

CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION

FORMATION, PROPRIÉTÉS ET CONSTITUTION DES POLYINDÈNES,

EN PARTICULIER DU "TRIINDÈNE"

- o : o : o -

T H È S E

présentée

À LA FACULTÉ DES ARTS DE L'UNIVERSITÉ LAVAL

pour l'obtention du grade

de

DOCTEUR ES SCIENCES

- : o : o : -

par

DOMINIQUE GAUVIN

Chimiste diplômé

Licencié ès sciences

- : o : o : -

# CONTRIBUTION À L'ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION

## FORMATION, PROPRIÉTÉS ET CONSTITUTION DES POLYINDÈNES.

### EN PARTICULIER DU "TRIINDÈNE"

#### INTRODUCTION

---

La structure des substances à haut poids moléculaire constitue probablement à l'heure actuelle le problème le plus troublant de la chimie organique. Ce sujet a soulevé une discussion d'autant plus sérieuse que, sur lui, repose toute l'étude des plus importants produits naturels, comme la cellulose, l'amidon, le caoutchouc et les matières albuminoïdes. S'y rattache encore un nombre considérable de produits synthétiques, tels que les polyoxyméthylènes, les polystyrènes, les acétates polyvinyliques, la bakelite, etc. L'immense intérêt biologique et industriel que présentent ces substances n'a pas été sans influence sur les recherches scientifiques, qui, dans ce domaine, sont devenues particulièrement intenses en ces dernières années.

On sait depuis longtemps que ces substances complexes résultent de l'union d'un grand nombre de molécules élé-

mentaires ou basales, de faible poids moléculaire. Cette union s'effectue suivant deux procédés bien différents, désignés sous les noms de polymérisation et polycondensation. Dans la polymérisation, les molécules basales, de caractère non saturé s'additionnent mutuellement pour former un produit de même composition, mais de poids moléculaire multiple. Ainsi l'isoprène  $C_5H_8$  devient  $(C_5H_8)_x$  dans le caoutchouc,  $x$  représentant le degré de polymérisation, c.a.d. le nombre de molécules basales qui se sont unies dans la réaction. Ces molécules réagissantes portent le nom de monomères et le complexe formé celui de polymère. Dans la polycondensation, par contre, l'union des molécules est accompagnée de l'élimination d'une substance, par exemple, l'élimination de molécules d'eau. Les polypeptides et les matières albuminoïdes sont des cas de polycondensation. Ces deux procédés, quoique différant sur plusieurs points, n'en présentent pas moins des analogies formelles, et il a tout avantage à les étudier parallèlement.

Comment, maintenant, les molécules basales s'agencent-elles? quelles sont les échanges énergiques qui président à leur union? quelle est la constitution chimique et la configuration spatiale des molécules résultantes? voilà autant de problèmes à résoudre. Ces problèmes peuvent évidemment être attaqués sous plusieurs angles. On peut,

d'une part, travailler sur les composés naturels et en étudier la structure par les produits de dédoublement. Mais on peut aussi, et de préférence, faire l'étude des produits synthétiques ; on connaît alors la molécule basale et on peut suivre son mécanisme au cours de la synthèse. Il est même possible dans ce cas de faire des représentations par formules. Staudinger, qui étudie cette question depuis une vingtaine d'années avec un grand nombre de collaborateurs, et qui peut, à juste titre, en être considéré comme le pionnier, est allé jusqu'à présenter différents modèles synthétiques pour l'étude des produits naturels. Ainsi il a choisi les polyoxyméthylènes comme modèle de la cellulose, les oxydes polyéthyléniques comme modèle de l'amidon, les polystyrènes comme modèles du caoutchouc, les acides polyacryliques comme modèle des matières albuminoïdes. Ces différents modèles se comportent de façon analogue aux substances naturelles citées, ils ont généralement une structure moins compliquée et surtout ils possèdent un degré de pureté beaucoup plus élevé.

Sans doute, il ne faut pas pousser trop loin la comparaison, car les conditions de formation ne sont pas les mêmes. Dans la nature, les molécules réagissantes baignent en quelque sorte dans une foule de produits étrangers, et partant, sont bien diluées; les synthèses, au contraire, s'opèrent sur des produits purs en concentration

moléculaire relativement beaucoup plus grande. Malgré cette réserve, les modèles synthétiques ont rendu de précieux services dans l'éclaircissement des plus grandes manifestations chimiques de la matière organisée et on peut vraisemblablement attendre qu'ils apporteront un jour une solution définitive à cette question.

La présente thèse est une contribution à l'étude de l'un de ces modèles, les polyindènes, et elle a pour but d'apporter quelque lumière sur la chimie du caoutchouc. Elle comprend quatre chapitres. Après une revue sommaire des différentes théories relatives à la formation et à la constitution des polyindènes et des substances apparentées, suivie d'une critique de chacune d'elles (Chapitre I), nous exposerons les résultats de nos recherches (Chapitres II et III) et nous donnerons finalement les conclusions qu'ils ont suscitées. (Chapitre IV).

.....

Je ne puis terminer cette introduction sans prier mon maître, Monsieur le professeur Joseph Risi, de bien vouloir agréer l'expression de ma reconnaissance la plus profonde pour la direction éclairée et l'assistance constante qu'il m'a prodiguées. Par son concours expérimenté, il a pris une large part à la réalisation du présent travail. Je dois aussi mentionner que le sujet de cette thèse m'a été proposé par Monsieur le Dr. G.S. Whitby, directeur du département de chimie du Conseil National des Recherches, qui avait commencé cette étude quelques années

auparavant, en collaboration avec Monsieur le Dr. M. Katz. Ces deux auteurs m'ont apporté au cours des travaux une foule de suggestions pour lesquelles je les remercie sincèrement. Je garde un souvenir reconnaissant envers Monsieur l'abbé Alexandre Vachon, directeur de l'École Supérieure de Chimie de l'Université Laval, qui a généreusement mis à ma disposition les laboratoires de cette institution et qui n'a cessé de m'encourager par les conseils les plus avertis. J'adresse enfin mes remerciements à Messieurs les Directeurs du Conseil National des Recherches pour la triple assistance financière qui m'a permis de poursuivre ces recherches.

---

## CHAPITRE PREMIER.

THÉORIES RELATIVES À LA FORMATION ET À LA CONSTITUTION  
DES POLYINDÈNES  
ET DES SUBSTANCES APPARENTÉES.

## I. Théories micellaire et moléculaire.

Plusieurs auteurs avaient observé que, dans la polymérisation d'une molécule basale non saturée, les produits obtenus n'ont pas les mêmes propriétés physiques, suivant les conditions d'opération. Ainsi on avait constaté des différences dans la solubilité, la viscosité des solutions, et la consistance des produits solides. On n'y attachait cependant aucune importance, car on considérait les polymères comme constitués de petites molécules librement unies par des valences secondaires, et on attribuait les différences de propriétés à une variation dans la grandeur des micelles, à une aggrégation différente des particules colloïdales(1). On avait d'ailleurs trouvé beaucoup d'analogies avec les savons dont la structure micellaire est bien reconnue (2).

Mais Staudinger et ses collaborateurs (3) ont montré que les molécules basales sont en réalité unies par des valences principales et que les différences de propriétés

sont dues à des différences dans la grandeur des molécules polymères. Il en résulte donc la constatation importante que la polymérisation ne donne pas naissance à un seul composé, mais à une série de polymères, désignée sous le nom de série polymère-homologue. La synthèse des polymères supérieurs, de même que la dégradation des produits naturels, conduit toujours à des mélanges que l'on peut fractionner à volonté à l'aide des différences de solubilités, mais dont il est impossible d'isoler un composé parfaitement défini, c.a.d. une substance dont toutes les molécules aient la même structure et renferment le même nombre d'atomes. Les propriétés des termes voisins sont trop rapprochées pour permettre une telle séparation. Les produits de polymérisation sont ainsi comparables aux paraffines à poids moléculaire élevé, qui représentent également des mélanges de paraffines voisines. Evidemment, on ne peut parler ici de poids moléculaire $\S$  proprement dit $\S$ , mais de poids moléculaire moyen (4).

Les propriétés des corps hautement moléculaires varient de façon notable avec le degré de polymérisation et la détermination de leur grandeur moléculaire est bien importante. Staudinger et ses collaborateurs se sont livrés à cette étude. Les méthodes cryoscopique et ébullioscopique n'étant pas satisfaisantes pour des produits de degré de polymérisation supérieur à 100, ils ont développé une nouvelle méthode basée sur une détermination quantitative

de la viscosité des solutions (5). Non seulement, ils sont arrivés ainsi à déterminer la grandeur moléculaire moyenne des différentes fractions polymères, mais ils ont également montré que les molécules possèdent une forme filamenteuse. Staudinger a même calculé les dimensions de ces filaments; il a trouvé que leur longueur peut, dans certains cas, atteindre la grandeur des particules colloïdales, tandis que leur diamètre est de l'ordre des molécules ordinaires. Ainsi les filaments des polystyrènes les plus élevés ont une longueur dépassant  $1\mu$ ; leur diamètre moléculaire ne mesure, par contre, que quelques Å. C'est pourquoi ces macromolécules restent invisibles à l'ultramicroscope, quoique leur longueur dépasse les longueurs d'ondes de la lumière visible (3a). Tous ces polymères-homologues présentent vraisemblablement le même type de structure et ne diffèrent que par la longueur des chaînes.

.....

La théorie moléculaire est aujourd'hui généralement acceptée. Seuls quelques auteurs, (6) croient encore en la théorie micellaire et considèrent les mélanges polymères comme des produits d'association des molécules fondamentales dans un ordre de grandeur variable. Suivant ces auteurs, la différence de viscosité dépendrait d'une différence dans le degré d'association. Mais disons, avec Staudinger (7), qu'une telle association devrait être fa-

cile à détruire, et qu'en chauffant des solutions également concentrées de produits à association fort différente, on devrait faire disparaître cette différence dans le degré d'association. Les solutions de polymères, qui ont des viscosités différentes, à concentrations égales, devraient, par conséquent, avoir même viscosité après chauffage. Or, l'expérience a montré que les polyindènes, aussi bien par chauffage à l'état solide qu'en solution, demeurent stables et qu'ils ne subissent pas encore de changements notables à 200° (7). Il en est de même d'ailleurs, pour toutes les autres substances hautement moléculaires. Cette preuve expérimentale, jointe à celle apportée par l'hydrogénation des polymères (8) doit faire abandonner l'hypothèse micellaire.

.....

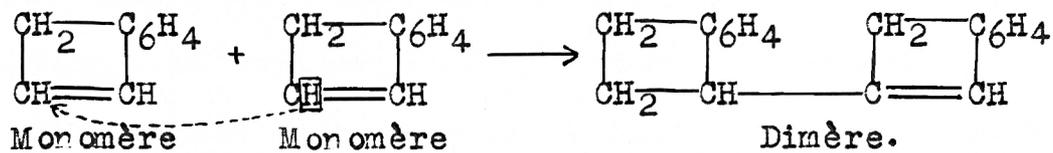
Quant à la configuration spatiale des molécules filamenteuses, on ne connaît actuellement que bien peu de choses. Qu'il nous suffise de mentionner que certains auteurs considèrent les filaments comme des bâtonnets ou des zigzags rigides (3b), tandis que d'autres, et en particulier Kuhn, les représentent sous la forme de spirales ou de bobines (9).

## II. Mécanisme de formation des chaînes polymères.

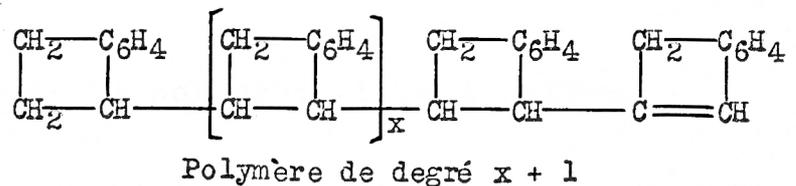
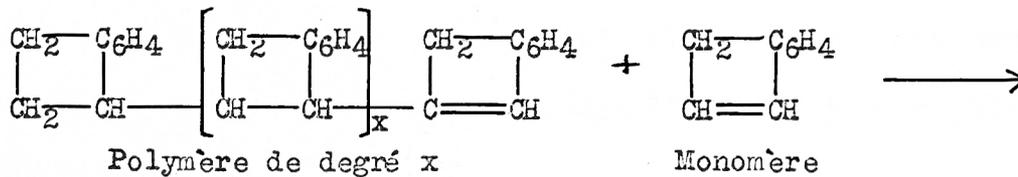
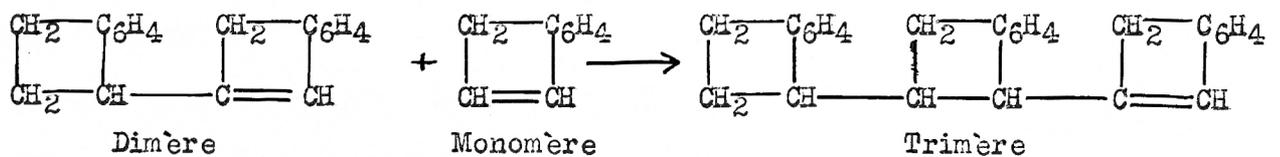
Une fois la grandeur et la forme moléculaire étudiées, un autre problème se présente: c'est celui du mécanisme d'agencement des molécules monomères et des échanges énergétiques au cours de la polymérisation. A ce sujet, deux grandes hypothèses ont été proposées: l'hypothèse de la réaction à étapes ou de la polymérisation condensante et l'hypothèse de la polymérisation à chaîne. Ces deux hypothèses ont eu de nombreux défenseurs, elles ont soulevé une discussion qui n'est pas encore terminée.

### a) Hypothèse de la réaction à étapes, ou de la polymérisation condensante.

Plusieurs auteurs, et en particulier Whitby et Katz (10), soutiennent que le développement d'un polymère doit demander une série de réactions consécutives. En première étape, deux molécules de monomère s'uniraient pour former un dimère; ce dimère par réaction subséquente avec une autre molécule de monomère donnerait le trimère, celui-ci à son tour formerait semblablement le tétramère, et la chaîne polymère continuerait à progresser ainsi. Le procédé ne serait que la répétition du mécanisme de formation de plusieurs dimères connus. L'établissement de la constitution du diindène et du distyrène a montré, en effet, que ces deux corps prennent naissance par simple réaction d'addition d'une molécule monomère sur une autre, avec déplacement d'un hydrogène:



Les autres termes de la série se formeraient donc suivant le schéma:



Suivant cette théorie, il faut supposer que les polymères formés possèdent une double liaison et qu'ils doivent leur origine à une série de produits intermédiaires, dont chacun est susceptible d'existence et pourrait être obtenu isolément par un choix approprié des conditions de polymérisation. Ce procédé est caractérisé par le fait que les polymères ne possèdent pas exactement les liaisons originales des atomes du monomère.

Whitby et Katz appuient cette hypothèse sur les deux faits suivants: 1°. Les mesures d'absorption de brome sur

les polyindènes laissent déceler la présence d'une double liaison par molécule (10). Nous reviendrons sur cette question dans l'exposé des théories constitutionnelles.

2°. L'indène et le diindène s'additionnent pour former le triindène (11). Cette réaction représente l'un des stades de la transformation par étapes de l'indène en polymères élevés.

Une autre preuve expérimentale en faveur de cette théorie est apportée par R. C. Houtz et H. Adkins (12), qui ont montré que du styrène peut être additionné aux polystyrènes en produisant un polymère d'un degré plus élevé de viscosité.

