donc installé:

- 1) une première colonne de gel de silice activé, située avant l'ensemble des fours de purification et destinée à éviter l'oxydation par l'eau du nickel dispersé contenu dans ces fours;
- 2) une deuxième colonne de gel de silice activé à la sortie des fours précédents;
- 3) pour la purification ultime, un piège  $P_1$  constitué d'un tube de verre Pyrex de 12 mm de diamètre intérieur, rempli de billes de verre, et immergé dans de l'air liquide. Ce piège est constitué par l'imbrication de deux hélices: l'hélice d'entrée (descendante) se raccorde au fond du vase de DEWAR à l'hélice de sortie qui est ascendante. Cette disposition particulière correspond à une grande longueur de tube (4 m) et permet d'obtenir une efficacité peu sensible aux variations du niveau d'air liquide à l'intérieur du vase de DEWAR. De tels pièges sont utilisés dans notre laboratoire depuis plusieurs années pour la purification ultime, en eau, de l'air servant à l'étude de la combustion du graphite [24].

Nous ne pouvons pas chiffrer la pureté du gaz sortant de cet ensemble de purification, mais un échantillon analysé à l'aide d'un spectromètre de masse MS 10 (ASSOCIATED ELECTRICAL INDUSTRIES LIMITED) ne présente aucun pic correspondant à l'oxygène et à la vapeur d'eau, ce qui indique une teneur en ces deux gaz inférieure à 3 millionièmes. Malgré le perfectionnement apporté à notre installation, les catalyseurs dispersés de nickel continuent à s'empoisonner, mais de façon considérablement plus lente. Ceux de platine présentent, après une période de décroissance, un palier d'activité. Une hypothèse simple permet d'expliquer ces deux comportements. Le butanol-2 utilisé contient entre 0,1 et 0,5% d'eau. La pression partielle en alcool est habituellement de 60 Torr, ce qui entraîne une concentration en eau de 100 à 500 millionièmes au niveau du catalyseur. Cette eau, ainsi que celle qui peut apparaître comme produit secondaire au cours de la réaction, peut oxyder le nickel et s'adsorber de façon équilibrée à la surface du platine. La nécessité d'une dessiccation suffisante du butanol-2 pose un problème qui n'a pu être résolu.

Pendant, il est clair que les conditions opératoires qui sont les nôtres sont plus soignées que celles des auteurs précédents et tiennent compte, pour le mieux, de facteurs importants pour l'obtention d'une bonne stéréospécificité.

I. 3c. *Déshydratation du butanol-2*. On utilise l'appareil décrit en I. 3b. Les pièges  $P_2$  et  $P'_2$  sont refroidis à  $-50^\circ \pm 5^\circ$ , température qui permet de condenser l'eau produite au cours de la réaction, sans condenser simultanément les butènes qui l'accompagnent. Bien que l'étalonnage précis du catharomètre ne soit pas réalisable, la variation relative du signal en fonction de la température fournit de bonnes indications sur le rendement de cette réaction et permet, en particulier, d'en suivre grossièrement la variation.

**I. 4. Polarimètres utilisés.** - Le premier polarimètre utilisé est un polarimètre visuel à double pénombre, HILGER M-412, éclairé par une lampe à vapeur de sodium. La précision et la sensibilité annoncées de ce polarimètre sont de  $0,01^\circ$ . Leur atteinte est des plus laborieuses et nous pensons, pour notre compte, qu'une lecture sur cet instrument, inférieure au dixième de degré,

n'a aucune signification. La diminution de l'angle de pénombre permettrait en principe d'accroître la sensibilité, mais un compromis doit être trouvé du fait qu'inversement la luminosité décroît. Pour toutes nos expériences, nous l'avons choisi égal à 5°. L'utilisation de cuves à fenêtres amovibles (le remplissage se faisant alors par une extrémité) est sujette à caution car il est très douteux que les tensions des fenêtres soient les mêmes pour le zéro et pour la mesure du pouvoir rotatoire de la solution étudiée. Nous avons donc le plus souvent utilisé un tube polarimétrique de 1 dm de long, dont les deux fenêtres sont scellées et qui possède une ouverture centrale pour le remplissage. Avant chaque passage d'échantillon, une mesure effectuée sur la cuve remplie d'éthanol permet d'en obtenir le zéro et d'éliminer ainsi toute perturbation de la mesure ultérieure par d'éventuelles tensions parasites.

Les valeurs du pouvoir rotatoire obtenues par les auteurs précédents, ainsi que celles de nos essais préliminaires, se situent à la limite de sensibilité des polarimètres classiques à pénombre (dont le polarimètre HILGER M-412 représente un modèle relativement perfectionné). Pour continuer et approfondir l'étude des phénomènes étudiés, il a été nécessaire d'utiliser un polarimètre électronique ROUSSEL-JOUAN, n° 1885. Cet appareil, automatique, utilise une cellule photomultiplicatrice (et non l'œil humain) comme détecteur d'équilibre lumineux, et la grandeur mesurée, qui peut ici être enregistrée, est l'intensité d'un courant électrique. Sur son échelle la plus sensible, deux divisions correspondent à un millième de degré, et la précision et la sensibilité répondent à la valeur annoncée de  $\pm 0,0005^\circ$ . La cellule de polarimétrie classique est remplacée par des cuves parallélépipédiques en acier inoxydable, dont les surfaces transparentes sont des lamelles de microscope. Les cuves utilisées, de 0,5, 2 et 7 cm de long, présentent deux ajutages de remplissage qui permettent leur utilisation éventuelle comme cuves à circulation.

**I. 5. Résultats.** – I. 5a. *Essais préliminaires.* Pour les premiers essais effectués, nous ne disposions que du polarimètre HILGER. Ces essais ont porté aussi bien sur l'hydrogénation de la méthyl-éthyl-cétone (méthyl-éthyl-cétone pour chromatographie, RIEDEL DE HAEN, n° 33047) que sur la déshydrogénation du butanol-2 (butanol-2 pour chromatographie, RIEDEL DE HAEN, n° 33066). Le tableau 1 indique les caractéristiques des divers catalyseurs et leur utilisation.

Tableau 1. *Caractéristiques des catalyseurs utilisés pour les essais préliminaires*

Catalyseur	Support	Métal	Masse de support (g)	Quantité de métal ( $10^{-5}$ at-g)	Degré de recouvrement (%)	Utilisation
G <sub>1</sub> à G <sub>9</sub>	quartz G	Ni (étuve)	3	8,5	85	hydrogénation en méthode statique
G <sub>10</sub> à G <sub>12</sub>	quartz G	Ni (étuve)	3	8,5	85	hydrogénation en méthode dynamique
G <sub>13</sub> à G <sub>14</sub>	quartz G	Ni (lyophilisation)	3	8,5	85	hydrogénation en méthode dynamique
G <sub>14</sub> , G <sub>15</sub> et G <sub>16</sub>	quartz G	Ni (lyophilisation)	3	8,5	85	déshydrogénation en méthode dynamique

La réaction est menée soit à 50° (méthode statique), soit entre 140 et 150° (méthode dynamique), le choix de cette température résultant d'un compromis relatif aux effets contradictoires d'une élévation de température (la vitesse de la réaction croît, mais la constante de l'équilibre décroît, et, de ce fait, le rendement maximal en butanol devient plus faible). Les rendements obtenus varient de 30 à 60%. L'examen polarimétrique des produits de la réaction conduit toujours à des pouvoirs rotatoires faibles, à la limite de sensibilité de l'appareil, se situant pour la plupart à

0,03–0,04° et n'atteignant que rarement le dixième de degré. On trouvera dans la thèse de l'un de nous (A.A.) ([25], p. 27 et 28) le détail des résultats obtenus. Le tableau 2 reproduit, à titre d'exemple, les pouvoirs rotatoires obtenus dans le cas particulier de la déshydrogénation du butanol-2.

Tableau 2. *Pouvoirs rotatoires obtenus lors de la déshydrogénation du butanol-2, catalysée par les catalyseurs G<sub>14</sub>, G<sub>15</sub> et G<sub>16</sub>*

Catalyseur	G <sub>14</sub>	G <sub>15</sub>	G <sub>16</sub>
Rendement (%)	40	60	50
Rotation*) (en degré)	– 0,02	– 0,03	– 0,04

\*) Moyenne de 10 à 15 lectures réalisées en faisant passer alternativement chacune des deux plages, de la lumière à la pénombre.

Au terme de ces essais, les résultats obtenus étaient faibles et douteux. Il nous a cependant semblé que leur existence était réelle, mais demandait à être confirmée par l'emploi d'un polarimètre plus sensible. De plus, l'étude quantitative des effets stéréospécifiques ne pouvait être abordée qu'en tenant compte des facteurs dont nous avons discuté en I. 1. et impliquait la mise au point de catalyseurs divisés très actifs.