#### b) Hypothèse de la polymérisation à chaîne.

L'Ecole de Staudinger admet que la théorie précédente s'applique à certains cas de polymérisation. Ainsi elle présiderait à la formation des polymères de la formaldéhyde (13), à la dimérisation de plusieurs hydrocarbures non saturés. Certains produits étudiés par Carothers (14), tels que les esters glycoliques polymères des acides oxalique et succinique, proviendraient aussi d'une polymérisation condensante. Mais Staudinger n'accepte pas cette hypothèse dans le cas de la formation des polystyrènes, des polyindènes, des polyprènes et en général dans tous les cas de polymérisation conduisant à de très longues

molécules. Il soutient, en effet, que le pouvoir d'addition d'une molécule polymère diminue nécessairement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne et que, dans un mécanisme de réactions à étapes, la double liaison doit devenir trop paresseuse pour permettre un déplacement atomique. Un tel mécanisme ne devrait donc fournir que les polymères relativement bas et ne saurait nullement expliquer la formation des eupolystyrènes et des eupolyprènes dont la chaîne contient plus de 1000 molécules basales (3c).

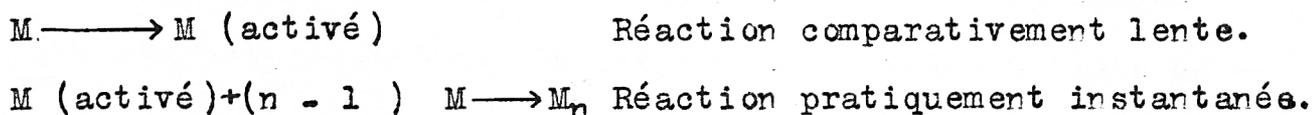
De plus, Staudinger appuie ses assertions sur deux faits expérimentaux qui sont exactement l'inverse de ceux apportés par Whitby et Katz, avec cette différence toutefois qu'ils n'ont pas travaillé sur la même série. Comme nous l'avons précédemment indiqué, Whitby et Katz ont trouvé que les polyindènes contiennent une double liaison et que le diindène additionne de l'indène pour former le triindène. Or, Staudinger ne peut déceler une telle double liaison dans les polystyrènes (3d), et, ce qui est plus, il affirme que le distyrène et le tristyrène n'additionnent plus de styrène (3e).

A la suite de telles constatations, Staudinger préconise un procédé d'enchaînement dans déplacement atomique; dans le produit polymère, les liens des atomes seraient donc les mêmes que dans la molécule basale. Il fait un rapprochement entre la polymérisation et les réactions à chaîne dans le cas des gaz, et il prend comme exemple le

mélange détonant de Cl et H (3f). De même que dans ce cas, une molécule activée provoque la transformation de dix mille autres molécules par le transport de l'énergie excitante d'une molécule à l'autre (15), de même dans la polymérisation une molécule monomère activée peut à son tour<sup>en</sup> activer un grand nombre d'autres et provoquer ainsi l'enchaînement moléculaire. Entre ces deux réactions, il n'y a de différence que, dans le premier cas, les molécules individuelles demeurent séparées, alors que dans la polymérisation la réaction à chaîne conduit à la formation de longues molécules filamenteuses.

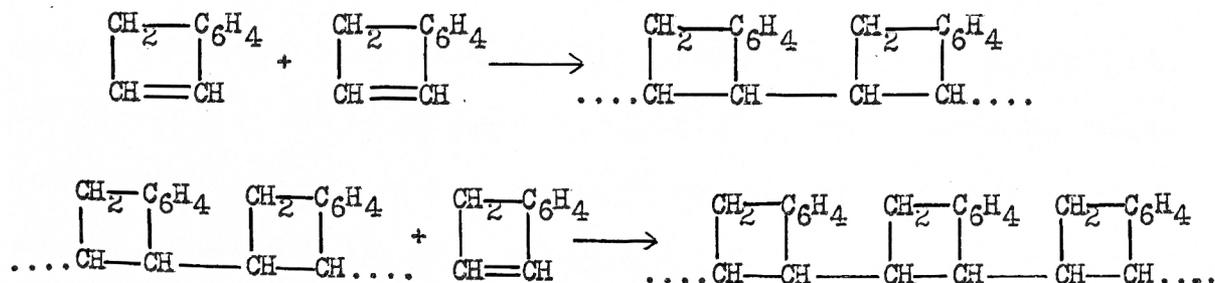
Suivant Semeroff (16), les centres actifs demeurent dans les produits de la réaction et sont ainsi la cause d'un haut degré de polymérisation. Le centre initial, dû au mouvement thermique, à l'absorption lumineuse ou à un catalyseur quelconque, combine la forme monomère en une molécule double qui devient activée aux dépens de l'énergie libérée pendant ce procédé de combinaison. L'extrémité active agit avec une autre molécule de monomère, en formant une molécule triple, dont l'activation provient encore de l'énergie libérée durant la réaction. Ce procédé d'addition se poursuit jusqu'à ce que, pour une raison ou pour une autre, l'extrémité active du polymère devient désactivée.

Chalmers (17), à la suite de recherches bibliographiques, a calculé les constantes cinétiques d'un grand nombre de cas de polymérisation et a montré que celle-ci se poursuit à une vitesse quasi-unimoléculaire. Comme la polymérisation entière demande un temps relativement grand, il a schématisé le procédé de la façon suivante:



Pour être en accord avec une vitesse presque instantanée d'enchaînement, Chalmers, à la suite de Staudinger, ne peut apporter comme mécanisme que celui où les atomes de carbone unis à la double liaison prennent seuls part à la réaction. La proposition de Staudinger (32) consiste à admettre que chaque polymère possède des liaisons terminales libres ou carbones trivalents, de sorte que l'augmentation de la chaîne se ferait par saturation de ces valences, sans déplacement atomique.

Ce qui peut être ainsi formulé:



D'autres molécules monomères s'y ajoutent à leur tour pour donner des intermédiaires transitoires, de constitution semblable. Suivant ces deux auteurs, on peut alors concevoir que la formation du polymère se fait à une vitesse beaucoup plus rapide que celle d'une réaction par étapes.

Nous acceptons volontiers que la polymérisation soit une réaction à chaîne. "L'influence extrêmement forte de très faibles traces de substances étrangères sur la réaction, l'abaissement du taux de polymérisation dans de petits récipients, la grandeur du rendement quantique qui, suivant les expériences de Taylor et Vernon, atteint des milliers de molécules et enfin le caractère exothermique de ces réactions permettent d'associer le procédé de polymérisation avec le mécanisme à chaîne". (Semenoff, l.c.). Chalmers, par ses études cinétiques, a d'ailleurs apporté un dernier argument en faveur de ce mécanisme.

Nous ne voyons pas cependant pourquoi un tel procédé d'enchaînement exclurait la possibilité d'un déplacement atomique. L'énergie libérée pendant la combinaison de deux molécules pourrait se manifester sous une autre forme que celle des liaisons terminales libres dans la molécule résultante. Ainsi on peut vraisemblablement supposer que cette énergie soit cédée à une double liaison éventuelle à l'extrémité du polymère formé et que celle-ci

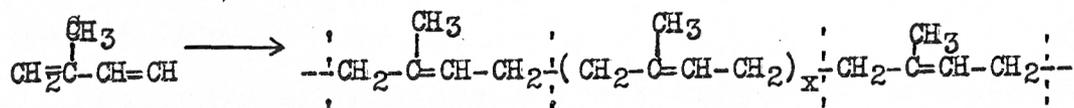
par son activation provoque immédiatement l'addition d'une autre molécule de monomère avec un déplacement atomique. L'énergie mise en jeu dans cette nouvelle combinaison activerait à son tour la double liaison de la molécule résultante, celle-ci additionnerait comme la précédente, etc. Le déplacement atomique, vu à la lumière d'une réaction à chaîne, ne devrait d'ailleurs pas retarder sensiblement l'enchaînement. La polymérisation telle que nous la concevons ici serait donc une réaction à chaîne, mais avec un mécanisme d'enchaînement condensant.

Pour expliquer maintenant les résultats négatifs obtenus par Staudinger dans ses essais d'addition de styrène au di- et tri- styrène et les insuccès semblables obtenus par nous dans la série indénique (voir Chapitre II), nous n'avons qu'à faire remarquer que les conditions de réaction à chaîne n'existent pas dans ces cas. L'énergie nécessaire à la réaction n'est pas libérée par une combinaison antérieure, puisque nous partons de dimères et trimères déjà formés. Cette énergie doit nécessairement provenir du milieu ambiant, elle peut ne pas être suffisante ou être d'une autre forme et se manifester d'une façon différente. C'est ce que nous prouverons d'ailleurs dans le cas du diindène. L'absence de la double liaison dans les produits finals n'est pas non plus inconciliable avec le mécanisme d'enchaînement condensant (voir: Chapitre IV).

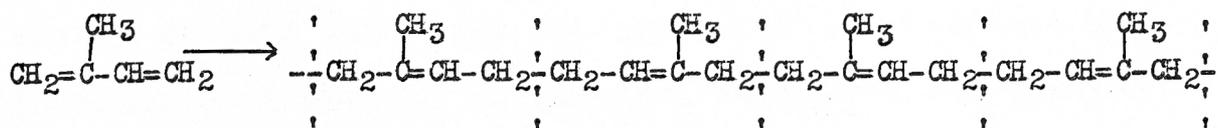
### III. Constitution et groupements finals des molécules à filaments.

Nous avons précédemment vu que, dans lapolymérisation, les molécules basales sont ordonnées sous une forme filamentaire et nous avons discuté le mécanisme de formation de ces filaments. L'éclaircissement de la constitution des substances hautement mol. au point de vue de la chimie organique est cependant loin d'être terminé. Il faut d'abord faire remarquer que les molécules basales ne sont pas toujours ordonnées de la même façon. Ainsi l'oxydation du caoutchouc naturel par l'ozone, telle qu'effectuée par Harries (18), montre que les molécules basales sont toutes unies dans le même sens. Dans le caoutchouc synthétique, par contre, un semblable dédoublement fait voir que les molécules basales sont disposées tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre (19).

Caoutchouc naturel:



Caoutchouc synthétique:



De même dans le caoutchouc synthétique du butadiène, les molécules basales ne s'unissent pas uniformément en position 1-4, mais s'enchaînent de façon irrégulière.

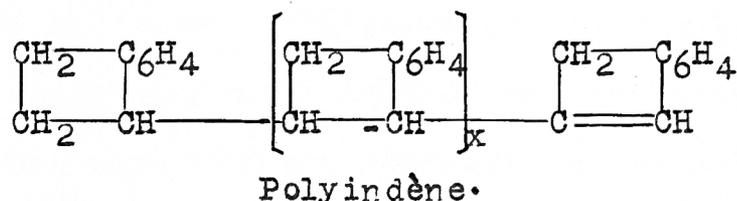
Ces anomalies proviennent sans doute de la présence de deux doubles liaisons conjuguées dans les unités monomères, car elles ne se laissent pas déceler dans les autres polymères synthétiques, comme les polystyrènes, les polyindènes et les acétates polyvinyliques.

Mentionnons encore qu'il peut y avoir union mutuelle des molécules filamenteuses sous une forme à trois dimensions. Ainsi s'expliquerait la formation des caoutchoucs et des polystyrènes insolubles et non gonflables (20).

Mais le problème le plus discuté au point de vue constitutionnel, et certainement le plus trouble, est celui de l'éclaircissement des groupements finals de ces longues molécules. Comment, en effet, se terminent les chaînes polymères? Cette question n'est pas sans présenter des difficultés, car les groupements finals ne constituent qu'une très faible portion de la molécule entière. Aussi ne sont-ils actuellement reconnus que dans très peu de cas.

Plusieurs hypothèses ont été émises et discutées, mais nous verrons qu'aucune n'est entièrement satisfaisante. Whitby et Katz (10), qui ont préconisé le mécanisme de la réaction à étapes, soutiennent naturellement que les polymères ont un caractère non saturé. Par une étude de l'absorption de brome sur les polyindènes, ils ont montré que ceux-ci, quelle que soit leur grandeur, addi-

tionnent deux atomes de brome par molécules et qu'ils possèdent par conséquent une double liaison éthylénique comme groupement final. Ils ont appliqué la même considération aux polystyrènes et aux polyprènes.



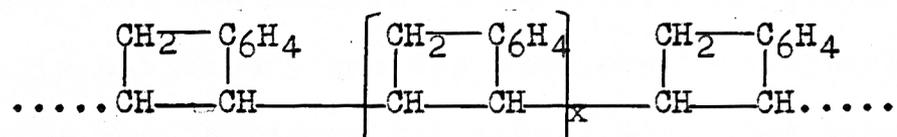
Staudinger, par contre, n'ayant pu déceler une telle double liaison dans les polystyrènes, (1) et préconisant un mécanisme d'enchaînement par des valences libres, n'accepte pas l'hypothèse précédente, et tour à tour, il émet et rejette les possibilités suivantes, toutes à base de valences terminales libres.

(1)  
L'absence de la double liaison éthylénique dans les polystyrènes a été confirmée par l'étude des spectres Raman (Signer, R. et Weiler, J., *Helv. chim. Acta*, 15, 649-657, (1932).

1°. Hypothèse de la persistance des liaisons terminales libres ou des carbones trivalents.

Staudinger a d'abord supposé que les valences terminales libres demeurent dans les produits finals. Il croyait que la capacité de réaction des carbones trivalents, par suite de la longueur des filaments, doit devenir extraordinairement faible; en conséquence, ces valences terminales peuvent demeurer non saturées (21).

On aurait donc pour les polyindènes la formule suivante:

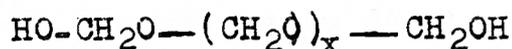


Cette hypothèse, tout en étant en accord avec les valeurs viscosimétriques remarquablement élevées des substances hautement moléculaires, est cependant fort douteuse. En effet, Scheibe et Pummerer (22) par des études d'absorption spectrale sur le caoutchouc et la guttapercha n'ont pu déceler les bandes caractéristiques des carbones trivalents, telles que trouvées dans le triphényl-méthyle. De même dans les polystyrènes, Staudinger (23) a montré qu'il existe une série continue de polymères homologues, s'étendant des termes les plus bas jusqu'aux plus élevés. Dans les produits inférieurs, il ne peut y avoir de carbones trivalents aux extrémités, puisque les chaînes

sont relativement courtes. Comme les propriétés chimiques et physiques ne changent que graduellement et insensiblement avec le poids moléculaire, une telle structure pour les termes supérieurs paraît donc invraisemblable.

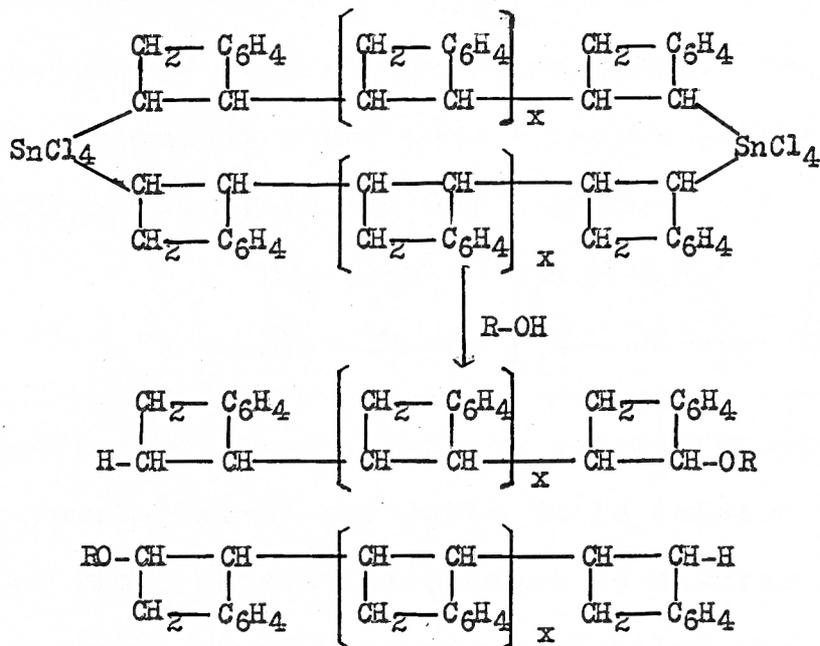
2° Hypothèse de la saturation des valences terminales libres par des groupements étrangers.

Staudinger et Luthy (24) ont, en effet, réussi à établir dans tous ses détails la structure des polyoxyméthylènes: ils ont trouvé que des groupements hydroxyles ou méthoxyles sont présents aux extrémités. Les  $\alpha$ -polyoxyméthylènes, par exemple, peuvent être formulés comme suit:



Staudinger et ses collaborateurs ont voulu appliquer la même considération aux polyindènes et aux polystyrènes(25). Ils avaient constaté que, dans la polymérisation de l'indène, ou du styrène par  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SnCl}_4$ , etc., il y a apparition d'une couleur brun-rouge et que celle-ci disparaît ensuite par simple addition d'eau ou d'alcool pour donner naissance à un produit polymère parfaitement incolore. Ils supposaient que le catalyseur se fixe d'abord à l'extrémité de la longue chaîne polymère en formant un complexe coloré et que, dans la destruction subséquente de

ce complexe par l'eau ou l'alcool, les groupements hydroxyles ou méthoxyles peuvent se fixer aux valences libres des extrémités de la chaîne.

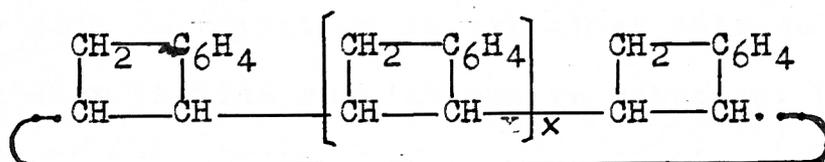


On a cherché à prouver cette théorie par l'analyse élémentaire, mais on n'a jamais pu déceler la présence d'oxygène. On a aussi décomposé le complexe coloré par l'alcool méthylique, l'acide acétique, l'ammoniaque, mais encore là il fut impossible de caractériser les groupements méthoxyle, acétyle ou aminé. Il a donc fallu abandonner cette hypothèse.

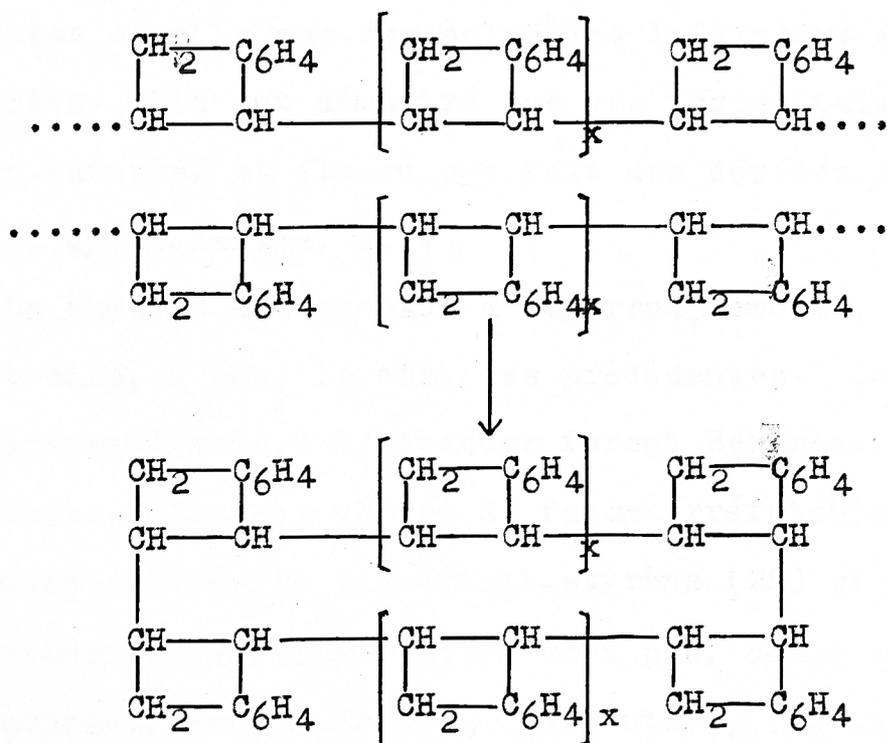
### 3°. Hypothèse des anneaux à nombreux membres ou des filaments doubles (Doppelfäden).

Sans se laisser des insuccès obtenus avec les théories précédentes, Staudinger s'est remis à la tâche et il a préconisé une troisième hypothèse, la plus sérieuse de

toutes. Il supposa que les valences terminales libres se saturent mutuellement en formant des anneaux à nombreux membres(22). La formation de ces anneaux peut se concevoir de deux façons différentes. D'une part, les deux extrémités d'une même molécule polymère peuvent se rejoindre et provoquer cyclisation:

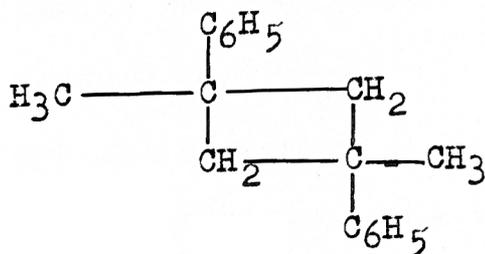


D'autre part, deux filaments polymères peuvent se disposer parallèlement par suite de la tension intermoléculaire et leurs extrémités peuvent se saturer mutuellement, en formant de grands anneaux ou filaments doubles.

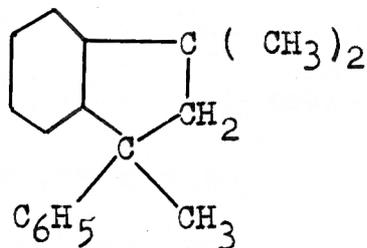


Ces anneaux à nombreux membres sont, en effet, bien possibles, depuis les magnifiques synthèses de Ruzicka et collaborateurs. L'hypothèse des filaments doubles est d'autant plus vraisemblable que J.R.Katz, (26) par des études spectrographiques aux rayons X, l'a illustrée sur les anneaux à haut poids moléculaire de Ruzicka. Il a montré que dans la formation de certaines cétones cycliques, les deux parties de l'anneau se disposent parallèlement. Il n'y aurait alors aucune différence importante entre la structure des anneaux à plusieurs membres et les longues chaînes de carbone: cette structure serait filamentaire dans les deux cas. Staudinger et Breusch (27) ont cru apporter une confirmation à cette hypothèse dans le cas des polymères inférieurs de l' $\alpha$ -méthylstyrène. Ils ont démontré que ces corps étaient bel et bien saturés, et ils en ont fait des dérivés du cyclobutane, cyclo-hexane, etc.

La théorie des anneaux à nombreux membres, si belle soit-elle, a subi le sort des précédentes. Les premiers expérimentateurs à l'attaquer furent Bergmann, Taubadel et Weiss. Ils ont montré de façon irréfutable que les dimères saturés de l' $\alpha$ -méthylstyrène (28) et du diphényléthylène asymétrique (29) ne sont pas, comme on le croyait auparavant, des dérivés du cyclobutane, (I) mais des dérivés de l'hydrindène (II).



I



II

### Dimère saturé de l'*o*-méthyl-styrène.

Les formations cyclohexanique, cyclooctanique, etc. des autres termes de ces séries deviennent donc fort problématiques.

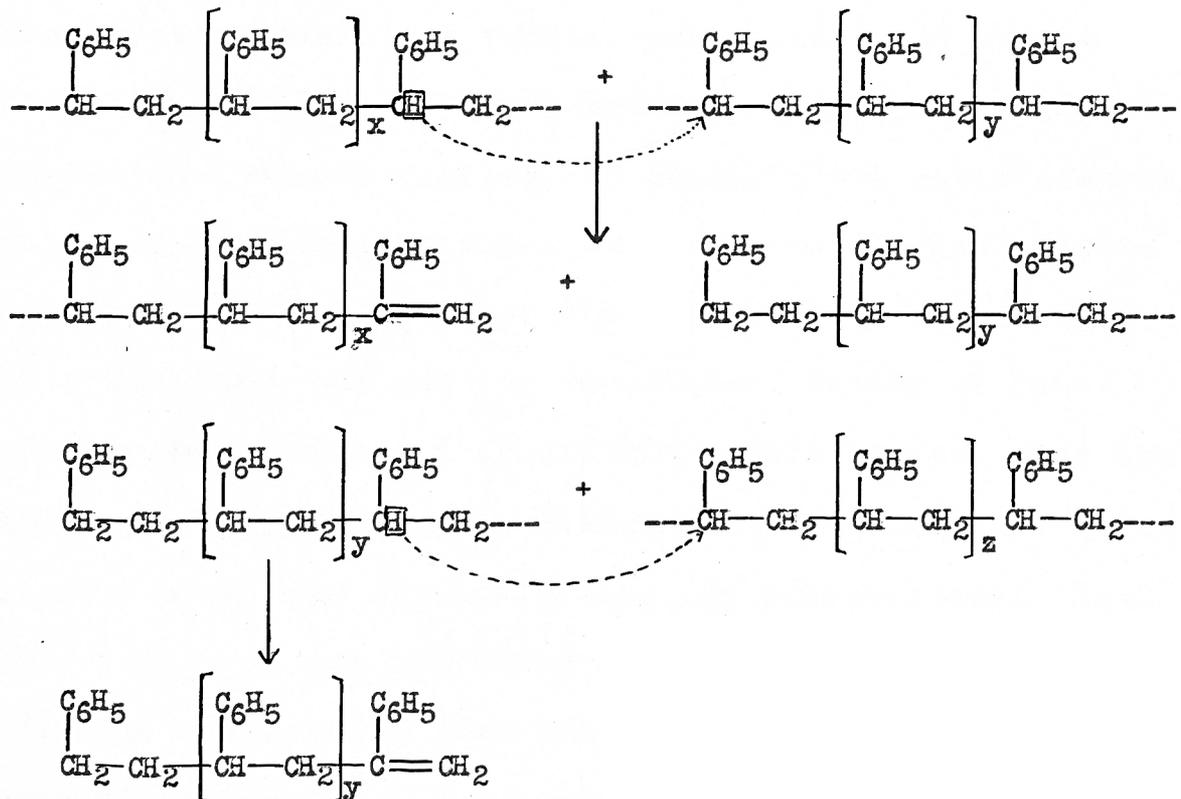
Plus tard, Gallay (30), par des mesures de moments dipolaires, a montré que les polyindènes et les polystyrènes possèdent une asymétrie moléculaire remarquablement grande. Or, une telle asymétrie peut difficilement s'expliquer dans le cas des anneaux à nombreux membres ou des filaments doubles.

Il appartenait cependant à Staudinger lui-même (3h) de donner à cette théorie un coup fatal. Dans le but de la confirmer expérimentalement, il a oxydé un polystyrène de poids moléculaire très élevé (150,000) par le permanganate. Il a réussi à obtenir ainsi un mélange d'acides polystyrènes-carboniques, de P.M. moyen 30,000-40,000. Par traitement soigné de ce mélange, il a pu isoler des fractions inférieures, de grandeur moléculaire s'abaissant même jusqu'à 7,000. Ces produits d'oxy-

dation ont certainement des chaînes ouvertes. Si l'on suppose maintenant que les hydrocarbures polystyréniques ont une structure annulaire, dont les anneaux doivent être considérés comme des filaments doubles, il faut admettre ce qui suit: A poids moléculaire égal, les molécules des acides ont une longueur double de celle des hydrocarbures correspondants. Par conséquent, comme la viscosité est fonction de la longueur des filaments, les solutions des acides polystyréniques devraient être deux fois plus visqueuses que les solutions également concentrées des hydrocarbures de même poids moléculaire. Or, Staudinger a constaté que les viscosités dans l'un et l'autre cas sont de même ordre, et, généralisant la considération précédente, il en déduit le raisonnement suivant: les relations qui rattachent la longueur des chaînes des substances filamenteuses simples à la viscosité de leurs solutions ne doivent pas être les mêmes que celles qui se rapportent aux substances à filaments doubles; la variation de la viscosité avec la température et la pression doit aussi se manifester différemment dans les deux cas. Et pourtant, les polystyrènes, le caoutchouc et la balata se comportent par rapport à la viscosité de leurs solutions comme les paraffines et les autres substances à filaments simples bien reconnus. La théorie des filaments doubles ou des anneaux à nombreux membres n'est donc pas satisfaisante.

40. Théorie d'un réarrangement par réactions secondaires.

Enfin Staudinger (3i) ne fait que mentionner vaguement que la polymérisation à chaîne peut être interrompue par une réaction secondaire, qui donnerait naissance à des groupements finals particuliers. Il ne donne que l'exemple suivant: Un atome d'hydrogène à l'extrémité d'une chaîne pourrait se débâcher sous une influence quelconque et se fixer à l'extrémité d'une autre molécule, en provoquant saturation, tandis que la première chaîne contiendrait une double liaison comme groupement final:



Ce n'est en somme que le retour à la formule de Whitby et Katz, mais par un chemin bien différent. Nous ne comprenons pas comment Staudinger peut préconiser un tel retour, puisqu'il ne veut pas d'une double liaison à l'extrémité des molécules polymères.

.....

Voilà, rapidement exposées, les diverses théories relatives à la constitution des polyindènes et des substances apparentées. On admettra sans difficulté que tout n'est pas clair dans cette question. Le problème des groupements finals est spécialement trouble et les nombreuses hypothèses émises n'ont fait qu'apporter plus de confusion. Aucune d'elles, en effet, n'est satisfaisante, puisqu'elles pèchent toutes contre un ou plusieurs faits expérimentaux. Bien plus, les expérimentateurs eux-mêmes ne s'accordent pas sur les résultats. Whitby et Katz soutiennent qu'ils ont trouvé une double liaison dans les molécules polyindéniques; Staudinger prétend qu'une telle liaison n'est pas décelable dans les polystyrènes. Les polyindènes et les polystyrènes auraient-ils donc une constitution différente? Les hydrocarbures de départ ont une parenté si étroite, leur conduite vis-à-vis les agents polymérisants est si rapprochée, qu'il est osé de le pré-

tendre. Il faut donc admettre que les contradictions sont dans les résultats expérimentaux, ou dans l'interprétation de ces résultats.

.....

Les nombreux travaux exécutés dans ces deux séries ont porté en grande partie sur les polymères supérieurs, tandis que les polymères inférieurs, à l'exception des dimères ont été jusqu'ici peu étudiées. Leur connaissance pourrait sans doute apporter quelque éclaircissement dans la discussion du problème de la constitution des polymères et en particulier du caoutchouc. C'est dans ce but que nous avons entrepris l'étude des polyindènes inférieurs, et plus spécialement du "triindène".

## CHAPITRE II

EXPOSÉ THÉORIQUE DE NOTRE TRAVAIL.Préparation et constitution du diindène non saturé.