I. 5b. *Essais soignés.* – L'appareil de mesure est ici le polarimètre photo-électrique utilisant la raie D du sodium; l'appareil où s'effectue la réaction, celui décrit en I. 3b. Les catalyseurs utilisés sont décrits dans le tableau 3. Les réactions étudiées sont la déshydrogénation et la déshydratation du butanol-2. Le butanol-2 utilisé est le même que pour les essais préliminaires. Ses caractéristiques (Eb. 99,5°/760 Torr;  $n_D^{25} = 1,3949$ ;  $n_D^{20} = 1,3970$ ) sont conformes aux données de la littérature [26].

Tableau 3. *Caractéristiques des catalyseurs utilisés pour les essais soignés*

Catalyseur	Support	Métal	Masse de support (g)	Quantité de métal (10 <sup>-5</sup> at-g)	Degré de recouvrement (%)	Utilisation
G' <sub>1</sub>	quartz G	Ni (lyophilisation)	1,5	0,75	15	déshydrogénation
G' <sub>2</sub>	quartz G	Ni (lyophilisation)	2	1,5	23	déshydrogénation
G' <sub>3</sub>	quartz G	Pt (lyophilisation)	2	3,45	52	déshydrogénation
G' <sub>4</sub>	quartz G	néant	1	0	0	déshydratation
G' <sub>5</sub>	quartz G lavé à FH	Pt (lyophilisation)	2	1,72	260	déshydrogénation
D' <sub>1</sub>	quartz D fraîchement broyé	néant	4,8	0	0	déshydratation

i) *Première série d'essais.* – *Déshydrogénation du butanol-2.* Les catalyseurs G'<sub>1</sub> et G'<sub>2</sub>, à faible degré de recouvrement en nickel, connaissent un empoisonnement dont la rapidité ne permet pas toujours l'examen polarimétrique du condensat résultant de leur activité maximale.

$G_1'$  conduit pour un essai à 200°C, effectué immédiatement après sa régénération, à un taux de conversion moyen de 41%, puis, pour un second essai à la même température, à un taux qui n'est plus que de 15%. L'examen polarimétrique (cuve de 7 cm) des deux condensats correspondants conduit aux pouvoirs rotatoires respectifs de:

$$- 0,001^\circ \text{ et } 0,000^\circ$$

$G_2'$  présente une activité initiale élevée qui permet d'assurer à 200°C la transformation de 63% du butanol-2, mais qui décroît de façon trop rapide pour permettre une mesure relative à un tel taux. En définitive, les condensats obtenus à 200 puis à 130°C dénotent des rendements moyens respectifs de 6 et 2% et des activités optiques correspondantes (dans la cuve de 7 cm) égales à:

$$- 0,001^\circ \text{ et } - 0,001^\circ .$$

$G_3'$ , à faible degré de recouvrement en platine, connaît un comportement plus stable permettant d'obtenir à 180°C, et pour deux essais successifs, des rendements de 45%. L'examen polarimétrique (cuve de 7 cm) conduit pour ces deux essais aux rotations de:

$$0,000^\circ \text{ et } - 0,001^\circ .$$

*Déshydratation du butanol-2.* Le quartz nu, finement pulvérisé, catalyse dès 150° cette réaction<sup>1)</sup>. Le condensat est constitué d'un mélange d'eau et de butanol-2, qui, à partir d'une certaine teneur en eau, se sépare en deux phases. La phase légère, constituée de l'alcool ayant dissous un peu d'eau (environ 10%), est examinée au polarimètre. Les pouvoirs rotatoires des produits obtenus à diverses températures, comprises entre 250 et 500°, ne sont pas supérieurs aux précédents ( $- 0,001$ ;  $- 0,002^\circ$ ).

Les essais préliminaires avaient conduit à la conclusion que, s'il y avait pouvoir rotatoire, celui-ci était de l'ordre de grandeur de la sensibilité de l'appareil (0,01 à 0,1°). Ici, à nouveau, quelles que soient les conditions opératoires (réactions différentes, métal nouveau, degrés de recouvrement divers, cellules polarimétriques de différentes longueurs, températures variées, appareil plus sensible), nous sommes ramenés à étudier un phénomène à la limite de sensibilité d'un appareil ( $\pm 0,0005^\circ$ ). Pour les mesures effectuées à l'aide du polarimètre à pénombre HILGER, la fatigue visuelle et la subjectivité pouvaient être causes d'erreurs. Ici, les résultats ne peuvent être suspectés, puisqu'obtenus à l'aide d'un appareil automatique à lecture directe, et l'on en vient dès lors à douter de la possibilité pour le quartz optiquement actif d'induire une dissymétrie au cours d'une réaction.

ii) *Seconde série d'essais; observation d'un effet perturbateur.* Nous avons cependant tenté une nouvelle série d'expériences. Certains auteurs considèrent que le quartz naturel possède une couche amorphe et que, après broyage, les particules se recouvrent rapidement d'une telle couche dont l'épaisseur est diversement estimée de 0,9 [27] à 5000 Å [28]. Selon ALEXANIAN [29], cette couche amorphe, de 100 Å d'épaisseur, peut être éliminée si on répète trois fois un lavage de 10 minutes à l'acide fluorhydrique

<sup>1)</sup> Notons qu'en raison du craquage facile des butènes, il convient d'éviter les températures élevées; entre 400 et 500°C (températures utilisées par SCHWAB [1] pour l'étude de cette réaction), le quartz se recouvre progressivement d'un dépôt de carbone et perd son activité qu'un passage d'air à 500°, durant une dizaine d'heures, régénère totalement.

dilué, suivi d'un rinçage à l'eau, et si on termine par un séchage. Cette couche désorganisée se régénérerait peu à peu à l'air (sa régénération est totale en 24 à 72 heures, selon l'humidité de l'atmosphère). Pour cette nouvelle série d'essais (catalyseurs  $G'_5$  et  $D'_1$ ), nous avons donc utilisé de la poudre de quartz constituée de particules de l'ordre du micron, et provenant d'un échantillon anciennement broyé mais régénéré à HF ( $G'_5$ ) ou d'un échantillon fraîchement broyé ( $D'_1$ ). Ce quartz a servi tel quel comme catalyseur de déshydratation, et recouvert de platine, comme catalyseur de déshydrogénation. Cette série d'essais, décrite en détail dans la thèse de l'un de nous (A.A.) ([25], p. 30 à 35), a abouti à un résultat inattendu.

Le condensat obtenu, trouble, est une suspension stable de fines particules ou gouttelettes. Le passage au polarimètre de ce liquide conduit à un «pouvoir rotatoire» variant, selon l'échantillon liquide, entre quelques millièmes et plusieurs centièmes de degré; mais il convient de noter que ce «pouvoir rotatoire» est lié à la présence du corps en suspension parce qu'il décroît avec le temps, alors que ce corps sédimente, pour s'annuler au bout de quelques heures à quelques jours, selon l'essai. Cette observation pourrait conduire à penser que les particules en suspension sont constituées d'une matière optiquement active qui résulterait de transformations secondaires et complexes du butanol-2 et de ses produits de dégradation. Cependant, une telle hypothèse se concilie mal avec l'inactivité absolue du butanol lui-même dont la dégradation, aussi complexe soit-elle, devrait être globalement asymétrique. Ces particules, une fois isolées, se révèlent en fait incombustibles et insolubles, aussi bien dans l'eau que dans divers solvants organiques. Leur nature organique devient dès lors douteuse, et l'on en arrive à penser qu'il s'agit en réalité de fines particules de quartz, entraînées sur plus d'un mètre de canalisation par le gaz porteur (circulant au débit de 2 à 3 l/h). Des clichés pris au microscope électronique permettent effectivement d'attribuer à ces particules des dimensions allant du dixième de micron au micron. Le fait pour le quartz utilisé dans ces essais d'être fraîchement broyé ou régénéré à HF, doit vraisemblablement modifier l'adhésivité des particules qui le constituent et diminuer la cohésion des gros agrégats et des fines que le gaz peut alors entraîner. Ainsi s'explique aisément l'observation selon laquelle, après un certain nombre de jours de fonctionnement du catalyseur, le condensat obtenu devient limpide, par suite simplement de l'épuisement du catalyseur en ses grains les plus fins et fluidisables par le gaz porteur.

Il convient toutefois de souligner que les particules de quartz droit, aussi bien que celles de quartz gauche, conduisent à l'observation de «pouvoirs rotatoires» gauches et donc sans relation directe avec l'activité optique du quartz. Nous avons alors examiné ce phénomène parasite de façon détaillée et effectué un certain nombre d'observations dont nous ne rapportons ici que les conclusions.