Le diindène, le premier terme de la polymérisation de l'indène, est depuis longtemps connu. Weger (31) en 1909 fut le premier à l'obtenir comme produit secondaire dans la préparation du "paraindène" (polyindène supérieur). Deux ans plus tard, Weissgerber (32) l'obtenait avec un bon rendement par chauffage de l'indène avec l'acide acétique glacial ou l'acide phosphorique ( $H_3PO_4$ ) à 50%, mais il croyait avoir synthétisé un hydrocarbure saturé. Stobbe et Faerber (33) le préparèrent à leur tour par chauffage de l'indène avec HCl ou  $H_2SO_4$  dilués, et ils constatèrent que les acides forts provoquent dimérisation plus rapide que les acides faibles. Ils ont été les premiers à reconnaître son caractère non saturé. Ils ont de plus montré qu'il contient l'anneau de l'hydrindène substitué en position  $\alpha$ , puisqu'il fournit de l' $\alpha$ -hydrindone par oxydation avec l'acide chromique. Ils laissaient cependant le choix entre quatre formules, toutes conformes aux

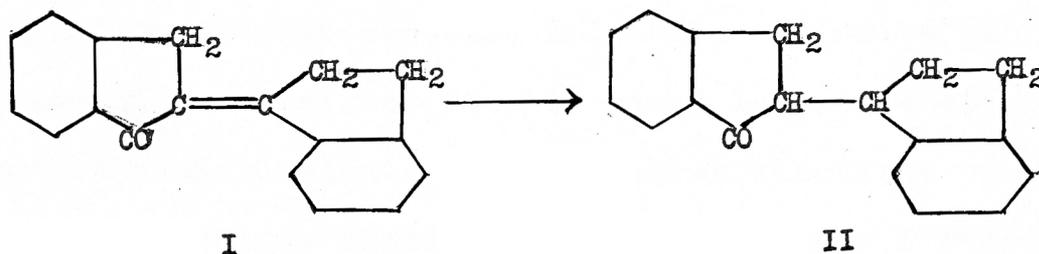


Tableau I

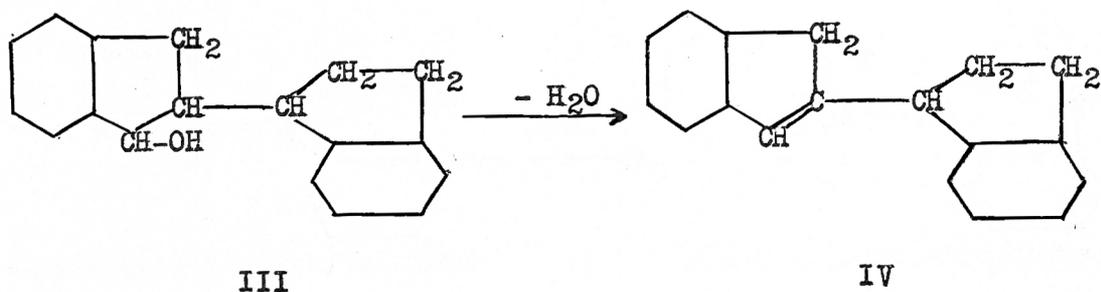
Rendements dans la préparation du diindène non saturé.

Temps de chauffage	HCl	Rendements en		
		indène	diindène non sat.	polyindènes.
10 heures	23%	32g	60g	8g
14 heures	24%	16	69	15
15 heures	26%	10	73	16

Nous avons ensuite cherché à refaire en sens inverse la preuve directe essayée par Bergmann et Taubadel. Ces auteurs sont partis de l'anhydro-bis-hydrindone (I) qu'ils ont transformés en 2 (α-hydrindyl)-hydrindone (II) par traitement avec le phosphore et HI en milieu acétique.

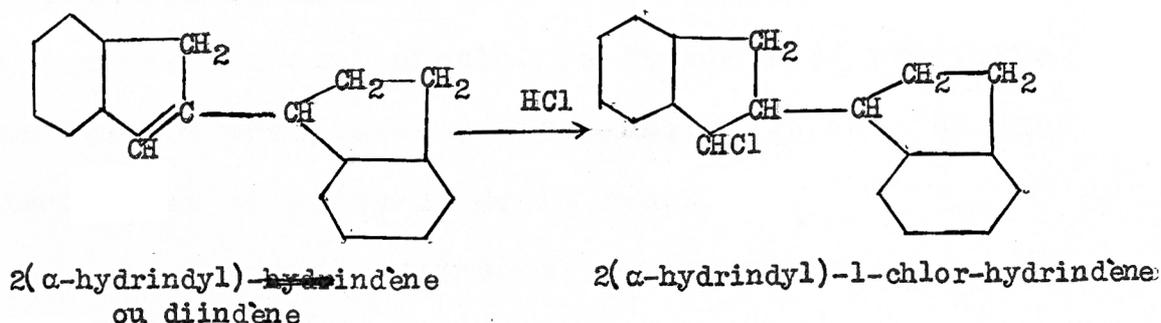


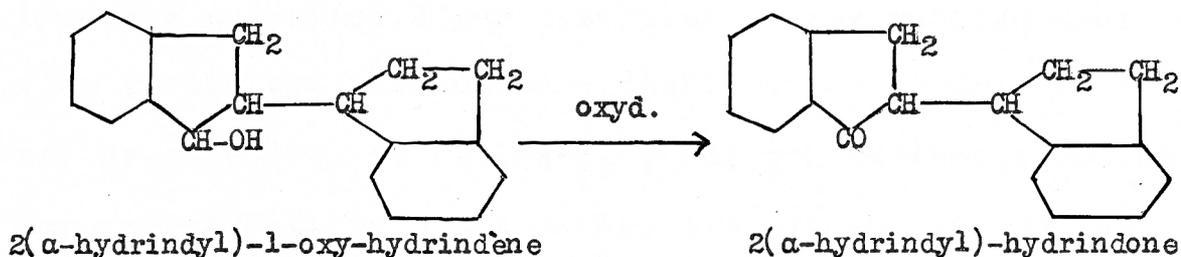
La 2-(α-hydrindyl)-hydrindone doit donner l'alcool secondaire correspondant par réduction (III), puis le diindène (IV) par deshydratation subséquente de cet alcool:



Mais il leur fut impossible d'obtenir un produit de réduction défini de la 2-( $\alpha$ -hydrindyl)-hydrindone.

Nous avons essayé de faire le chemin inverse, c.a.d. de remonter du diindène à la 2( $\alpha$ -hydrindyl)-hydrindone. Nous avons comme but la préparation de 2( $\alpha$ -hydrindyl)-1-chlor-hydrindène, ou du dérivé bromé correspondant, l'hydrolyse subséquente de ce composé, et enfin l'oxydation du 2- ( $\alpha$ -hydrindyl)-1-oxy-hydrindène formé. Cette oxydation devrait conduire à la cétone décrite par Bergmann et Taubadel, et fournir ainsi la preuve directe qu'ils recherchaient. De semblables réactions ont été effectuées avec succès par Weissgerber sur l'indène (32).

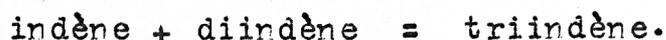




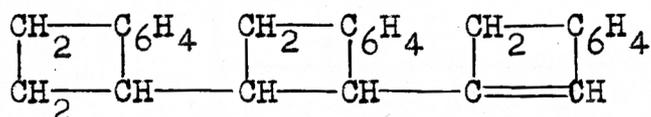
Malheureusement, nous n'avons pu réussir l'addition des acides halogénés sur la double liaison du diindène. Ces acides agissent plutôt comme catalyseurs de polymérisation.

Préparation du "triindène" et preuve de sa non-homogénéité.

Whitby et Katz (11) ont été les seuls auteurs à décrire et à étudier le troisième terme de la polymérisation de l'indène, le triindène. Ils l'ont préparé par deux procédés différents: 1° Par synthèse à partir de l'indène et du diindène; 2° Par, dédoublement d'un polyindène supérieur. Dans la synthèse, ils ont chauffé des quantités égales d'indène et de diindène en tube scellé à 177° et 197° pendant plusieurs jours. Par dissolution des produits résultants dans le chloroforme et addition subséquente d'alcool absolu, le "triindène" précipite sous forme d'une poudre jaune. Whitby et Katz se croyaient ainsi en présence de la réaction:



Dans le dédoublement, par contre, ils ont soumis un polyindène supérieur à une distillation destructive dans le vide et ils ont obtenu comme distillat un mélange d'indène, de diindène, de triindène et de polyindènes inférieurs; par redistillation fractionnée, ils ont pu séparer les différents constituants de ce mélange. Dans les deux cas, après recristallisation de l'alcool absolu, ils ont obtenu un produit correspondant au trimère  $(C_9H_8)_3$ , de P.F. 69-71°, qu'ils ont considéré comme "definite, crystalline chemical individual". Ils lui ont reconnu un caractère non saturé et lui ont donné une formule analogue à celle du diindène:



Une étude comparative des deux méthodes de préparation données par Whitby et Katz nous a fait choisir la première, la méthode synthétique: elle donne un bien meilleur rendement que la seconde. Nous avons voulu cependant la rendre encore plus pratique en recherchant les conditions exactes pour un rendement maximum. Dans ce but, des quantités égales et équimoléculaires d'indène et de diindène ont été chauffées en tube scellé à différentes températures pendant plusieurs jours. Les conditions détaillées sont données dans le tableau II. Comme la méthode

de purification de Whitby et Katz (dissolution des produits résultants dans le chloroforme suivie d'une addition d'alcool absolu) donne précipitation simultanée du "triindène" et des polyindènes supérieurs formés, nous lui avons substitué la distillation fractionnée à 2-3mm. Les chiffres du tableau II représentent les rendements en produits de distillation sur 10g de produits de départ. Un rendement maximum en "triindène" (56%) est obtenu par chauffage de quantités égales d'indène et de diindène à 215° pendant trois jours.

Tableau II  
Préparation du "triindène" et rendement à partir de 10g du mélange indène + diindène.

Produits de départ	Produits de distillation	195°		215°		235°	
		5jrs	10 jrs	3jrs	6jrs	3jrs	6jrs
Quantités égales	Monomère	1.0g	0.7g	1.0g			
	Dimère	3.3	3.0	2.5	3.5	3.9	3.8
	Trimère	4.5	5.0	5.6	3.6	4.3	3.4
	Fraction P.E. 240-275°	0.8	1.0	1.7	1.7	1.5	1.0
	Résidu				1.2		1.3
Quantités équimol.	Monomère	0.8	0.5	0.6			
	Dimère	4.4	4.0	4.0	4.2		
	Trimère	4.1	4.7	4.6	3.2		
	Fraction P.E. 240-275°	0.4	0.7	0.7	1.3		
	Résidu				1.1		

En remplaçant l'air dans les tubes par de l'azote, les rendements restent les mêmes.

On obtient dans toutes ces préparations un produit secondaire en proportions notables, qui cristallise du benzène en longues aiguilles du P.F.  $214^{\circ}$ . Cette substance a pour formule brute  $(C_9H_6)_3$  et possède un caractère saturé. Son étude n'entre pas dans le cadre du présent travail.

On sépare cette substance du "triindène" par traitement à l'éther à froid, dans lequel elle est insoluble. La solution étherée après filtration est évaporée à sec et le résidu est repris par l'alcool absolu à chaud; par refroidissement il précipite un produit jaune pâle, du P.F.  $70^{\circ}$ , correspondant au triindène décrit par Whitby et Katz (P.M. 357, 350). Par évaporation graduelle des eaux-mères, on peut récupérer plusieurs fractions inférieures de P.F. variant entre  $50^{\circ}$  et  $60^{\circ}$  et de P.M. entre 225 et 300, avec un rendement d'environ 30%.

Le "triindène" du P.F.  $70^{\circ}$  fut alors soumis soit à une précipitation fractionnée d'une solution étherée par l'alcool absolu, soit à une dissolution fractionnée dans des quantités limitées d'alcool, dans le but d'étudier son degré d'homogénéité. Dans l'un et l'autre cas, on obtient à volonté un nombre de fractions de P.F. variant entre  $63^{\circ}$  et  $90^{\circ}$  et de P.M. entre 310 et 425. La fraction

correspondant le mieux au trimère, de P.F. 74° et de P.M. 370, a été de nouveau fractionnée et elle a encore montré un manque d'homogénéité. Il en est de même pour une fraction supérieure de P.F. 85° qui donne des sous-fractions d'un ordre dépassant légèrement le tétramère.

Il résulte ainsi la constatation importante que le produit considéré jusqu'ici comme triindène n'est pas un individu chimique homogène, mais que le "triindène" fait partie de la série des mélanges polymères, desquels il est impossible de séparer un individu uniforme; en d'autres termes, le "triindène" est un membre inférieur de la série polymère-homologue des polyindènes. Ce résultat est en accord avec une constatation analogue de Staudinger pour la série des polystyrènes et des polyindènes supérieurs (4). Cette non-homogénéité du "triindène" explique aussi l'impossibilité de le cristalliser.

Un autre échantillon de "triindène" préparé suivant la deuxième méthode de Whitby et Katz, c.a.d. par doublement pyrolytique d'un polyindène supérieur, est également non homogène et amorphe.

#### Mécanisme de formation du "triindène".

En admettant le mécanisme de formation proposé par Whitby et Katz:



le mélange idéal des produits réagissants doit nécessairement être équimoléculaire et il est surprenant que ces deux auteurs ne l'aient pas essayé. Or, le tableau II montre qu'en employant des proportions équimoléculaires d'indène et de diindène le rendement en "triindène" est inférieur à celui obtenu avec des quantités égales. De plus, dans le premier cas, un plus fort pourcentage de dimère est récupéré. Dans les deux cas, on réussit d'ailleurs à recouvrer environ les deux-tiers de ce dernier dans la distillation du produit brut ( voir tableau II) et une autre partie notable par évaporation des eaux-mères, tel que déjà décrit. L'indène, par contre, a subi une transformation presque totale.

Ces observations nous ont conduit à l'idée que le diindène n'intervient pas du tout dans la synthèse du "triindène" et que par conséquent le mécanisme proposé par Whitby et Katz ne se réalise pas. Afin de le confirmer de façon indubitable, nous avons chauffé de l'indène dans les mêmes conditions, mais en remplaçant le diindène par du kérosène du P.E. 210-220°. Nous avons obtenu approximativement les mêmes fractions avec les mêmes rendements. Ceci prouve que le diindène ne joue que le rôle d'un agent de dilution, sans prendre part à la synthèse; sa faible perte dans la récupération peut être attribuée à une polymérisation individuelle. Ces

résultats sont d'ailleurs conformes aux observations de Staudinger (3j) et de Stobbe et Färber (33) qui ont constaté que le degré de polymérisation diminue graduellement avec la dilution des monomères. En effet, nous avons aussi chauffé de l'indène seul, toujours dans les mêmes conditions, et nous avons obtenu un mélange de polymères inférieurs, mais de degré de polymérisation plus élevé que les précédents.

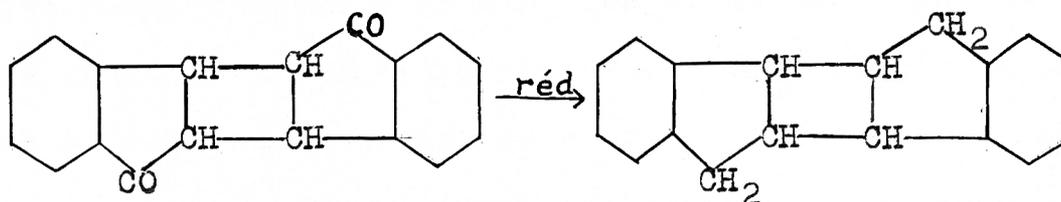
Nous sommes ainsi en mesure d'appuyer expérimentalement les conclusions d'ordre mathématique de Chalmers (17) sur le mécanisme de polymérisation: c.a.d. que le triindène est formé synthétiquement à partir de trois molécules d'indène et non par réaction d'addition de l'indène sur le diindène.