L'état en suspension des particules est, seul, responsable de la rotation apparente du plan de polarisation de la lumière, et une suspension homogène d'un corps optiquement inactif finement broyé (verre Pyrex ou silice amorphe, par exemple) conduit au même résultat. On acquiert l'impression que le phénomène parasite provient de l'établissement dans le liquide étudié d'une *biréfringence* ou d'un *dichroïsme*, dus à l'orientation plus ou moins complète que les particules anisométriques présentent du fait de leur chute dans le champ de la pesanteur. Ce phénomène, qui est à rapprocher de la biréfringence d'écoulement observée pour certaines solutions colloïdales ou de

la biréfringence des suspensions de particules colloïdales soumises à un champ magnétique (effet MAJORANA) [30], se traduirait alors partiellement par une altération du vecteur lumineux aussi bien en grandeur qu'en direction, sans qu'on puisse le confondre avec un quelconque pouvoir rotatoire. Du reste, la rotation apparente du plan de polarisation de la lumière, provoquée par les suspensions de particules non-colloïdales s'orientant sous l'influence d'un champ (magnétique, électrique ou de gravitation), a fait l'objet de nombreuses études au début du siècle [31] pour ensuite tomber dans l'oubli, si l'on excepte les travaux de PROCOPIU [32] datant de 1924 et un article récent de HELLER [33]. Ce même auteur attire ailleurs [34a] l'attention des expérimentateurs sur différents phénomènes conduisant à l'observation d'un changement d'orientation du plan de polarisation de la lumière, et qui ne consistent pas en une activité optique (dichroïsme linéaire, biréfringences diverses). De simples mouvements de convection peuvent quelquefois suffire à provoquer une telle rotation. Ces différentes observations ne font que rendre plus impérative encore la nécessité, habituellement préconisée d'ailleurs, pour les liquides observés, d'être optiquement vides.

La non-observation de cette condition a, du reste, déjà conduit certains auteurs [35] [36] à considérer comme pouvoir rotatoire un dichroïsme créé par l'application d'un champ électrique à une solution tenue pour limpide, mais dont un examen plus poussé a montré ultérieurement qu'elle était en réalité une suspension de très fines particules. Cette solution soigneusement filtrée n'a ensuite conduit à aucun effet décelable [36] [37].

**I. 6. Conclusion.** – Au cours des expériences effectuées, les résultats ont donc été de deux sortes: négatifs pour la plupart, apparemment positifs par suite d'un phénomène perturbateur, pour des échantillons fraîchement broyés ou régénérés par attaque à l'acide fluorhydrique dilué.

L'adsorption préférentielle par le quartz d'un des antipodes d'un racémique devant jouer un rôle essentiel dans le déroulement des réactions dissymétriques utilisant ce minéral sous forme active comme agent inducteur [17], nous avons alors tenté la séparation chromatographique de divers racémiques sur colonne de quartz optiquement actif, ainsi que l'avaient fait antérieurement d'autres auteurs<sup>2)</sup>. Dans le chapitre suivant nous rapportons les différents essais effectués en ce sens.

## II. RÉOLUTIONS CHROMATOGRAPHIQUES

**II. 1. Composés chimiques étudiés.** – Le premier racémique organique qu'il était logique d'essayer ainsi de résoudre – au moins partiellement – était évidemment le butanol-2.

Divers auteurs ont pensé avoir réussi le dédoublement chromatographique de nombreux complexes sur colonne de quartz. Les résultats de ces essais sont peu nets et parfois contradictoires. Nous avons choisi comme racémiques deux complexes parmi ceux antérieurement considérés comme résolus:  $[\text{Cr}(\text{CrO}_4)_3]\text{K}_3$  et  $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ .

Pour le premier de ces corps, les résultats de KARAGOUNIS [10] s'accordent avec ceux de SCHWEITZER & TALBOTT [11] quant au stéréoisomère le plus fortement

<sup>2)</sup> Pour une revue sur les essais antérieurs de résolution chromatographique sur quartz optiquement actif, voir [17].

adsorbé. Par contre, en ce qui concerne le complexe cobaltique, les résultats de TSUCHIDA [9] et ceux de SCHWEITZER & TALBOTT sont en désaccord sur ce même point.

L'acide tartrique présente quatre groupements fonctionnels, et ce fait, ainsi que nous le verrons dans une prochaine publication [38], pourrait favoriser l'adsorption préférentielle d'un de ses antipodes à la surface du quartz. A l'acide tartrique nous avons toutefois préféré pour nos essais chromatographiques le tartrate d'ammonium en raison de son pouvoir rotatoire trois fois plus élevé ( $[\alpha]_D = 35,8^\circ$  pour le sel, contre  $12^\circ$  pour l'acide libre).

**II. 2. Préparation des composés étudiés et leurs caractéristiques.** – Le butanol-2 utilisé est le butanol-2 pour chromatographie RIEDEL DE HAEN, n° 33066. Ses caractéristiques, ainsi que celles des autres composés étudiés ici, sont données dans le tableau 4.

Le trioxalatochromate de potassium,  $K_3[Cr(C_2O_4)_3]$ ,  $3 H_2O$ , est préparé, selon un procédé connu [39].

Le chlorure de tri-(éthylène-diamine)-cobalt,  $[Co(en)_3]Cl_3$ , est préparé selon le procédé indiqué par FERNELIUS [40].

On obtient la solution de ( $\pm$ )-tartrate d'ammonium voulue, en amenant à pH 7, par addition d'ammoniaque, une solution d'acide ( $\pm$ )-tartrique de dilution convenable et dont on a vérifié préalablement, par observation polarimétrique, qu'elle ne contenait pas d'acide tartrique naturel.

Tableau 4. *Caractéristiques des corps étudiés*

Corps	Masse moléculaire	densité	$[\alpha]_D$ (d°)	$[M]_D$ (d°)	Temps de demi-racémisation en solution aqueuse, à pH 7	Réf.
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{CH}_3-\text{C}^*-\text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{OH} \end{array}$	74,12	0,8534	13,87	10,30		[41]
$[Cr(C_2O_4)_3]K_3, 3H_2O$	485,4		1300	6310	67 minutes à $182^\circ$	[42]
$[Co(en)_3]Cl_3$	530,04		115	592	racémisation nulle en un jour, à $90^\circ$	[43]
$(COONH_4-C^*HOH)_2$	184,15	1,601	35,8	65,93		

**II. 3. Technique expérimentale.** – L'éluat sortant de la colonne garnie de quartz optiquement actif passe, en continu, dans une cellule de 2 cm d'un polarimètre photo-électrique ROUSSEL-JOUAN (n° 1885) dont le signal est enregistré par un galvanomètre SEFRAM (type G.R.V.A.T.) utilisé en suiveur de spot.

La colonne utilisée est un cylindre en verre Pyrex, de 1 cm de diamètre extérieur, muni à sa base d'une pastille en verre fritté de porosité 4 et à sa partie supérieure d'un rodage qui permet, lors de l'éluat, de la raccorder à une bouteille d'azote sous pression. (Pour obtenir un débit de l'ordre d'une goutte en une à deux minutes à travers cette colonne garnie de quartz, il faut appliquer une surpression pouvant aller jusqu'à  $700 \text{ g/cm}^2$ .)

Cette colonne est garnie de 15 g de quartz gauche (aire spécifique  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ), ce qui correspond à une hauteur utile de 10 cm. Pour limiter au maximum l'entraînement jusqu'à la cellule polarimétrique des fines particules, on dispose au-dessus de la pastille en verre fritté un tampon de coton hydrophile servant lui-même de support à 0,5 g de poudre de cellulose que l'on introduit, à l'état de suspension dans l'eau. On attend que la cellulose se soit déposée pour procéder, de façon analogue, au garnissage en quartz de la colonne. On procède ensuite au lavage de la colonne jusqu'à obtention d'un filtrat exempt de fines: ce lavage a dû être poursuivi durant quinze jours

pour que le liquide recueilli soit optiquement vide, ce que le polarimètre permet de détecter de façon particulièrement sensible (cf. chap. I)<sup>3)</sup>.

Le bas de la colonne est relié par un tube en chlorure de polyvinyle souple à l'ajutage d'entrée de la cuve polarimétrique, situé au même niveau que celui de sortie, à la partie supérieure des cuves. L'expérience montre que l'homogénéisation du contenu de la cuve et de l'éluat n'est bonne que si ce dernier est le plus dense. Si, inversement, le corps à chromatographier est moins dense que l'éluant, il a tendance à constituer une nappe en haut de la cuve dont il sort sans se mélanger à son contenu. On adapte alors, à frottement doux, au corps de la cellule un cylindre en acier inoxydable, usiné de telle façon que le liquide arrive par un orifice étroit à la base de la cellule ainsi modifiée qu'il traverse de bas en haut avant d'en sortir à la partie supérieure. Ce dispositif présente l'avantage supplémentaire de diminuer le volume intérieur de la cuve de 2 à 0,5 ml.