#### Transposition du diindène non saturé en diindène saturé.

La preuve la plus sérieuse que le diindène non saturé n'entre pas en réaction dans la synthèse du "triindène" est sa propre transposition en diindène saturé au cours du chauffage. Nous avons, en effet, constaté dès le début que le diindène récupéré après chauffage, bien qu'il ait le même point d'ébullition que celui de départ et les mêmes solubilités, se comporte cependant de façon quelque peu différente. Le premier se solidifie rapidement et entièrement par repos à froid, tandis que le second demeure

sous une forme huileuse et ne dépose que quelques cristaux sur les parois du récipient qui le contient. Le diindène de départ cristallise très facilement de l'acide acétique glacial ou de l'alcool; le diindène de récupération, par contre, ne se dissout que pour précipiter par refroidissement ou évaporation sous une forme presque entièrement huileuse. Nous avons d'abord pensé que cette anomalie est due à des impuretés présentes dans le deuxième cas, mais comme elle persistait même après redistillation soignée, nous avons été amené à concevoir un manque d'identité entre les deux produits. Les mesures de l'absorption de brome (voir plus loin) ont montré que le diindène de récupération est en grande partie un hydrocarbure saturé. Afin de démontrer la transposition du diindène non saturé en diindène saturé encore plus nettement, nous avons chauffé le premier, seul, en tube scellé, à 215° pendant quatre jours, et l'absorption de brome prouve que sa transposition en diindène saturé est pratiquement quantitative (abstraction faite de 40% de produit de départ qui se polymérise). Par conséquent, le "unchanged diindene" (non saturé) récupéré par Whitby et Katz (11) n'est autre chose que du diindène saturé.

Stobbe et Zschok (35) ont déjà synthétisé un diindène saturé par réduction de la truxone, et ils lui ont donné le nom de bis-indène ou truxane.



Truxone

Truxane ou bis-indène.

A titre de comparaison, nous avons préparé ce truxane et nous avons facilement constaté sa parfaite ressemblance avec notre diindène de récupération. Les deux ont les mêmes solubilités, le même P.E. ( $207^{\circ}$  à 13 mm); ils sont saturés et se conduisent de la même façon dans l'oxydation par l'acide nitrique, d. 1.25, à l'ébullition, tandis qu'ils résistent à l'oxydation par  $\text{KMnO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  à froid. Nous n'avons pu cependant jusqu'ici réussir la cristallisation du diindène saturé. La même difficulté se rencontre d'ailleurs dans le cas du truxane, que Färber (33) n'a pu obtenir qu'à l'état huileux, et que Stobbe et Zschoch (35) n'ont cristallisé qu'après une purification très soignée. Ce manque d'aptitude à la cristallisation pourrait être attribué à la cyclisation, qui donne naissance à un système de plusieurs anneaux accolés. L'identification du diindène saturé avec le truxane reste donc encore à prouver.

Il nous faudra à l'avenir parler de diindène non saturé et de diindène saturé. Les constatations précédentes

tes nous permettent de dire que le diindène non saturé ne se range pas dans la série des polyindènes, vu qu'il ne se forme qu'en présence d'acides dilués comme catalyseurs et non par thermopolymérisation. A sa place, nous devons mettre le diindène saturé, qui est donc le premier terme de la série polymère-homologue des polyindènes ; l'hydrocarbure non saturé désigné jusqu'ici comme diindène devra être <sup>plus</sup> correctement appelé le 2( $\alpha$ -hydrindyl)-indène.

Le fait que le P.F. du truxane cristallisé (1160) est supérieur au point de liquéfaction (P.L.) du "triindène" amorphe (72° environ) n'est pas un argument contre son incorporation dans la série des polyindènes, car un corps cristallisé a des constantes physiques beaucoup plus élevées que ce même corps associé à des polymères-homologues dans un mélange amorphe. Ainsi le dimère de l' $\alpha$ -méthylstyrene cristallisé fond à 52°, tandis que le même corps amorphe ramollit et se liquéfie entre -32° et 24°; le tétramère cristallisé fond à 127-129°, tandis qu'à l'état amorphe son point de liquéfaction est de 48° (27).

Ceci établi, nous avons entrepris l'étude comparative des propriétés des polyindènes inférieurs, en particulier du "triindène".

Absorption de brome sur les polyindènes.

Whitby et Katz (10), comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, ont fait des études quantitatives d'absorption de brome sur les polyindènes. Ils ont traité des quantités déterminées de ces substances par un excès d'une solution 0.08N de brome dans le chloroforme, et, après repos de 24 heures à température ordinaire, ils ont dosé l'excès de brome au moyen de l'iodure de potassium et d'une solution titrée d'hyposulfite de sodium. Par différence avec un essai à blanc, ils ont calculé la quantité de brome consommée. Les résultats obtenus dans ces conditions montrent que tous les polyindènes, à savoir, le "triindène", les polyindènes thermiques et catalytiques, les polyindènes provenant d'un dédoublement pyrolytique, absorbent approximativement deux atomes de brome par mol.-gramme. Whitby et Katz en ont conclu à une addition et, partant, à la présence d'une double liaison par molécule.

Nous basant sur ces résultats, nous avons cherché à préparer un di-bromure de "triindène" analogue au dibromure de diindène décrit par Stobbe et Färber (33). Par bromuration d'un "triindène" du P.E. 70° avec un excès de brome en solution chloroformée à une température inférieure à 0°, nous avons obtenu un produit bromé conte-

nant un atome de brome par unité  $C_9H_8$ . Mais, constatation importante, la réaction est accompagnée d'un fort dégagement de HBr. En essayant une bromuration analogue avec une quantité de brome correspondante à deux atomes par molécule de "triindène", la réaction est incomplète: il résulte un mélange du dérivé bromé précédemment mentionné, et de l'hydrocarbure non attaqué. Encore là, il y a dégagement de HBr.

Ces deux bromurations étant des substitutions, nous avons mis en doute l'interprétation des résultats de Whitby et Katz. Leur méthode de dosage permet de déterminer la quantité totale de brome consommée par molécule-gramme, mais elle ne tient nullement compte d'un dégagement éventuel de HBr. En d'autres termes, elle ne peut dire si le brome a été consommé par addition ou substitution. Il nous fallait donc reprendre les mesures d'absorption de brome par une méthode permettant de calculer à la fois le brome total consommé et celui dégagé sous forme de HBr. Nous avons employé à cet effet la méthode de McIlhiney (36): la quantité totale de brome consommée est dosée comme précédemment avec KI et  $Na_2S_2O_3$  et la quantité dégagée sous forme de HBr est déterminée par une addition subséquente de  $KIO_3$  qui met en liberté l'iode correspondant à l'acide formé; cet iode libéré est de nouveau dosé avec l'hyposulfite.

Après avoir repris toutes les préparations de polyindènes décrites par Whitby et Katz (10) et (11), nous avons étudié comparativement le caractère de saturation de l'indène, du 2( $\alpha$ -hydrindyl)-indène, du diindène transposé par chauffage et des polyindènes des différentes origines en les soumettant à cette méthode de bromuration. Les résultats sont présentés dans le tableau III. Un essai en double opéré sur le "triindène" avec une solution de brome N/10 dans du chloroforme donnait des résultats semblables à ceux présentés dans le tableau pour  $\text{CCl}_4$  comme solvant.

Le tableau III permet de conclure que :

- 1) L'indène additionne exclusivement deux atomes de brome par mol.-gramme.
- 2) Le 2( $\alpha$ -hydrindyl)-indène donne d'abord addition de deux atomes de brome par mol.-gramme, puis substitution allant jusqu'à un atome de brome lorsque l'excès de brome est suffisant.
- 3) Le truxane synthétique donne substitution exclusive, le degré de substitution augmentant avec la concentration de brome.
- 4) a. Le 2( $\alpha$ -hydrindyl)-indène, après trois jours de chauffage à  $185^\circ$ , est transposé à 40% en diindène saturé.

b. Cette transposition en diindène saturé de la partie non polymérisée est pratiquement quantitative en chauffant le 2( $\alpha$ -hydrindyl)-indène pendant 4 jours à  $215^\circ$ .

Tableau III  
Bromurations d'après McIlroney

Hydrocarbure	P.F. ou P.L.	P.M.	Poids de la substance g	cc de CCl <sub>4</sub> comme solvant	Solution de brome dans CCl <sub>4</sub>			cc de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> N/10 correspondant à		Brome consommé		Br Add. Atomes par mol.	Br-subst. Atomes par mol.
					cc de 0.08N	cc de N/3	cc de N	Br consommé	Br dégagé	Quantité moléculaire	Atomes par mol.		
1) Indène		116	0.5000	10		25		82.26	0.9	153	1.9	1.9	- 6
2) Diindène non saturé	P.F. 56°	232	0.2483	25	50			20.55	-	154	1.9	1.9	-
			0.2264	25	50			19.70	-	161	2.0	2.0	-
			0.2766	10	50			25.3	1.1	169	2.1	1.95	1.1
			0.2373	10	50			22.1	1.7	172	2.15	1.9	0.1
			0.2925	10	25			34.15	5.0	216	2.7	1.9	0.4
3) Truxane synthétique		232	0.3040	10	50			11.7	6.0	72	0.9	-	0.45
			0.2381	10	25			18.6	9.4	145	1.8	-	0.9
4) Diindène transposé par chauffage	a.	232	0.2730	10	50			28.4	7.5	193	2.4	1.1	0.6
			0.2925	10	25			31.4	8.0	199	2.5	1.2	0.65
			0.2381	10	50			18.2	8.9	142	1.75	-	0.85
			0.2231	10	25			25.5	12.45	212	2.65	-	1.3
	c.		0.2894	10	50			32.4	11.0	207	2.6	0.85	0.9
5) "Triindène"	P.L. 71-72°	350	0.2715	25	50			18.66	10.17	190	2.3	-	1.15
			0.3027	25	50			21.21	11.10	194	2.4	-	1.2
			0.4000	10	25			48.31	24.04	338	4.2	-	2.1
			0.2593	10	25			29.17	16.00	312	3.9	-	1.95
			0.3863	10	25	25		70.76	39.85	509	6.3	-	3.15
6) Polyindènes d.	P.L. 102°	451	0.6392	25	50			18.33	8.68	104	1.3	-	0.7
			0.4900	10	25			24.89	12.33	183	2.3	-	1.7
	P.L. 160°	885	0.2324	10	50			6.2	3.3	188	2.35	-	1.2
			0.4329	10	25			16.1	8.4	263	3.3	-	1.5
7) Polyindène e.	P.L. 120°	546	0.2509	10		25		20.00	10.95	347	4.3	-	2.15
8) Polyindènes f.	P.L. 185°	1357	0.4330	10		25		19.2	7.85	480	6.0	1.1	2.45
	P.L. 168°	1153	0.2004	10	50			5.7	2.5	262	3.3	0.4	1.4
Avent fract.	P.L. 198°	1146	0.7639	10		25		16.68	6.73	200	2.5	0.5	1.0
Fraction 1	P.L. 220°	1860	0.4540	10		25		11.3	3.5	370	4.6	1.75	1.4
Fraction 2	P.L. 210°	1537	0.5404	25	35			9.10	4.2	205	2.5	0.2	1.2
			0.5368	10	25			16.93	6.88	387	4.8	1.1	1.9
Fraction 3	P.L. 180°	1080	0.4365	25	35			11.90	3.81	235	2.9	1.0	0.95
			0.4843	10	25			22.29	7.32	397	4.9	1.6	1.7
Fraction 4	P.L. 165°	892	0.2697	25	35			9.38	3.50	247	3.1	0.8	1.2

- a. obtenu par chauffage du 2-(o-hydrindyl)- indène en tube scellé à 185° pendant trois jours.  
b. obtenu par chauffage du 2-(o-hydrindyl)- indène en tube scellé à 215° pendant quatre jours.  
c. récupéré dans la synthèse du "triindène" (chauffage à 195° pendant trois jours).  
d. Polyindènes thermiques, préparés d'après Whitby et Katz (10).  
e. Polyindène provenant de la décomposition pyrolytique d'un polyindène supérieur.  
f. Polyindènes catalytiques (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).  
g. Polyindènes catalytiques (SbCl<sub>5</sub>).

c. Le diindène récupéré par distillation dans la synthèse du "triindène" (chauffage à 1950 pendant trois jours) se compose de 58% de diindène saturé, le reste étant le 2( $\alpha$ -hydrindyl)-indène.

5) Le "triindène" substitue exclusivement le brome. Avec une solution à 0.08N, l'équilibre de bromuration correspond à un dérivé monobromé, avec une solution N/3 à un dérivé dibromé et avec une solution N à un dérivé tribromé.

6) et 7) Les polyindènes obtenus par polymérisation thermique de l'indène et par dédoublement pyrolytique des polyindènes ne donnent que substitution exclusive.

8) Les polyindènes obtenus par polymérisation de l'indène avec  $\text{SbCl}_5$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  donnent, par contre, substitution variant, suivant les concentrations, de 1 à 2 atomes de brome, et addition de 0.2 à 1.5 atome de brome. Cette anomalie des polyindènes catalytiques à P.M. élevé peut s'expliquer avec Staudinger (3d) par le fait que le brome provoque d'abord une rupture des chaînes relativement longues et que les fragments additionnent ensuite le brome comme le font l'indène et le diindène non saturé. Le tableau III est d'ailleurs assez significatif. Quelle que soit la concentration de la solution bromée, le diindène non saturé additionne toujours quantitativement 2 atomes de brome par molécule, tandis que son degré de substitution, presque négligeable pour une faible concen-

tration, augmente graduellement avec celle-ci. Nous pouvons de là conclure que la double liaison éthylénique, présente dans le diindène, se sature avant toute substitution et que cette dernière n'a lieu qu'avec l'excès de brome. Or, les polyindènes catalytiques, voient, au contraire, leur degré d'addition augmenter avec la concentration de la solution bromée. Si l'addition était due à une double liaison préalablement présente dans ces polyindènes supérieurs, il devrait y avoir avant tout saturation et une telle variation ne pourrait s'expliquer. En admettant plutôt l'hypothèse de la rupture partielle des longues chaînes par le brome, la variation constatée trouve immédiatement une explication: la rupture des chaînes doit être d'autant plus grande que la concentration de la solution bromée est élevée, il y a par conséquent plus de fragments monomères ou dimères mis en liberté et l'addition est manifestement plus grande. Cette explication nous paraissant plausible, nous soutenons donc que les polyindènes catalytiques, comme les polyindènes thermiques et pyrolytiques, ont un caractère saturé.

#### Autres preuves pour le caractère saturé des polyindènes.

Ayant ainsi constaté le caractère saturé des polyindènes, nous avons voulu le confirmer davantage en les traitant par quelques réactifs spécifiques de la double liaison éthylénique.

a) Essais d'addition de chlorure de nitrosyle.

L'indène donne avec le chlorure de nitrosyle, suivant la méthode de Wallach (37), un nitroso-chlorure blanc et cristallisé, déjà vaguement mentionné par Demstedt et Ahrens (38), qui fond à 148-150° avec décomposition. Il est instable et se transforme facilement par la chaleur en une substance huileuse brune.



Le 2( $\alpha$ -hydrindyl)-indène réagit également en donnant un nitrosochlorure instable, sous forme d'une huile verte passant au brun, qui démontre toutes les réactions du nitrosochlorure, à savoir, un précipité de AgCl avec une solution alcoolique de AgNO<sub>3</sub> et mise en liberté d'iode avec une solution alcoolique de KI.