La colonne peut être placée à l'intérieur d'un manchon que l'on garnit de neige carbonique pour les expériences à basse température. On intercale alors, entre cette colonne et le polarimètre, un serpentín de faible capacité (2 à 3 ml) et plongé dans un bécber d'eau à la température ordinaire, de façon à permettre l'équilibre en température de l'éluat avec le milieu extérieur, ce qui évite toute condensation de vapeur d'eau sur les fenêtres de la cellule polarimétrique. L'éluant utilisé dissout, en plus ou moins grande quantité, le gaz se trouvant au sommet de la colonne et a tendance à le laisser partiellement se dégager sous forme de bulles dans la cellule polarimétrique. Pour les manipulations où le méthanol sert d'éluant, et tout spécialement pour celles à basse température, on est alors amené à faire suivre le serpentín précédent d'un appendice en verre Pyrex, maintenu vertical et destiné à piéger les bulles.

Le polarimètre utilisé permet la mesure des pouvoirs rotatoires correspondant aux longueurs d'onde de 436, 546, 578 et 589 nm. Sa précision et sa sensibilité sont de 0,0005°.

**II. 4. Résultats.** – Les expériences chromatographiques effectuées sont décrites dans le tableau 5. La cellule n'est équipée du cylindre intérieur que pour les expériences portant sur le butanol-2. Chaque fois que cela a été possible (chromatographies du butanol-2 et du tartrate d'ammonium), nous avons choisi la longueur d'onde la plus petite (436 nm), car cela permet d'obtenir pour la solution étudiée un pouvoir rotatoire plus élevé et d'augmenter ainsi la sensibilité des mesures. L'absorption partielle du faisceau lumineux par le liquide étudié est compensée par le réglage du gain de l'électronique du polarimètre. L'obtention d'un gain de sensibilité suffisant pour un fonctionnement correct de l'appareil a nécessité l'utilisation respective des raies 546 et 589 nm pour les solutions fortement colorées en vert et jaune des complexes de chrome et de cobalt. La première expérience effectuée sur le complexe de chrome est sans signification car la solution introduite, trop concentrée, ne permet pas un gain suffisant. Les deux expériences suivantes, faites à dilution cinq ou dix fois plus grande (correspondant exactement à celle des échantillons de SCHWEITZER & TALBOTT [11]), permettent une mesure correcte, mais il importe de noter que la très forte absorption des rayons lumineux par l'éluat nécessite l'utilisation du gain maximal de

<sup>3)</sup> Il convient de noter que l'adhésivité des particules de quartz dépend du liquide ambiant. Certaines des fines demeurant dans la colonne, et qui ne se détachent plus en milieu purement aqueux, peuvent fort bien se laisser entraîner si cette eau contient une substance étrangère (corps à chromatographier par exemple) ou est remplacée par un autre éluant (méthanol par exemple). Les expériences dont la description suit sont donc fort délicates, et on a dû longuement laver la colonne par de l'eau contenant  $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{K}_3$  ou par du méthanol avant de pouvoir procéder aux essais de résolution respectifs de ce complexe et du butanol-2 à froid. Ces expériences sont d'autant plus délicates que le phénomène perturbateur d'entraînement de fines de quartz peut coïncider avec l'arrivée du corps à chromatographier. Il est donc nécessaire de procéder avec un soin extrême et de reprendre les expériences ayant donné un résultat apparemment positif.

Tableau 5. *Expériences chromatographiques*

N° de l'ex- périence	Corps	Température	Quantité introduite (10 <sup>-5</sup> mole)	Solvant	Volume de solvant <sup>1)</sup> (ml)	Vitesse d'éluion (gtte/min)	Eluant	Volume d'éluant (ml)	$\lambda$ (nm)
1	butanol-2	ord.	146	eau	0,5+0,5	0,65	eau	45	436
2	butanol-2	ord.	137	eau	0,5+0,5	0,46	eau	34	436
3	butanol-2	ord.	297	eau	0,75+1	0,5	eau	30	436
4	butanol-2	neige car- bonique	150	méthanol	0,75+1	0,34 <sup>2)</sup>	méthanol	12	436
5	[Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]K <sub>3</sub>	ord.	29	eau	1 +2	0,75	eau	12	546
6	[Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]K <sub>3</sub>	ord.	5,3	eau	5 +1	0,75	eau	21	546
7	[Cr(C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> ]K <sub>3</sub>	ord.	3,8	eau	5 +1	0,50	eau	24	546
8	[Co(en) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub>	ord.	28	eau	1 +1	0,61	eau	14	589
9	[Co(en) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub>	ord.	28	eau	0,75+1	0,6	eau	16	589
10	(COONH <sub>4</sub> -CHOH) <sub>2</sub>	ord.	71	eau + quelques gouttes	1 +0,5 (eau pure)	0,36	eau	13	436
11	(COONH <sub>4</sub> -CHOH) <sub>3</sub>	ord.	102	NH <sub>4</sub> OH aq.	3 +1 (eau pure)	0,35	eau	12	436
12	(COONH <sub>4</sub> -CHOH) <sub>2</sub>	ord.	72		2 +1 (eau pure)	0,33	eau	23	436

1) Le premier chiffre indique le volume du liquide nécessaire à la dissolution du corps étudié; le second, celui ayant servi à entraîner les dernières traces de solution subsistant sur les parois de la verrerie utilisée ou demeurant au sommet de la colonne avant l'éluion.

2) Une goutte de méthanol a un volume qui est environ le tiers de celui d'une goutte d'eau.

l'appareil et conduirait à une diminution de la sensibilité des lectures sur un polarimètre à pénombre.

Il convient de souligner que ces expériences sont délicates, car, pour les premiers essais relatifs à un composé donné, l'arrivée de l'éluant ou de l'éluat a souvent altéré la limpidité du liquide contenu dans la cuve par entraînement de fines de quartz. Avec le type de polarimètre utilisé, un observateur averti ne peut cependant confondre les déviations obtenues dans ces conditions avec la manifestation d'un quelconque pouvoir rotatoire, ne serait-ce qu'à cause de leur caractère fluctuant. D'ailleurs l'arrêt de l'écoulement permet d'observer la décroissance du signal observé et son annulation complète au bout de quelques heures, alors que la forme active du composé étudié ne subirait aucune racémisation sensible durant ce même laps de temps. L'agitation du liquide contenu dans la cuve, par remise en suspension des particules, provoque à nouveau l'apparition d'un pouvoir rotatoire.

En définitive, pour toutes ces expériences, les résultats ont été nettement négatifs.

Nous avons discuté ailleurs ([25] (chap. III); [38]) de l'importance des interactions adsorbant-adsorbat pour l'obtention d'une stéréospécificité. En particulier l'échec à la température ordinaire des essais de résolution chromatographique, sur quartz, du butanol-2 (tableau 5, essais 1, 2 et 3) et du tartrate d'ammonium (essais 10, 11, 12) prouve que, dans les conditions expérimentales données, des interactions suffisantes en intensité et en nombre, ne peuvent s'établir entre le quartz et les corps étudiés. Un abaissement de la température d'expérience pourrait favoriser l'établissement d'interactions plus intenses ou nouvelles. L'échec d'une tentative de résolution du butanol-2 effectuée à la température de la neige carbonique (essai n° 4) est, de ce point de vue, particulièrement significatif.

Nous avons déjà rapporté [17] les résultats contradictoires de divers auteurs cités au début de ce chapitre, quant au signe de l'antipode le plus adsorbé par du quartz optiquement actif, pour toute une série de complexes minéraux parmi lesquels figure le chlorure de tri-(éthylène-diamine)-cobalt. Sa non-résolution dans nos expériences (essais 8 et 9) permet peut-être d'expliquer ces contradictions, en suggérant l'hypothèse que les essais antérieurs aient été perturbés par un ou plusieurs des phénomènes parasites intervenant dans la mesure polarimétrique des petits angles, et dont il sera question au paragraphe suivant.

**II. Conclusins.** – Aussi bien lors des essais actuels de résolution chromatographique sur colonne de quartz optiquement actif que des tentatives, décrites dans le chapitre I, de réactions dissymétriques catalysées par ce même minéral, nos résultats ont été négatifs: il ne nous a pas été possible de faire se révéler la dissymétrie de ce minéral lors d'une adsorption ou d'une réaction. Nous avons indiqué ailleurs [17] que certains travaux d'adsorption ou de catalyse sur quartz optiquement actif, ont été négatifs [9, 15 et 16]. Ils pouvaient cependant apparaître tels pour des causes purement fortuites, face aux résultats positifs relatés par SCHWAB [1] et, surtout, par KLABUNOWSKI [2 à 5]. Nos essais, entièrement négatifs bien qu'effectués dans des conditions qui auraient dû améliorer nettement la manifestation des effets stéréospécifiques, amènent alors à réexaminer de façon attentive et critique les résultats positifs ou présentés comme tels.

## III. EXAMEN CRITIQUE DES RÉSULTATS ANTÉRIEURS

Nous avons mis ailleurs [17] l'accent sur le fait que tous les résultats présentés comme «positifs» résultent en fait de la mesure de pouvoirs rotatoires très faibles, se situant à la limite de sensibilité des appareils. La difficulté d'obtenir des valeurs sûres pour des rotations aussi faibles tient à plusieurs raisons que nous exposerons dans le paragraphe suivant.

**III. 1. Difficultés inhérentes aux mesures polarimétriques des petits angles.** - HELLER [34b] insiste sur la nécessité d'une longue adaptation de l'œil à la pénombre. D'autre part la luminosité généralement faible des plages polarimétriques rend illusoire l'augmentation de sensibilité qu'entraînerait une trop grande diminution de l'angle de pénombre. La faiblesse de la luminosité est encore accrue pour l'utilisation de micro-tubes polarimétriques ou l'observation de liquides fortement colorés (comme le sont souvent les solutions de complexes minéraux).

Les tensions des fenêtres des cuves polarimétriques peuvent perturber les mesures, mais les auteurs ayant précédemment travaillé dans le domaine de la synthèse asymétrique se sont rarement souciés de cette influence perturbatrice [44]. Elle peut cependant être supprimée par l'utilisation de cuves à ajutages d'alimentation latéraux, qui permettent d'effectuer la mesure dans les mêmes conditions de tension des fenêtres que pour la lecture du zéro, à la condition cependant que le tube soit chaque fois disposé pareillement sur son support. Cette dernière opération, facile à effectuer avec les cuves parallépipédiques dont est équipé le polarimètre ROUSSEL-JOUAN, est beaucoup plus malaisée et imprécise pour les tubes cylindriques habituels que l'on dispose sur un support en V. Malheureusement les auteurs omettent le plus souvent de décrire leur mode opératoire de façon détaillée et d'insister sur les précautions qu'ils prennent à cet égard.

Enfin, nous avons décrit ailleurs (chap. II du présent mémoire et [25], chap. II) les effets perturbateurs dus à l'altération du vide optique des liquides observés. Nous avons en particulier montré que l'observation, à l'aide d'un polarimètre classique, de solutions contenant des particules très fines en suspension pouvait conduire à la «mesure» d'un pouvoir rotatoire de quelques centièmes de degré dans un sens ou dans l'autre, l'observateur constatant à un instant donné l'égalité d'éclairement entre les deux plages. Ce point est de grande importance pour toutes les expériences effectuées avec de la poudre de quartz, qu'elles consistent en une étude de catalyse, d'équilibre d'adsorption ou de chromatographie. BAILLAR [14] est le seul auteur précisant qu'il a effectué une filtration, d'ailleurs inévitable dans son cas (mise en suspension de la poudre de quartz dans une solution de complexe minéral), et encore ne connaît-on pas la finesse du filtre utilisé.

Les auteurs précédents ont généralement utilisé des polarimètres à lecture directe. Il nous semble cependant utile de signaler ici un artefact spécifique de l'utilisation des polarimètres photoélectriques: l'observation de solutions de densité optique trop élevée conduit en fait à des mesures totalement erronées [45]. Indiquons aussi que les premiers exemplaires d'un certain modèle de polarimètre (BENDIX 460-C) conduisaient à des déterminations faussées par l'absorption lumineuse de la solution observée, de faible densité optique cependant [46]. Ces exemples montrent bien toute la difficulté des mesures portant sur des faibles pouvoirs rotatoires.

Après ces observations d'ordre général, les travaux de chacun des auteurs méritent d'être examinés successivement.

**III.2. Critique détaillée des résultats antérieurs.** – a) *Travaux de BAILAR et collaborateurs.* Dans leurs travaux sur la détermination des structures d'un certain nombre de complexes minéraux, BAILAR et coll. [14] utilisent l'adsorption asymétrique de ces complexes en solution, par de la poudre de quartz (masse voisine de 1 g; dimensions des particules de  $\frac{1}{10}$  de mm environ). Les pouvoirs rotatoires mesurés varient entre 0,01 et 0,06° et s'annulent tous au bout d'un temps allant de quelques heures à quelques jours. Les auteurs déduisent de leurs observations que les composés envisagés sont des racémiques dont le quartz permet la résolution partielle en leurs antipodes racémisables dans les temps indiqués.

On peut calculer, à partir des pouvoirs rotatoires mesurés et de la surface des échantillons de quartz déduite de la taille des particules (150 à 350 cm<sup>2</sup>/g), la valeur minimale que devrait avoir le pouvoir rotatoire spécifique des complexes étudiés, en se plaçant dans l'hypothèse la plus favorable – mais tout-à-fait invraisemblable – d'un recouvrement total et asymétrique à 100% de la surface de quartz. Les valeurs ainsi obtenues sont d'un ordre de grandeur inhabituellement élevé (100 000° par exemple). Les taux de stéréospécificité admis par KLABUNOWSKI pour le quartz [47] (de l'ordre de 1%) conduiraient à des valeurs cent fois plus grandes. On voit donc que si les expériences de BAILAR démontraient l'existence d'une adsorption asymétrique des complexes étudiés sur le quartz, leur succès serait dû, d'une part à une stéréospécificité totale, d'autre part, pour chacun des cinq complexes étudiés, à un pouvoir rotatoire spécifique anormalement élevé.

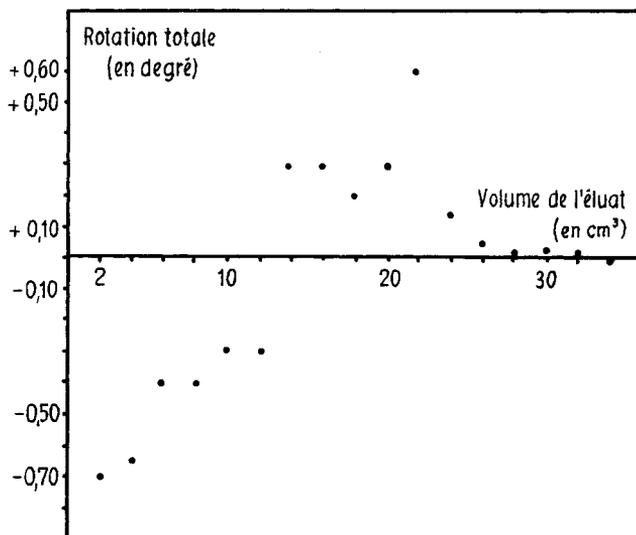
b) *Travaux de TSUCHIDA et collaborateurs.* Des calculs de ce type ne peuvent être effectués dans le cas des expériences analogues de TSUCHIDA [7] [8] [9], faute de renseignements expérimentaux suffisants. Les pouvoirs rotatoires mesurés sont extrêmement faibles [7] et quelquefois inexprimés numériquement [8]. Dans une troisième série de travaux expérimentaux [9], le même auteur examine l'adsorption asymétrique de divers complexes minéraux dont cinq ont également été étudiés par SCHWEITZER & TALBOTT [11]. Nous avons déjà mentionné que pour quatre de ces corps il y a désaccord entre ces deux équipes de chercheurs, quant au signe de l'antipode préférentiellement adsorbé.

c) *Travaux de SCHWEITZER & TALBOTT [11].* Ces auteurs étudient la résolution chromatographique sur colonne de quartz gauche de douze complexes minéraux du chrome ou du cobalt. D'après leurs données expérimentales, on peut calculer que la surface totale du quartz est au maximum de 4 m<sup>2</sup> (elle était de 30 m<sup>2</sup> pour les expériences du même type que nous avons effectuées). La quantité de substance mise en œuvre (25 ml d'une solution 0,01 N) est 36 fois supérieure à celle nécessaire pour un recouvrement total de l'adsorbant, si l'on suppose un encombrement moléculaire moyen de 100 Å<sup>2</sup>. Leurs conditions de travail sont donc celles de la chromatographie frontale.

Leurs résultats présentent un premier aspect curieux dans la mesure où, pour tous ces corps, l'antipode droit est le plus adsorbé.

Ici aussi les rotations observées sont faibles, même si les valeurs indiquées peuvent apparaître plus importantes qu'elles ne le sont habituellement dans les travaux de ce

type, car la coloration des complexes a nécessité la dilution des fractions éluées et la multiplication des rotations lues par le facteur de dilution 5 ou 10. La nature des complexes, suffisamment variée pour que leur pouvoir rotatoire spécifique aille de 50 à 2620° et leur temps de demi-racémisation de 8 à 430 minutes environ pour certains tandis que d'autres ne se racémisent pas du tout dans les conditions expérimen-



Exemple de chromatogramme obtenu par SCHWEITZER & TALBOTT (corps 1)

tales habituelles<sup>4)</sup>, rend d'autant plus surprenante la constance de l'ordre de grandeur des rotations observées.