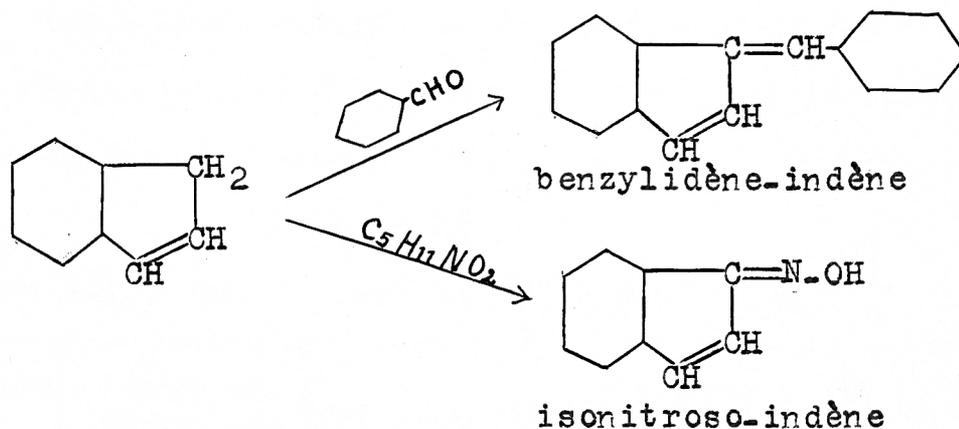
Par contre, le "triindène" purifié le mieux possible se comporte dans les mêmes conditions comme corps saturé, car on le récupère quantitativement. Il en est de même d'ailleurs des autres polyindènes thermiques.

b) Recherche d'un groupement méthylénique actif dans les polyindènes.

On sait que les groupements méthyléniques voisins d'un carbone porteur d'une double liaison sont aussi actifs

que ceux qui sont accolés à un groupement carbonyle. Grâce à la mobilité de leurs hydrogènes, ils peuvent subir condensation avec les aldéhydes et former des nitroso-dérivés par réaction avec l'acide nitreux ou le nitrite d'amyle.

L'indène et le diindène non saturé possèdent ce groupement méthylénique actif. Thiele (39) et Bernthsen (40) ont, en effet, montré que l'indène se condense facilement avec les aldéhydes; et Markwald (41) a trouvé qu'il donne avec le nitrite d'amyle un composé isonitroso.



Bergmann et Taubadel (34) ont prouvé que le diindène non saturé réagit de façon analogue avec le nitrite d'amyle.

Si les polyindènes inférieurs étaient des corps non saturés, on devrait pouvoir déceler l'existence d'un tel groupement CH<sub>2</sub> actif. Nous avons prouvé que ce groupement n'est pas présent, car un "triindène", débarrassé totalement du diindène non saturé, ne réagit ni avec la

benzaldéhyde, ni avec la para-diméthyl-amino-benzaldéhyde, et ne donne aucun dérivé nitrose avec le nitrite d'amyle.

c) Essais de polymérisation.

Si encore les polyindènes inférieurs étaient des corps non saturés, il faudrait sans doute leur attribuer une certaine aptitude à la polymérisation, quoique à un faible degré, puisque déjà le diindène non saturé se polymérise à un degré bien moins élevé que l'indène (11). Un "triindène" de P.L. 70° ne se polymérise aucunement ni par la chaleur, ni pas H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. La chaleur cependant, selon la température et le temps de chauffage, transforme une partie du "triindène" employé en la substance de P.F. 214° déjà mentionnée et en truxène (tribenzylène-benzène), tel qu'il ressort du tableau IV.

Tableau IV

Action de la chaleur sur le "triindène" (4g)

Température	Temps de chauffage	Produits		
		"Triindène" récupéré.	Substance de P.F. 214°	Truxène
240°	8 jours	2.6g (P.L. 68°)	0.32g	—
240°	15 "	2.4 (P.L. 75°)	0.74	—
280°	8 "	2.0 (P.L. 72°)	1.0	—
280°	15 "	1.1 (P.L. 68°)	1.2	—
310°	8 "	0.6 (P.L. 74°)	0.9	0.2g
310°	15 "	—	1.4	0.3

Un essai de polymérisation fait avec le pentachlorure d'antimoine sur le même "triindène" du P.L. 70° donnait d'abord un polymère correspondant à un hexamère, mais avec un si faible rendement que nous doutions que ce soi-disant hexamère provienne du trimère. En effet, en faisant réagir avec  $SbCl_5$  un polyindène de P.L. 84-85° obtenu par fractionnement très soigné du "triindène" de P.L. 70° il ne se fait aucune polymérisation. Un autre essai sur un "triindène" préalablement débarrassé d'une trace de diindène non saturé par le nitrite d'amylo donnait aussi un résultat négatif.

d) Détermination de la réfraction moléculaire.

Dans le but d'ajouter une autre preuve pour le caractère saturé des polyindènes, nous avons déterminé leur réfraction moléculaire, ainsi que celle de l'indène et du diindène non saturé. Les résultats sont compilés dans le tableau V. Il serait sans doute difficile de tirer des conclusions certaines sur le degré de saturation du "triindène" et des polyindènes en se basant exclusivement sur la réfraction moléculaire, car les résultats obtenus ne nous paraissent pas suffisamment nets. Nous remarquons cependant que, tout en considérant pour l'indène, une anomalie semblable à celle du styrène, nos valeurs sont fort analogues à celles qu'obtenait Staudinger dans la série styrénique (3k) et qui lui permettaient d'attribuer un caractère saturé aux polystyrènes à partir du tristyrène.

Tableau V.

Densités et réfractions moléculaires.

Substances	Densité à 20°	Réfraction mol. calculée		Réfraction mol. trouvée
		Non saturation	Saturation	
Indène	0.9991	37.75	36.04	38.31
Diindène non sat.	1.043	36.89	36.04	37.48
"Triindène" P.M.350	1.082	36.61	36.04	36.58
Polyindène thermique P.M.447	1.083	36.47	36.04	36.27
Polyindène catalytique P.M.1146	1.099	36.21	36.04	35.90

Oxydation.

Enfin, une dernière preuve pour l'absence d'une double liaison dans les polyindènes est fournie par l'oxydation. Le "triindène" et tous les polyindènes thermiques et catalytiques ne sont pas attaqués par le permanganate en milieu acide et alcalin et par  $\text{HN}\text{O}_3$  conc. à froid. Le "triindène" résiste aussi passablement bien à l'attaque par l'acide chromique, car on n'obtient qu'une faible quantité d'un produit fondant à 120-123° (qui n'est pas de l' $\alpha$ -hydrindyl-hydrindone), à côté d'une trace d'acide phtalique, tandis que la majeure partie du produit de départ est récupéré.

Le diindène non saturé, par contre, donne dans les mêmes conditions principalement de l' $\alpha$ -hydrindone (33).

Action de  $\text{HNO}_3$ . d. 1.25. à chaud.

En bouillant le 2-( $\alpha$ -hydrindyl-)indène pendant quatre heures avec  $\text{HNO}_3$ , d. 1.25, il y a oxydation complète; on obtient de l'acide phtalique comme produit principal, à côté d'une faible quantité (12%) d'un produit azoté de nature acide, P.F. 160-165°. Le poids moléculaire de ce produit azoté (390) montre que la molécule n'a pas été scindée et qu'au contraire il y a eu introduction de deux groupements  $\text{NO}_2$  et probablement de deux  $\text{COOH}$ .  $\text{N} = 7.19\%$ , correspondant à deux atomes d'azote par mol.-gramme.

Le diindène saturé fournit dans les mêmes conditions aussi de l'acide phtalique, à côté de 15% du même produit azoté décrit dans le cas précédent.

Tous les polyindènes thermiques et catalytiques, oxydés dans les mêmes conditions, donnent principalement un produit nitré analogue au précédent, à côté de peu d'acide phtalique. Les rendements en produit nitré augmentent graduellement avec le degré de polymérisation, alors que ceux de l'acide phtalique décroissent. Les P.M. des dérivés nitrés démontrent (voir tableau VI) qu'il n'y a pas

eu rupture de la molécule, même dans le cas des polyindènes supérieurs. Tous ces produits d'oxydation sont constitués eux-mêmes par un mélange de dérivés nitrés-oxygénés de polymères-homologues, comme le démontre la précipitation fractionnée. Quoique l'interprétation des résultats analytiques soit difficile dans de tels cas, on peut tout de même constater l'entrée de deux  $\text{NO}_2$  et de deux  $\text{COOH}$  par molécule et d'un autre oxygène par unité  $\text{C}_9\text{H}_8$ . Les fonctions  $\text{COOH}$  ont été déterminées au moyen du chlorure de thionyle ou de leurs sels d'argent. Le tableau VI indique des détails plus précis sur ces résultats.

#### Action du mélange nitrique-sulfurique.

L'attaque par le mélange nitrique-sulfurique est, par contre, plus énergique, car il y a rupture de la molécule en deux fragments et introduction d'un groupement  $\text{NO}_2$  par unité  $\text{C}_9\text{H}_8$ . Ces produits d'oxydation sont également de nature acide et ont des propriétés semblables à ceux obtenus par  $\text{HNO}_3$  seul, à l'exception cependant d'un caractère explosif assez marqué. Les rendements sont plus faibles, car l'oxydation plus énergique conduit probablement jusqu'en  $\text{CO}_2$ . Le tableau VII résume les résultats obtenus.

Tableau VI

Produits d'oxydation des polyindènes obtenus par ébullition avec  $\text{HNO}_3$ , d. 1.25, pendant 3-4 heures.

Produit de départ			Produit d'oxydation azoté											
Polyindène	P.L.	P.M. g	Rendement brut, g.	Fract.	P.L.	P.M.	C %	H %	N %	COOH		Nombre de		
										%Ag	%Cl	$\text{NO}_2$ (par	COOH mol.)	
"Triindène"	72°	364	5	4.5	1	210°	594							
					2	225°	667	61.67	3.82	3.55		7.91	1.75	1.5
thermique	115°	562	5	5.6	1	240°	761	62.97	3.86	3.46			1.9	
					2	260°	850					6.83		1.7
catalyti- que ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	142°	712	5	6.3	1	245°	850							
					2	260°	1059					6.55		1.9
					3	270°	1143	65.85	3.88	2.28	20.4		1.9	2.1
catalyti- que ( $\text{SbCl}_5$ )	205°	1387	3	3.8	2	280°	2145							

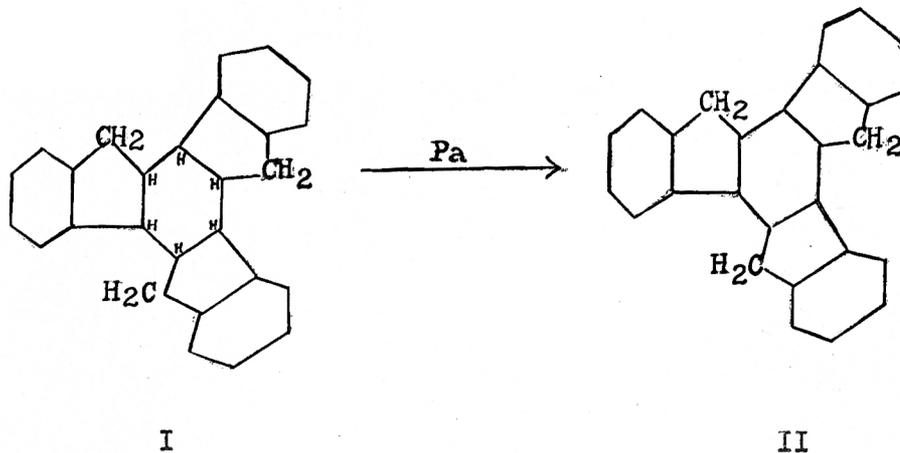
Tableau VII

Produits d'oxydation des polyindènes obtenus par ébullition d'un mélange  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$

Produit de départ					Produit d'oxydation					
Polyindène	P.L.	P.M.	g	Temps de chauffage (heures)	Rendement brut, g	Fract.	P.L.	P.M.	%N	Nombre de $\text{NO}_2$ par mol.
thermique	125°	580	2	15	0.5	1	205°	476		
catalytique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	142°	712	4	1	4.5	1	245°	661	7.35	3.5
						2	225°	590	7.51	3.2
catalytique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )	142°	712	4	4	2.5	1	240°	675		

Essai de déhydrogénation catalytique du "triindène".

Ne pouvant plus admettre la présence d'une double liaison dans les polyindènes, nous avons cherché à soutenir plutôt l'hypothèse de la cyclisation de Staudinger et à établir, si possible, une preuve directe pour la constitution du trimère de l'indène. Si ce corps était un composé cyclique au sens voulu par Staudinger, il serait un dérivé du cyclohexane (I), et, comme tel, il devrait subir une déhydrogénation catalytique avec la palladium suivant le méthode de Zéliniski (42), Tausz et Putnoky (43), et donner le dérivé benzénique correspondant, le truxène ou tribenzylène-benzène (II).



Mais le résultat fut négatif, et l'hypothèse de Staudinger, déjà fort compromise par lui-même, n'en devient que plus douteuse.

Dédoublément pyrolytique du "triindène".

Le dédoublement pyrolytique du "triindène" par chauffage à 335-340° pendant 3-4 heures fournit par distillation d'abord à pression ordinaire de l'indène (30-40%), puis sous pression réduite une huile visqueuse (10%) dont le point d'ébullition correspond au dimère et de laquelle nous n'avons pu isoler à l'état cristallin qu'une faible quantité de 2( $\alpha$ -hydrindyl)-indène (P.F. 55°), la majeure partie de cette fraction étant probablement du diindène saturé. Le résidu est formé par du "triindène" non attaqué (5%), la substance de P.F. 214° déjà mentionnée (20%) et du truxène (10%). Cette réaction est un cracking ordinaire qui peut s'appliquer tout aussi bien aux hydrocarbures polycyclaniques qu'aliphatiques. Des dédouble-

ments pyrolytiques analogues sont connus en assez grand nombre pour des corps cycliques, par exemple, les acides truxiliques et truxiniques (44), le bis-cyclo-pentadiène (45) et surtout le truxane qui se dépolymérise en indène par chauffage (35).

Le produit primaire du dédoublement pyrolytique du "triindène" paraît être de l'indène uniquement, lequel formerait en seconde phase par repolymérisation un peu de dimère et du truxène, selon le mécanisme exposé par Stobbe et Zschoch (l.c.).

#### Spectres d'absorption des polyindènes inférieurs.

Dans le but d'obtenir quelque éclaircissement sur la constitution des polyindènes, et de montrer surtout une identité de structure entre le "triindène" synthétique, et le "triindène" provenant d'un dédoublement pyrolytique, nous avons étudié leur absorption dans l'ultraviolet, en nous servant d'un tube de Baly, d'une lampe Cooper-Hewitt "Labarc" et d'un spectrographe à quartz du type Hilger.