Par ailleurs, le tableau des valeurs présenté par ces deux auteurs permet de tracer le chromatogramme relatif à chaque corps étudié, ce qui met en évidence la grande irrégularité des mesures. En particulier, les valeurs maximales apparaissent alors généralement comme des points aberrants (voir à titre d'exemple la figure I, relative au trioxalatochromate de potassium). La dispersion des points ne peut s'expliquer que par une grande imprécision des lectures polarimétriques ou plus vraisemblablement par un important effet perturbateur. Or les auteurs ne font allusion à aucune précaution visant à empêcher l'entraînement inévitable des fines à la sortie de la colonne<sup>5)</sup>.

Cette hypothèse se trouve renforcée si l'on tient compte des résultats relatifs à la chromatographie sur une seconde colonne, analogue à la précédente, de la fraction gauche de l'éluat. On devrait dans ces conditions, par adsorption d'une nouvelle quantité d'antipode droit égale à celle retenue par la première colonne, doubler la rotation observée. Or sur les trois exemples rapportés, on ne note une amélioration appréciable de l'activité optique obtenue qu'en ce qui concerne le premier. Un essai analogue d'enrichissement effectué sur la fraction droite de l'éluat, en utilisant une

<sup>4)</sup> Les caractéristiques de ces complexes ont été rapportées en [25]; p. 40.

<sup>5)</sup> Rappelons que, dans nos essais, le début de l'éluat du trioxalatochromate de potassium a provoqué un tel entraînement, à la sortie d'une colonne préalablement « stabilisée ».

troisième colonne, ne donne aucune amélioration. Pour tenter d'élever le degré de résolution, les auteurs utilisent une troisième chromatographie des fractions gauches précédentes, laquelle présente la singularité d'abaisser la valeur moyenne des rotations.

Enfin, un calcul analogue à celui effectué pour les expériences de BAILAR permet d'évaluer l'activité optique maximale que l'on peut espérer, en faisant la même hypothèse d'un recouvrement total et stéréospécifique à 100% de la surface de quartz. Pour plusieurs des complexes envisagés, on a alors la surprise de constater que la moyenne des rotations observées pour le premier antipode élué est supérieure d'un ordre de grandeur à celle que permettent de calculer les hypothèses précédentes, déjà trop favorables.

d) *Travaux de SCHWAB et coll.* [1]. Les résultats «positifs» de ces auteurs<sup>6)</sup> dans le domaine de la catalyse asymétrique concernent les réactions de déshydrogénation et déshydratation simultanées, ainsi que celle d'oxydation, du butanol-2.

D'après le tableau cité à titre d'exemple des valeurs lues pour le zéro de l'appareil puis pour la cuve emplies du produit de la réaction, la marge d'incertitude réelle de leurs déterminations est de  $\pm 0,05^\circ$ , bien que les auteurs indiquent  $\pm 0,02^\circ$  en prenant la moyenne des erreurs de lectures, ce que ne justifie pas le petit nombre de lectures effectuées (10 à 15). Compte tenu de cette remarque, le nombre de mesures qui indiquent une valeur extérieure à cet intervalle, devient très faible et l'on comprend que lors d'un essai il y ait eu inversion du signe du pouvoir rotatoire en fonction du temps. Pour la déshydratation du butanol-2 effectuée à 550–560°C sur 7 g de quartz droit recouvert de nickel, une seule valeur,  $+0,07^\circ$ , est significative (les deux autres étant  $+0,016^\circ$  et  $-0,01^\circ$ ). Il en va de même pour la répétition de cette expérience sur 15 g de catalyseur mixte. L'oxydation de l'alcool, conduite sur quartz droit recouvert de platine en quantité variable, ne donne qu'une seule rotation s'écartant nettement du domaine d'incertitude,  $+0,13^\circ$ , tandis que la contre-expérience effectuée sur quartz gauche conduit à 6 valeurs, toutes comprises dans le domaine d'incertitude de l'appareil et allant de  $-0,01^\circ$  à  $-0,032^\circ$ ; l'auteur indique, à cinq reprises, des résultats numériques du type:  $-0,01^\circ \pm 0,02^\circ$ . Pour cette même réaction, mais avec du nickel sur quartz droit, la valeur maximale observée est de  $+0,098^\circ$ , tandis qu'avec du nickel sur quartz gauche, les valeurs sont toutes comprises dans le domaine d'incertitude de l'appareil. Cependant les valeurs du rendement optique, calculées par les auteurs dans deux cas particuliers, apparaissent assez élevées (10%) parce que les pouvoirs rotatoires faibles sont rapportés à une quantité de matière transformée qui est elle-même faible (5,4%).

Le fait que trop peu de résultats ont une valeur significative permet de comprendre que pour l'un des cas étudiés (déshydratation sur Pt/quartz D) les auteurs ne puissent se prononcer sur le signe de l'antipode le plus réactif, tandis que dans un autre (oxydation) le signe du produit varie avec la nature du métal catalyseur, le signe du support restant le même.

Notons de plus que malgré la très faible surface spécifique du quartz utilisé (44 cm<sup>2</sup>/g) les rotations observées sont de l'ordre de grandeur de celles des autres auteurs, ce qui est d'autant plus surprenant qu'aux températures mises en jeu, les

<sup>6)</sup> Cf. résumé de ces travaux, ainsi que de ceux de TARENTJEW & KLABUNOWSKI en [17].

métaux déposés sur le quartz constituent des catalyseurs de racémisation du butanol-2 [48].

Il est vraisemblable que, pour une poudre aussi grossière, la proportion de fines susceptibles d'être entraînées soit faible, d'où peut-être la disparition rapide avec le temps des rotations les plus élevées, par épuisement de la poudre en ses particules les plus légères, et leur réapparition lors de l'introduction d'une nouvelle dose de catalyseur frais.

e) *Travaux de PONOMARJEW & SELENKOWA* [13]. Dans le cas de l'hydrogénation de composés de la série furannique, effectuée dans des conditions différentes (135 à 150 atmosphères; 120°C), ces auteurs observent des pouvoirs rotatoires atteignant au maximum  $-0,034^\circ$ . Pour justifier la prise en considération de valeurs qui appartiennent en réalité au domaine d'incertitude de l'appareil, les auteurs en viennent à minimiser leurs erreurs de mesure par l'application d'une formule statistique que ne justifie pas le petit nombre d'observations (10 à 15), et à partir de laquelle ils estiment pouvoir préciser les pouvoirs rotatoires au millième de degré.

f) *Travaux de TARENTJEW & KLABUNOWSKI*. La description que font ces auteurs de leurs travaux [2 à 5, 12]<sup>6</sup> se caractérise d'abord par l'insuffisance de détails expérimentaux (appareillage, mode opératoire, surface des échantillons de quartz, taux de transformation assuré par le catalyseur, purification des réactants). Dans le cas où la réaction se déroule en phase liquide, aucune indication n'est donnée sur la filtration éventuelle du produit avant son observation polarimétrique.

En dépit de la diversité des réactions étudiées, des conditions d'étude de ces réactions, des métaux catalyseurs, des températures utilisées (allant de l'ambiante à 550°), les pouvoirs rotatoires observés pour les *réactions catalysées* [2 à 5] sont tous faibles, généralement de quelques centièmes de degré. Les valeurs les plus élevées ont été observées dans le cas de la décomposition du butanol-2 [2] [3] [5] sous l'influence de quartz droit ou gauche et ont pour moyenne arithmétique  $0,10^\circ$  environ, le maximum atteignant  $+0,18^\circ$  sur quartz droit. On peut toutefois noter que, pour cette même réaction sur quartz gauche, le signe du pouvoir rotatoire du produit s'inverse par rapport au signe habituel pour l'un des métaux utilisés (Pd), la rotation valant alors  $+0,08^\circ$  ce qui est en désaccord avec les conceptions des auteurs sur le mécanisme des réactions dissymétriques (cf. [17] p. 16 à 19). Il semble légitime d'estimer que l'incertitude de leurs mesures est alors bien supérieure à celle indiquée par les auteurs ( $\pm 0,005^\circ$ ). Pour les autres réactions [2] [4], les valeurs obtenues sont encore plus faibles, la valeur moyenne se situant à  $0,04^\circ$ .

Dans le but d'étudier *l'adsorption asymétrique sur quartz* plus directement que par des réactions catalysées, les mêmes auteurs [12] effectuent deux essais de principes différents, relatifs respectivement au butanol-2 racémique et à l'alcool amylique actif.

Pour le premier de ces deux essais, les auteurs utilisent un dispositif où la vapeur d'alcool et la poudre de quartz gauche vont à contre-courant et peuvent être recyclés. Après trente cycles environ, ils recueillent un produit dont l'activité optique est de  $+0,05^\circ$ . On peut adresser à ces travaux des critiques analogues à celles déjà formulées dans le paragraphe a) et dont le détail est donné ailleurs ([25], p. 43). On aboutit ici encore à la conclusion que les résultats indiqués par ces auteurs ne peuvent être compatibles avec les quelques précisions expérimentales données que si l'on admet

un recouvrement total de la surface de quartz mise en jeu et un taux de stéréospécificité de 100%, alors que ces mêmes auteurs ont estimé par ailleurs [47] ce taux à 1,02%.