Les résultats obtenus sont compilés dans les graphiques suivants:

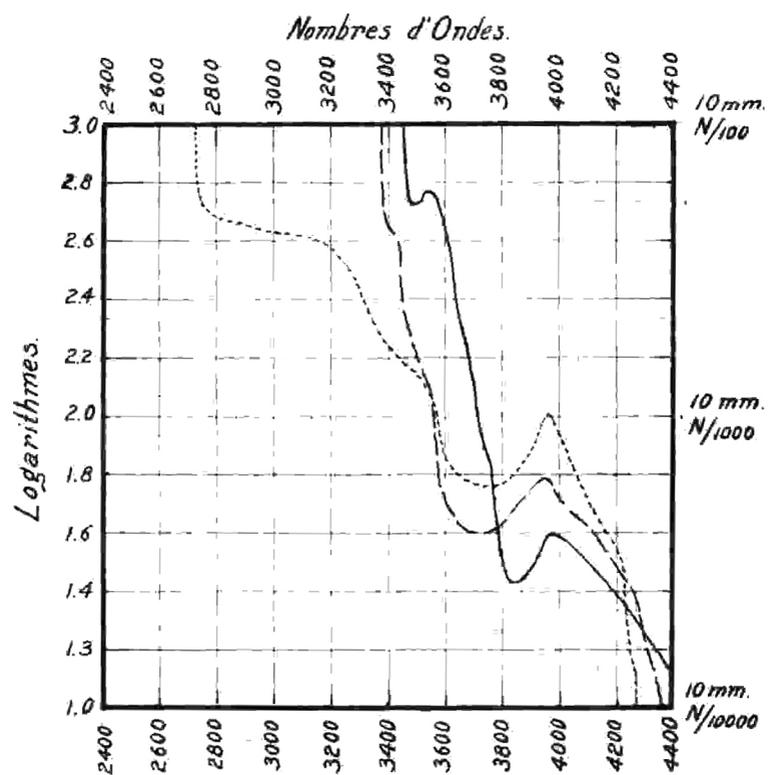


Figure 1

— Indène.  
 - - - Diindène non saturé.  
 ..... Triindène synthétique, P.L. 74°

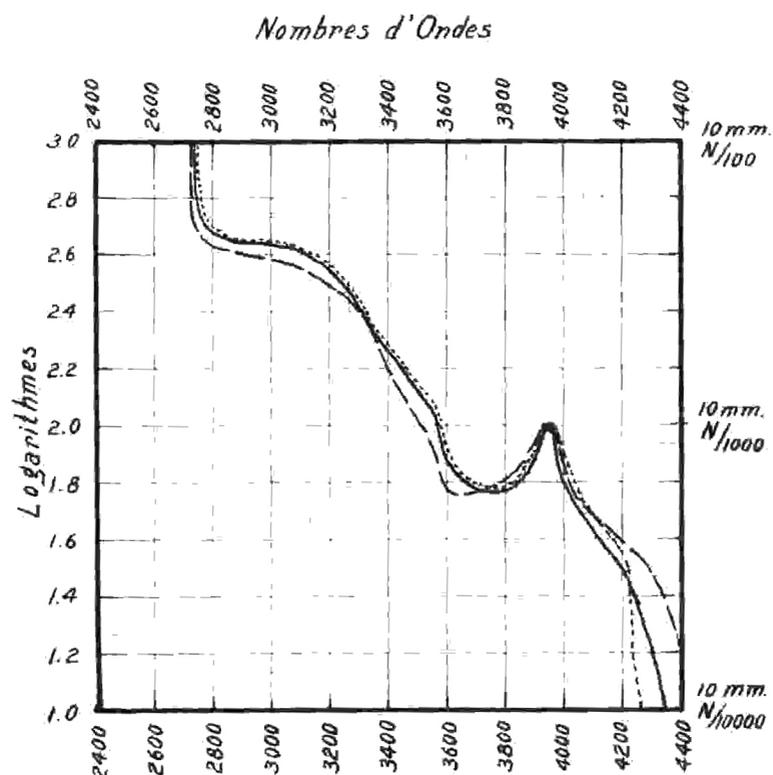


Figure 2

— "Triindène" pyrolytique, P.L. 69°  
 - - - "Triindène" synthétique, P.L. 74°  
 ..... "Triindène" synthétique, P.L. 84°

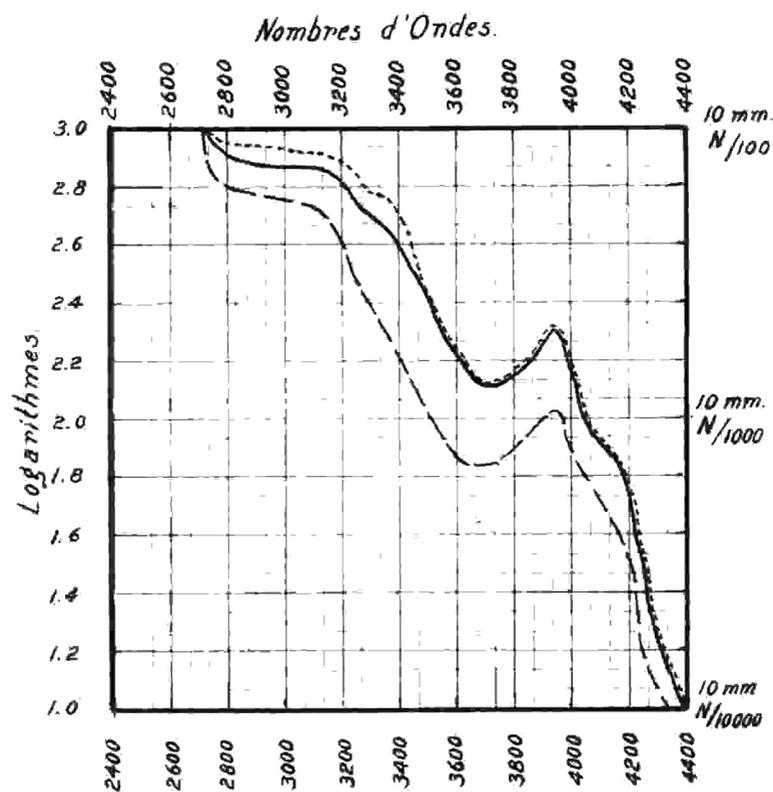


Figure 3

— Polyindène pyrolytique, P.L. 85°  
 - - - Polyindène thermique, P.L. 90°  
 ..... Polyindène thermique, P.L. 105°

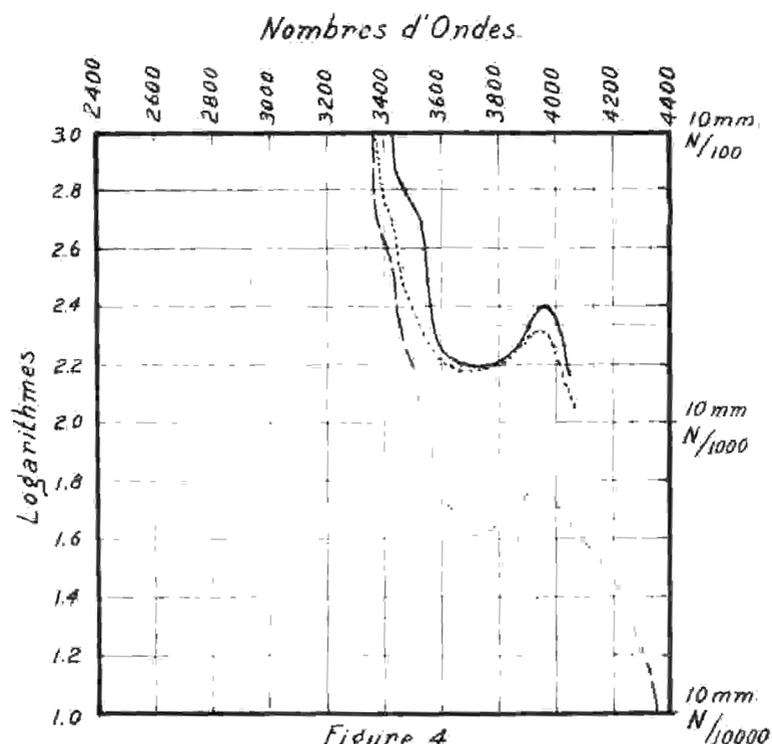


Figure 4

- - - Diindène non saturé  
 ..... Diindène saturé  
 — Truxane

Figure 1 = Indène, diindène non saturé et "triindène" synthétique du P.F. 74°.

Figure 2 = "Triindène synthétique et "triindène" pyrolytique.

Figure 3 = Polyindènes thermiques et polyindènes pyrolytiques.

Figure 4 = Diindène non saturé, diindène saturé et truxane.

La figure 1 montre que les courbes d'absorption de l'indène et du diindène non saturé sont fort ressemblantes, et qu'elles se distinguent, par contre, de celle du "triindène"; les figures 2 et 3 font voir analogie parfaite entre le "triindène" synthétique et le "triindène" de pyrolyse, d'une part, et entre les polyindènes thermiques et pyrolytiques, d'autre part. La figure 4, enfin, nous montre que le diindène saturé a une courbe d'absorption se rapprochant de celle du truxane. ( IL faut faire remarquer cependant que dans ce dernier cas l'absorption spectrale a été étudiée sur des produits non cristallisés ).

-o-o-o-o-o-o-o-

## CHAPITRE III

## PARTIE EXPERIMENTALE

Préparation du diindène non saturé.

On porte à ébullition un mélange de 100g d'indène, 100cc de HCl et 10g de pierre ponce. Les temps de chauffage et les concentrations initiales de HCl sont donnés dans le tableau I. On décante la couche indénique, on neutralise par agitation avec une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5%, on sèche sur  $\text{CaCl}_2$ , on distille les produits de réaction dans le vide et on redistille à 1-2mm la fraction correspondante au diindène, qui passe à 145-160°. On cristallise de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial, on lave à l'acide acétique dilué, puis avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5% et finalement à l'eau. On sèche dans le vide. On obtient ainsi un produit incolore de P.F. 56° et de P.M. 224 (calculé pour  $(\text{C}_9\text{H}_8)_2$ : 232). Les rendements sont donnés dans le tableau I.

Essai de formation du 2( $\alpha$ -hydrindyl)-1-chlor-hydrindène.

On dissout 5g de diindène dans 25cc de  $\text{CHCl}_3$  et on y ajoute 5cc de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial. On refroidit à 0° et on fait barbotter un courant de HCl sec, pendant une heure. On évapore ensuite les solvants dans le vide. On obtient ainsi un produit incolore de l'apparence du diindène. On

reprend par l'alcool absolu à chaud et on recristallise par refroidissement. Le P.F. n'a pas changé: 56-57°. Il y a absence d'halogène. La réaction n'a donc pas eu lieu. Un essai semblable avec HBr comme réactif n'a pas eu plus de succès. Un autre essai avec HBr à chaud, a conduit à une polymérisation et non à une addition.

#### Préparation du "triindène".

On chauffe des mélanges de quantités respectivement égales et équimoléculaires d'indène et de diindène non saturé en tubes scellés et à l'obscurité à 195°, 215° et 235° pendant un temps variable, tel qu'exposé dans le tableau II. On sépare ensuite les différents constituants par distillation fractionnée à 2mm. Fraction 1: indène, P.E. 36-40°; fraction 2: diindène, P.E. 160-175°, huile jaunâtre visqueuse; fraction 3: "triindène", P.E. 215-240°, huile orangée, très visqueuse, se solidifiant très vite sous forme résineuse; fraction 4: polyindène, P.E. 240-275°, produit vitreux; fraction 5: résidu.

La fraction 3 pulvérisée et traitée par quatre fois son poids d'éther à 0° laisse après repos de 24 heures un dépôt cristallin (8-10%). On filtre et on lave à l'éther. La substance insoluble, cristallisée à plusieurs reprises du benzène, forme de longues aiguilles

incolors de P.F. 214°. La solution étherée est évaporée et le "triindène" ainsi débarrassé de cette substance étrangère est repris par un grand volume d'alcool absolu à chaud. On obtient par refroidissement un produit jaune pâle, parfaitement homogène, mais amorphe, de P.L. 70-71°. C, 93.01%; H, 6.74% (calculé  $C_9H_8$ : C, 93.10% H, 6.90%). P.M. 357, 350 (calculé  $(C_9H_8)_3$ : 348). Rendement: 43g de la fraction 3 donnent 27g de "triindène" purifié. Par évaporation graduelle des eaux-mères dans le vide, on récupère trois fractions inférieures, P.L. 62° et P.M. 306; P.L. 54-55° et P.M. 244; P.L. 50-52° et P.M. 225.

La fraction 4 traitée de la même façon que la précédente donne les résultats suivants: 10g de produit brut fournissent 3g de la substance de P.F. 214°, 4.2g d'un polyindène de P.L. 80° et 2.5g de "triindène" de P.L. 65-66°.

Le résidu 5(8g) est partiellement soluble dans l'éther. Après filtration et addition d'alcool, il précipite 4.8g d'un polyindène supérieur au "triindène", P.L. 90°. La portion insoluble dans l'éther se dissout en grande partie dans le benzène à chaud et cristallise par refroidissement, P.F. 214° (2.5g). Il reste cependant sur le filtre, 0.6g d'un produit insoluble dans le benzène, de P.F. > 350°, considéré comme truxène.

Preuve de la non-homogénéité du "triindène".

10. "Triindène" synthétique.

a) Par dissolution fractionnée. On traite 4g de triindène de P.L. 70° par 20cc d'alcool absolu à chaud. On décante la solution et on refroidit: il se forme un précipité de P.L. 72°. Le résidu du premier traitement repris dans les mêmes conditions par 10cc d'alcool absolu donne un second précipité du P.L. 74-75°. En répétant la même opération à trois reprises sur le résidu, on obtient trois nouvelles fractions de P.L. respectivement 78-80°, 85-87° et 90-92°. Par concentration des eaux-mères de ces différents traitements, on obtient une fraction inférieure de P.L. 63-64°.

b) Par précipitation fractionnée. On dissout 3g de "triindène" de P.L. 70° dans 20cc d'éther et on y ajoute à 0° avec agitation 40cc d'alcool absolu. On obtient ainsi un précipité de P.L. 87-88° et de P.M. 423. On ajoute encore de l'alcool au filtrat et on concentre par évaporation partielle à froid: on obtient un second précipité de P.L. 77-78° et de P.M. 387. En concentrant davantage, on obtient encore trois autres dépôts de P.L. 74-75°, 69-70° et 64-65° et de P.M. respectivement 370, 331 et 311.

Après une reprise de la précipitation fractionnée sur une plus grande échelle ( à partir de 25g de "triindène"

de P.L. 70°) les différentes fractions obtenues ont été de nouveau soumises au même traitement, mais encore là, elles ont montré un manque d'homogénéité. Une de ces fractions, de P.L. 73-74° et de P.M. 362 donne trois sous-fractions de P.L. 83°, 77° et 69°. Une autre fraction de P.L. 85-86° et de P.M. 408 en fournit quatre de P.L. respectivement 98-100°, 90-92° et 76-78°.

20. "Triindène" de décomposition pyrolytique.

On polymérise d'abord l'indène avec  $\text{SbCl}_5$  suivant la méthode de Whitby et Katz (10): P.L. 205° et P.M. 1354. On soumet ce polyindène à la distillation pyrolytique suivant les mêmes auteurs (11). Le "triindène" du P.L. 70° ainsi obtenu après purification est soumis à dissolution et précipitation fractionnée comme le précédent. Il donne approximativement les mêmes sous-fractions.

Essais montrant que le diindène non saturé n'intervient pas dans la synthèse du "triindène".

On chauffe dans les mêmes conditions des mélanges d'indène et de diindène en concentration égales et équimoléculaires. Les rendements en "triindène" formé et en diindène et indène récupérés sont donnés dans le tableau II.

On chauffe de même 30g d'indène seul en tube scellé à 215° pendant trois jours. On dissout la résine résultante dans

l'acétone et on précipite graduellement par l'alcool absolu. Huit fractions de P.L. variant entre 130° et 65° et de P.M. entre 595 et 312 sont ainsi séparées.

On chauffe encore 20g d'indène et 20g d'une fraction de kérosène (P.E. 210-220°) dans les mêmes conditions que précédemment. On distille ensuite dans le vide l'huile et l'indène qui n'a pas réagi. Il reste 15g de polyindènes. On dissout dans l'acétone et on précipite graduellement par l'alcool absolu. Cinq fractions de P.L. respectivement 123-124°, 90-92°, 85°, 70° et 67-68° sont ainsi obtenues. Les quatre dernières fractions forment près de 70% du mélange initial de polyindènes.

#### Transposition du diindène non saturé ou diindène saturé.

L'huile jaunâtre visqueuse qui forme la fraction 2 (P.E. 160-175° à 2-3mm) dans la préparation du "triindène" n'a pu être amenée à la cristallisation, malgré tous les essais de purification avec les solvants connus du diindène non saturé. Ceci laissait prévoir une certaine transformation que les mesures d'absorption de brome ont confirmées: cette huile contient une forte proportion d'un hydrocarbure saturé. A titre de confirmation, 10g de diindène non saturé ont été chauffés en tube scellé à 185° et 215° pendant respectivement 3 et 4 jours. Les produits de réaction ont été distillés à 13mm. et les fractions de

P.E. 206-207° soumises à la bromuration avec les résultats indiqués dans le tableau III. Dans le premier cas, il se forme en même temps 2g de polyindène et dans le deuxième 4.2g.