Dans le second de ces essais, KLABUNOWSKI & PATRIKEJEW laissent, au contact d'une poudre de quartz très fine, une solution dans la décaline d'alcool amylique actif et comparent les diminutions respectives du pouvoir rotatoire de cette solution, selon que le quartz utilisé est droit ( $0,038^\circ$ ) ou gauche ( $0,025^\circ$ ). La différence ainsi obtenue ( $0,013^\circ$ ) entre à l'évidence dans le domaine d'incertitude des mesures. D'autre part, les échantillons de quartz droit et gauche mis en œuvre, et qui proviennent de poudres ayant respectivement pour surface spécifique 10,8 et 3,7 m<sup>2</sup>/g, doivent évidemment présenter des surfaces égales à mieux de 1%, précision que ne saurait assurer la méthode de détermination utilisée (adsorption de vapeur de méthanol).

**Conclusion.** – Au terme de cette revue critique, nous constatons qu'aucun travail antérieur n'entraîne la conviction quant à l'existence réelle d'un effet stéréospécifique provoqué par le quartz optiquement actif. Les études entreprises ont pourtant été d'une grande diversité, aussi bien par la nature des corps chimiques utilisés que par les conditions expérimentales. Les recherches sur l'adsorption ont été effectuées en appliquant une méthode statique ou chromatographique (liquide-solide; gaz-solide) aux cas du butanol secondaire et de divers complexes minéraux, en particulier. Celles sur la catalyse se sont déroulées de façon statique ou dynamique, à des températures allant de l'ambiante à 560°, et éventuellement sous pression, sur du quartz recouvert à des taux différents de métaux très variés (Cu, Ag, Ni, Pt, etc.) ou d'autres corps (alumine, alcoolates alcalins) et ont porté sur plusieurs types de réactions (hydrogénation, déshydrogénation, déshydratation, isomérisation, dismutation, etc.) appliqués à de nombreux composés chimiques. En dépit de la diversité de tous ces facteurs et aussi de l'étalement des pouvoirs rotatoires spécifiques des composés mis en œuvre, depuis quelques degrés jusqu'à plusieurs milliers, de la racémisation facile de certains d'entre eux et de la stabilité optique parfaite de certains autres dans les conditions utilisées, les rotations mesurées ont toujours été du même ordre de grandeur et, sauf exception, à la limite de sensibilité des appareils, souvent même entièrement comprises dans leur domaine d'incertitude.

Le caractère positif de ces travaux, d'autant plus douteux devant les échecs annoncés par d'autres auteurs lors de tentatives analogues, méritait pour le moins confirmation avant d'être tenu pour acquis.

D'une part, la plus grande surface des catalyseurs (ou de l'adsorbant dans les expériences chromatographiques), leur activité catalytique élevée, le soin apporté à la purification des réactants en vue de préserver au mieux cette activité, la diminution de température ainsi permise, d'autre part l'utilisation d'un polarimètre plus sensible et de lecture sûre, rendaient nos conditions de travail de nature à pouvoir apporter cette confirmation et éventuellement à permettre une étude quantitative de la stéréospécificité.

L'échec que nous avons rencontré nous amène à la conviction que les mesures des auteurs précédents n'étaient ni suffisamment précises ni analysées avec un esprit suffisamment critique. Nous n'écarterons pas, d'autre part, la possibilité que l'effet perturbateur que nous avons décrit, et qui a effectivement été dans le passé la source

de conclusions erronées, ait pu quelquefois se manifester. Cette hypothèse est d'autant plus vraisemblable que beaucoup d'expériences étaient de nature à favoriser la mise en suspension de petites particules; le rétablissement du vide optique des solutions observées nécessite d'être poussés à un tel degré pour éliminer toute perturbation, que les expérimentateurs qui s'y livrent ne peuvent manquer d'y faire allusion.

Ainsi expliquons-l'opposition de notre conclusion à celle de l'ensemble des travaux que nous venons d'analyser.

La non-stéréospécificité des réactions utilisant le quartz optiquement actif comme catalyseur ou adsorbant n'est pas en soi un phénomène surprenant. On sait en effet que la seule dissymétrie d'un agent n'est pas toujours une cause suffisante pour provoquer le cours dissymétrique d'une réaction. Elle peut d'ailleurs l'assurer à des degrés différents, et, si les enzymes entraînent généralement une stéréospécificité quasi-totale, la plupart des composés chimiques actifs mis habituellement en jeu n'assurent par contre qu'une synthèse asymétrique médiocre. Ainsi apparaît le besoin de définir un modèle capable de représenter la façon dont la dissymétrie d'un corps peut chimiquement se transmettre, et à des degrés différents. On peut légitimement espérer qu'à la lumière de ce modèle puisse s'interpréter le cas particulier de l'inaptitude de certains corps actifs, face à certains autres, à faire jouer leur dissymétrie. Les conditions nécessaires pour qu'une réaction soit stéréospécifique – et les conséquences que de telles conditions impliquent – sont analysées dans le troisième chapitre de la thèse de l'un de nous (A. A. [25]) et leur exposé fera l'objet d'une publication ultérieure [38]. Le peu d'aptitude du quartz optiquement actif à traduire chimiquement sa dissymétrie apparaît alors comme une conséquence logique des considérations développées. On en vient ainsi à douter fortement de la possibilité d'une adsorption asymétrique sur ce support, sauf peut-être dans le cas de molécules suffisamment complexes, telle la vitamine B<sub>12</sub> [voir à ce sujet [17] (p. 20–21) et [25] (I. 3–2iii et III. 2–1)]. Pour tous les cas autres que ceux que nous avons étudiés, la possibilité de telles réactions reste en fait à démontrer par voie expérimentale.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. M. SCHWAB & L. RUDOLPH, *Naturwiss.* 20, 363 (1932); G. M. SCHWAB, F. ROST & L. RUDOLPH, *Kolloid-Z.* 68, 157 (1934).
- [2] A. P. TERENTJEW, JE. I. KLABUNOWSKI & W. W. PATRIKEJEW, *Dok. Akad. Nauk SSSR* 74, 947 (1950); *Chem. Abstr.* 45, 3798 (1951).
- [3] A. P. TERENTJEW & JE. I. KLABUNOWSKI, *Sbornik Statei po obšč. Khim.* 2, 1521 (1953) [*Chem. Abstr.* 49, 5262f (1955)]; 2, 1598 (1953) [*Chem. Abstr.* 49, 5262g (1955)].
- [4] A. P. TERENTJEW & JE. I. KLABUNOWSKI, *Sbornik Statei po obšč. Khimii* 2, 1605, 1612 (1953) [*Chem. Abstr.* 49, 5262h, 5263a (1955)].
- [5] A. P. TERENTJEW & JE. I. KLABUNOWSKI, *Sci. Rep. Moskow State Univ.*, n° 151, *Organic Chemistry* 8, 145 (1951).
- [6] A. STANKIEWICZ, Thèse, Königsberg (1938); résultats rapportés par JE. I. KLABUNOWSKI dans «*Asymmetrische Synthese*», p. 121, VEB. deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.
- [7] R. TSUCHIDA, M. KOBAYASHI & A. NAKAMURA, *Bull. chem. Soc. Japan* 11, 38 (1936).
- [8] R. TSUCHIDA, M. KOBAYASHI & A. NAKAMURA, *J. chem. Soc. Japan* 56, 1339 (1935) [*Chem. Abstr.* 30, 926<sup>b</sup> (1936)].
- [9] R. TSUCHIDA, A. NAKAMURA & M. KOBAYASHI, *J. chem. Soc. Japan* 56, 1335 (1935) [*Chem. Abstr.* 30, 963<sup>b</sup> (1936)]; A. NAKAHARA & R. TSUCHIDA, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 3103 (1954).

- [10] G. KARAGOUNIS & G. COUMOULOS, *Praktika Akad. Athenon* 13, 414 (1938); *Nature* 142, 162 (1938); *Atti. Congr. Int. Chim. Roma* 2, 278 (1938).
- [11] G. K. SCHWEITZER & C. K. TALBOTT, *J. Tenn. Acad. Sci.* 25, 143 (1950).
- [12] JE. I. KLABUNOWSKI & V. V. PATRIKEJEW, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 78, 485 (1951).
- [13] A. A. PONOMARJEW & W. W. SELENKOWA, *J. gen. Chemistry USSR* (traduction anglaise de *Ž. obšč. Khim.*) 23, 1544 (1953); *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 87, 423 (1952) [*Chem. Abstr.* 48, 663 (1954)].
- [14] J. C. BAILAR & D. F. PEPPARD, *J. Amer. chem. Soc.* 62, 105 (1940); D. H. BUSCH & J. C. BAILAR, *ibid.* 75, 4574 (1953); 76, 5352 (1954); B. DAS SARMA & J. C. BAILAR, *ibid.* 77, 5476 (1955); J. R. KUEBLER & J. C. BAILAR, *ibid.* 74, 3535 (1952).
- [15] G. KARAGOUNIS, *Helv.* 32, 1840 (1949); G. M. HENDERSON & H. GORDON RULE, *J. chem. Soc.* 2, 1568 (1939); H. SEIFERT, *Naturwiss.* 42, 13 (1955); *Z. Elektrochem.* 59, 409 (1955); *Actes du 2e Congrès International de Catalyse, Paris* (1960), vol. 2, p. 1897, Editions Technip, Paris 1961.
- [16] M. OHARA, I. FUJITA & T. KWAN, *Bull. chem. Soc. Japan* 35, 2049 (1962); G. M. SCHWAB & B. WAHL, *Naturwiss.* 43, 513 (1956).
- [17] A. AMARIGLIO, H. AMARIGLIO & X. DUVAL, *Ann. Chim.* [14] 3, 5 (1968).
- [18] R. H. PICKARD & J. KENYON, *J. chem. Soc.* 99, 45 (1911); 103, 1925 (1913).
- [19] H. PRACEJUS, *Ann. Chem.* 634, 9 (1960); 634, 23 (1960); V. PRELOG, *Bull. Soc. chim. France* 1956, 987; J. SAUER & J. KREDEL, *Tetrahedron Letters* 57, 6359 (1966); H. M. WALBORSKY, L. BARASH & T. C. DAVIS, *J. org. Chemistry* 26, 4778 (1961).
- [20] BRUNAUER, EMMETT & TELLER, *J. Amer. chem. Soc.* 60, 309 (1938).
- [21] H. AMARIGLIO, Thèse, Nancy 1962.
- [22] A. AMARIGLIO, H. AMARIGLIO & X. DUVAL, *C.r. hebd. Séances Acad. Sci.* 262, 1227 (1966).
- [23] A. AMARIGLIO & X. DUVAL, *Bull. Soc. chim. France* 1966, 2100.
- [24] G. HOYNANT, Thèse, Nancy 1959.
- [25] A. AMARIGLIO, Thèse, Nancy 1967.
- [26] N. S. BERMAN & J. J. MAC KETTA, *J. physic. Chemistry* 66, 144 (1962); R. F. BRUNEL, *J. Amer. chem. Soc.* 45, 1334 (1923); G. S. PARKS, S. B. THOMAS & D. W. LIGHT, *J. chem. Physics* 4, 64 (1936); R. F. BRUNEL, *J. Amer. chem. Soc.* 45, 1337 (1923); J. WEBB & C. H. LINDSLEY, *ibid.* 56, 874 (1934).
- [27] O. S. HEAVENS, *Acta crystallogr.* 1953, 571.
- [28] E. ARMSTONG, *Bell Syst. Techn. J.* 25, 136 (1946).
- [29] C. ALEXANIAN, *C.r. hebd. Séances Acad. Sci.* 262, 1227 (1966).
- [30] QU. MAJORANA, *Atti. Accad. nazion. Lincei* 71, 139 (1902); W. HELLER, «Propriétés magnéto-optiques des solutions colloïdales», Hermann et Cie, Paris 1939.
- [31] J. CHAUDIER, *C.r. hebd. Séances Acad. Sci.* 137, 248 (1903); 142, 201 (1906); 136, 930, 1056, 1305, 1641 (1903).
- [32] ST. PROCOPIU, *Ann. Phys.* 7, 213 (1924).
- [33] W. HELLER, *Reviews modern Physics* 14, 401 (1942).
- [34] W. HELLER, dans «Technique of Organic Chemistry», Editeur A. WEISSBERGER, Interscience Publishers, New-York 1946; «Physical methods», vol. II, chap. XIX: «Polarimetry», a) p. 883; b) p. 909 à 913.
- [35] J. KUNZ & A. MAC LEAN, *Nature* 136, 795 (1935); J. KUNZ & S. H. BABCOCK, *Phil. Mag.* 22, 616 (1936).
- [36] E. B. LUDLAM, A. W. PRYDE & H. GORDON RULE, *Nature* 140, 194 (1937).
- [37] J. KUNZ & R. G. LA BAW, *Nature* 140, 194 (1937).
- [38] A. AMARIGLIO, H. AMARIGLIO & X. DUVAL, *Bull. Soc. chim. France*, à paraître. («Sur les réactions dissymétriques; I. Analyse des conditions nécessaires à l'établissement d'une stéréospécificité dans les interactions moléculaires.»)
- [39] G. BRAUER, «Handbuch den präparativen anorganischen Chemie», 24, chap. II, p. 1027, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1953.
- [40] W. C. FERNELIUS, «Inorganic Syntheses», vol. 2, p. 221, Mac. Graw Hill, New York 1946.
- [41] J. KENYON, H. PHILLIPS & V. P. PITTMAN, *J. chem. Soc.* 1935, 1075.
- [42] E. BUSHRA & C. H. JOHNSON, *J. chem. Soc.* 1939, 1937; F. M. JAEGER, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* 38, 250 (1919); A. WERNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 45, 3061 (1912).

- [43] B. E. DOUGLAS, J. Amer. chem. Soc. *76*, 1020 (1954); A. WERNER, Ber. deutsch. chem. Ges. *45*, 121 (1912).
- [44] T. L. DAVIS & J. ACKERMAN, J. Amer. chem. Soc. *67*, 486 (1945).
- [45] R. HAYATSU, Science *149*, 443 (1965); A. L. ROUY & B. CARROLL, Nature (Engl.) *212*, 1458 (1966); Analyt. Chemistry *38*, 1367 (1966).
- [46] R. A. RESNIK & K. YAMAOKA, Biopolymers *4*, 242 (1966).
- [47] JE. I. KLABUNOWSKI, «Asymmetrische Synthese», p. 128, VEB. deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1963.
- [48] R. L. BURWELL, J. Amer. chem. Soc. *59*, 1609 (1937); *70*, 2865 (1948).

**242. Zerfall von Diazoniumsalzen in homogener Lösung I:  
Arylierung von Aromaten mit Benzoldiazonium-  
und *p*-Nitrobenzoldiazonium-fluorborat in Dimethylsulfoxid<sup>1)</sup>**

Vorläufige Mitteilung<sup>2)</sup>

von **B.L. Kaul** und **H. Zollinger**

Technisch-Chemisches Laboratorium, Eidgenössische Technische Hochschule, Zürich

(2. XI. 68)

*Summary.* The decomposition of two aryldiazonium tetrafluoroborates in homogeneous solution in a mixture of dimethylsulphoxide and benzene or nitrobenzene has been studied quantitatively. The isomer ratios for the arylation of benzene and of nitrobenzene respectively are consistent with a heterolytic substitution mechanism for benzenediazonium tetrafluoroborate, and a homolytic mechanism for *p*-nitrobenzenediazonium tetrafluoroborate. The latter compound gives astonishingly high arylation yields under the conditions mentioned.

Der Mechanismus des Zerfalls von Aryldiazoniumfluorboraten ist schon mehrmals untersucht worden. Dabei wurde allgemein angenommen, dass es sich um heterolytische, über Aryl-Kationen führende Reaktionen handelt [1]. Die meisten dieser Zersetzungen wurden jedoch in heterogener Phase durchgeführt. Als die vorliegende Untersuchung bereits im Gang war, haben ABRAMOVITCH & GADALLAH [2] die Reaktionsprodukte von Benzoldiazoniumfluorborat in Gemischen von aromatischen Lösungsmitteln mit Sulfolan (Tetramethylensulfon) und Acetonitril analysiert. Sie sind zum Schluss gekommen, dass die Reaktion über ein Biradikal-Kation verläuft.

Wir berichten im folgenden über die thermische Zersetzung von zwei Aryldiazoniumfluorboraten in aromatischen Lösungsmitteln unter Zusatz von Dimethylsulfoxid, wobei die identifizierten Reaktionsprodukte im Falle des Benzoldiazoniumsalzes auf einen heterolytischen, beim *p*-Nitrobenzoldiazoniumsalz hingegen auf einen homolytischen Mechanismus deuten. Es ist unseres Wissens neu und überraschend, dass der Reaktionsablauf bei zwei so nahe verwandten Verbindungen verschieden ist.

Die Versuche wurden mit Lösungen von 0,01 Mol des betreffenden Aryldiazoniumfluorborates in der minimal nötigen Menge Dimethylsulfoxid (8–10 ml für das Benzol-, 8–10 ml für das *p*-Nitrobenzoldiazoniumfluorborat) unter Zusatz von 25 ml Benzol bzw. 38 ml Nitrobenzol durch

1) Vorgetragen am Diazo-Symposium der Society of Chemical Industry, Universität Leeds, 15. November 1968.

2) Eine ausführliche Mitteilung soll in dieser Zeitschrift erscheinen.