Les propriétés de ce diindène saturé furent ensuite comparées avec celles du truxane synthétique de Stobbe et Schoch ( voir chapitre II).

### Bromuration.

#### 10. Préparation d'un dérivé bromé du "triindène".

On dissout 3g de "triindène" du P.L. 70° dans 15cc de  $\text{CHCl}_3$  et on y ajoute à 0° 1.5g de brome (quantité calculée pour 2 atomes par mol.-gramme) dissous dans 10cc de  $\text{CHCl}_3$ . On abandonne à froid pendant 24 heures. Il y a dégagement de HBr. On évapore le chloroforme, on reprend par l'éther (15cc) et on filtre le résidu: 0.5g de P.L. 160°. Le filtrat, précipité graduellement par addition d'alcool et concentration partielle, donne les quatre fractions suivantes: I. P.L. 145°, Br: 34.2%; II. P.L. 115°; III. P.L. 90°; IV. P.L. 80°. Cette dernière fraction ne contient que très peu de brome.

En reprenant la bromuration avec une quantité de Br calculée pour 6 atomes, on obtient un meilleur rendement en fractions supérieures, peu solubles dans l'éther. Après filtration, dissolution dans le benzène et précipitation par addition d'alcool, on obtient une poudre jaune de P.L. 163-166°. Br: 40.14%. (calculé pour  $\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{Br}_3$ : Br 40.99%).

## 20. Détermination de l'absorption de brome.

On emploie la méthode de McIlhiney pour déterminer à la fois le brome total consommé et le brome dégagé sous forme de HBr. Les bromurations sont faites à l'obscurité avec des solutions 0.08N, N/3 et N de brome dans  $\text{CCl}_4$  anhydre, pendant 18 heures. On titre alors le brome en excès avec  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  après addition de KI et on obtient la quantité totale de brome consommée par différence avec un essai à blanc. On ajoute ensuite  $\text{KIO}_3$  qui met en liberté l'iode correspondant à HBr formé : en titrant de nouveau avec  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , on obtient la quantité de brome substitué. Les résultats sont donnés dans le tableau III.

Les thermopolymères employés pour la bromuration ont été préparés par chauffage de l'indène en tube scellé à  $200^\circ$  pendant trois jours, et purifiés par dissolution dans l'éther et précipitation par l'alcool. a) P.L.  $102^\circ$  et P.M. 451; b) P.L.  $160^\circ$  et P.M. 885.

Le polyindène provenant d'une décomposition pyrolytique d'un polyindène supérieur a été préparé de la façon suivante: on forme d'abord un polyindène catalytique par réaction de  $\text{SbCl}_5$  sur l'indène en solution chloroformée et on le purifie par précipitation répétée d'une solution benzénique par l'alcool absolu. P.L.  $205^\circ$  et P.M. 1354. On soumet ensuite ce polyindène à une distillation pyrolytique à 2mm. suivant la méthode de Whitby

et Katz (11). Le distillat est fractionné par nouvelle distillation en indène, diindène et "triindène". Le résidu de cette seconde distillation, repris par l'éther et précipité par l'alcool donne une poudre jaune de P.L. 120° et de P.M. 546. C'est cette fraction qui a été employée pour la mesure de l'absorption de brome.

Les polyindènes catalytiques ont été obtenus par polymérisation de l'indène avec  $SbCl_5$  suivant la méthode de Whitby et Katz (10) et avec  $H_2SO_4$  conc. suivant Kraemer et Spilker (46). Le fractionnement a été fait par dissolution dans le chloroforme et précipitation graduelle par l'alcool.

Polyindènes catalytiques par  $H_2SO_4$ : 1ère fraction: P.L. 185° et P.M. 1367; 2ième fraction: P.L. 168° et P.M. 1153;

Polyindènes catalytiques par  $SbCl_5$ : Avant-fract. : P.L. 198° et P.M. 1146; 1ère fraction: P.L. 220° et P.M. 1860; 2ième fraction: P.L. 210-215° et P.M. 1537; 3ième fraction : P.L. 180° et P.M. 1080; 4ième fraction: P.L. 165 et P.M. 892.

Autres preuves pour le caractère saturé du "triindène" et des polyindènes.

10. Essais d'addition de chlorure de nitrosyle.

a) Sur l'indène: On dissout 5cc d'indène dans 12cc de  $CH_3COOH$  glacial et on y ajoute 6cc de nitrite d'amyle. On refroidit à 0° et on ajoute goutte à goutte un mélange de 8cc de  $HCl$  conc. et 8cc de  $CH_3COOH$  glacial. On aban-

donne à froid pendant 30 minutes. La solution prend une teinte verdâtre et laisse déposer bientôt une abondante poudre cristalline. On filtre, on lave à l'alcool et on obtient ainsi 1.5g d'un produit incolore. On purifie par cristallisation d'un grand volume d'acétone. Il y a cependant perte notable, due à l'instabilité du produit.

P.F. sous décomposition: 148-150°.

Analyse:— Subst., Og.2259 ; AgCl, Og1792. Trouvé: Cl% 19.57. Calculé pour  $C_9H_8NOCl$  : Cl% 19.53.

b) Sur le diindène non saturé: On mélange 5g de diindène avec 4cc de nitrite d'amyle et 12cc de  $CH_3COOH$  glacial. On ajoute alors à 0° goutte à goutte un mélange de 3cc de HCl conc. et 10cc de  $CH_3COOH$  glacial. Au bout de 20 minutes, on verse le tout sur de la glace pilée et on extrait aussitôt à l'éther. On obtient ainsi une solution verte foncée. On décante l'extrait étheré, on lave jusqu'à neutralisation avec une solution aqueuse à 5% de  $Na_2CO_3$ , on lave à l'eau, on sèche sur  $CaCl_2$  et on filtre. On laisse évaporer l'éther dans le vide. On obtient ainsi une huile verte foncée, qui se montre très instable, car elle se transforme spontanément en une huile brune, visqueuse, qu'il ~~ne~~ fut impossible de solidifier. Il s'agit sans doute d'un nitrosochlorure de diindène, parce que l'huile contient de l'azote et du chlore et que le pro-

duit vert donne en solution alcoolique avec  $\text{AgNO}_3$  alcoolique un précipité de  $\text{AgCl}$  et libère l'iode d'une solution de  $\text{KI}$ , réactions caractéristiques des nitroso-chlorures.

c) Sur le "triindène": Deux essais faits sur un "triindène" du P.L. 75°, l'un dans les mêmes conditions que les précédentes, l'autre par dissolution du "triindène" dans le nitrite d'amyle et agitation au contact de  $\text{HCl}$  conc., n'ont produit aucun résultat positif: on récupérait le "triindène" non attaqué.

20. Essais de condensation avec le nitrite d'amyle.

a) Sur le "triindène" non fractionné, de P.L. 70°.

On dissout 3g de "triindène" dans 15cc d'éther et on y ajoute 3cc de nitrite d'amyle. On verse alors le tout goutte à goutte et avec agitation dans une solution alcoolique d'éthylate de  $\text{Na}$  (5g de  $\text{Na}$  dans 100cc de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ). On laisse au repos pendant quelques heures à température ordinaire, on verse dans l'eau, on acidule par  $\text{HCl}$ , on extrait au chloroforme, on sèche la solution chloroformée sur  $\text{CaCl}_2$ , on filtre et on évapore le solvant. On reprend le résidu huileux par l'éther de pétrole. Il se sépare ainsi très peu (0.15g) d'un produit qui, après purification par lavage à l'éther, dissolution dans  $\text{CHCl}_3$  et précipitation par l'éther de pétrole, fond à 200°. Ce corps donne les réactions des composés iso-nitroso et il correspond analytiquement au dérivé connu du diindène: N, 5.13% (calculé

pour  $C_{18}H_{15}NO$ : N, 5.4%); P.M. ébullioscopiquement dans le chloroforme, 285 (calculé: 262). P.F. du dérivé isonitroso connu diindène, 201°. Par évaporation de l'éther de pétrole des eaux-mères, reprise par l'éther et précipitation par l'alcool, on récupère le "triindène" inaltéré, P.L. 78-80°. Le "triindène" ne réagit donc pas avec le nitrite d'amyle, mais il contient un peu de diindène non saturé.

b) Sur un thermopolymère de P.L. 102° et de P.M. 451.

On traite 3g de ce thermopolymère par le nitrite d'amyle dans les mêmes conditions que précédemment; il ne se forme que des traces d'un composé nitrosé, considéré comme dérivé du diindène non saturé ou de l'indène, tandis que les polyindènes inattaqués sont récupérés.

30. Essais de condensation avec la benzaldéhyde et la para-diméthyl-amino-benzaldéhyde.

Ces condensations ont été essayées en milieu alcoolique absolu (préalablement desséché sur des tournures de Ca) avec l'éthylate de Na ou la potasse méthyl-alcoolique comme agent de condensation, suivant les méthodes de Thiele (39) et de Bernthsen (40); mais dans l'un et l'autre cas, le "triindène" demeure inaltéré.

40. Essais de polymérisation.

a) Par la chaleur: On chauffe 4g de "triindène" de P.L. 70° en tube scellé pendant 8 et 15 jours à 240°, 280° et 310°.

On additionne ensuite 15cc d'éther, on laisse au repos pendant quelques heures à 0° et on filtre. La partie insoluble dans l'éther est reprise à chaud par un peu de benzène; il y a dissolution entière (sauf dans le cas du chauffage à 310° où on constate la présence d'une faible quantité de truxène insoluble) et cristallisation par refroidissement de la substance déjà mentionnée: P.F. 213-214°. La partie soluble dans l'éther précipite par addition de quatre fois son volume d'alcool et concentration partielle: on y récupère le "triindène". Les résultats plus détaillés sont compilés dans le tableau IV, qui montre que la quantité de la substance de P.F. 214° formée augmente avec la température et le temps de chauffage. A 310°, la transformation est plus avancée, il y a une odeur piquante et une pression dans le tube; on ne récupère plus alors de "triindène" par addition d'alcool à la solution étherée.

b) Par l'acide sulfurique conc.; On dissout 4g de "triindène" dans 10cc de benzène et on y ajoute lentement et avec agitation 5cc de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc. Il y a aussitôt coloration rouge intense. On laisse 10 heures au repos. On refroidit à 0° et on y ajoute lentement 30cc d'alcool absolu qui provoque précipitation. On redissout dans l'éther et on reprécipite par l'alcool. P.L. 74-75° et P.M. 367. Il n'y a donc pas eu polymérisation.

c) Par le pentachlorure d'antimoine:

Action sur le "triindène" non fractionné de P.L. 70°:  
A une solution de 4g de "triindène" dans 25cc de  $\text{CHCl}_3$   
on ajoute 4cc d'une solution à 20% de  $\text{SbCl}_5$  dans le chloroforme, on porte à 40° pendant une heure et on laisse une nuit au repos. En traitant alors la solution à froid par quatre fois son volume d'alcool absolu, on obtient 1.5g de dépôt brun, P.L. 110°. En répétant deux fois la même opération (dissolution dans un peu de chloroforme et précipitation par addition de quatre fois le volume d'alcool), on obtient environ 0.5g d'une poudre jaune de P.L. 148-150°. Par concentration des eaux-mères de ces différentes précipitations, on récupère la majeure partie du "triindène", P.L. 80°. Le produit de P.L. 148-150° repris (sur une plus grande échelle) par le chloroforme et reprécipité graduellement par l'alcool donne les trois fractions suivantes: I. P.L. 175° et P.M. 817; II. P.L. 155° et P.M. 673; III. P.L. 140-142° et P.M. 566. Le faible rendement obtenu laisse croire cependant que cette polymérisation n'est pas due au "triindène" lui-même, mais bien à la faible quantité de diindène non saturé qu'il contient. Le diindène, en effet, sous l'influence de  $\text{SbCl}_5$  se polymérise jusqu'à un degré d'environ P.M. 1200 (11). On peut alors attendre que le peu de polymère en question, obtenu en traitant le "triindène"

de P.L. 70° par  $\text{SbCl}_5$ , n'est qu'un mélange des produits de polymérisation du diindène non saturé présent comme impureté et des fractions polyindéniques supérieures initialement présentes.

Action sur un "triindène" débarrassé le plus possible du diindène non saturé: On dissout 0.5g d'une fraction triindénique soigneusement préparée, de P.L. 84-85°, dans 5cc de chloroforme, on y ajoute 0.5cc d'une solution à 20% de  $\text{SbCl}_5$  dans le chloroforme et on laisse au repos pendant 18 heures. On précipite alors par addition à 0° de 20cc d'alcool absolu. On filtre, on lave à l'alcool et on sèche dans le vide. On obtient ainsi 0.28g d'un polyindène de P.L. 93-95°. Par concentration des eaux-mères, on obtient un nouveau dépôt (0.16g) de P.L. 85°. On fait dans les mêmes conditions un essai à blanc en dissolvant 0.5g du "triindène" de P.L. 84-85° dans 5cc de chloroforme et en précipitant à 0° par 20cc d'alcool absolu; on obtient ainsi après filtration, lavage et séchage 0.20g d'un polyindène de P.L. 89-90°; en concentrant les eaux-mères, on récupère 0.22g de P.L. 83-84°. La hausse du P.L. dans les deux cas est donc due uniquement au fractionnement par l'alcool, et non, dans le premier cas, à une polymérisation par  $\text{SbCl}_5$ . Dans l'un et l'autre cas, on rassemble les deux fractions et on prend le P.M. du mélange. Premier cas: traitement par  $\text{SbCl}_5$ , P.M. 408; deuxième cas: essai à blanc, P.M. 392.

On fait de même un essai de polymérisation par  $\text{SbCl}_5$  d'un "triindène" préalablement débarrassé du diindène non saturé par réaction avec le nitrite d'amyle. Encore là le résultat est négatif.

#### 50. Densités et réfractions moléculaires.

On détermine la réfraction moléculaire de l'indène, du diindène non saturé, du "triindène" et de quelques polymères supérieurs, en opérant avec le réfractomètre Abbé et en utilisant la formule de Lorentz et Lorens. Les mesures sont faites à  $20^\circ\text{C}$ . Les résultats sont donnés dans le tableau V.

#### Oxydation.

##### 10. Avec $\text{KMnO}_4$ .

a) En milieu alcalin: On dissout 2g de "triindène" de P.L.  $74^\circ$  dans 25cc de benzène et on agite pendant huit heures avec une solution acide de  $\text{KMnO}_4$  à 2%. On ajoute ensuite assez de  $\text{SO}_2$  pour décolorer l'excès de permanganate. On décante la solution benzénique surnageante et on l'agite avec une solution de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 5% dans le but d'extraire les acides ( il n'y en a que des traces). La solution benzénique concentrée, additionnée d'alcool absolu et de nouveau concentrée, donne un premier dépôt de 0.4g, P.L.  $87-88^\circ$ , puis par évaporation plus avancée un second dépôt de 0.24g,

P.L. 75-77°, et finalement par évaporation totale un résidu de P.L. inférieur à 75°. On récupère ainsi différentes fractions du "triindène" de départ.

b) En milieu alcalin: On chauffe à ébullition pendant quatre heures 1g de "triindène" avec une solution aqueuse de  $\text{KMnO}_4$  (calculée pour un atome-gramme d'oxygène) et de KOH. La solution aqueuse ne se décolore pas et il ne se forme que très peu de  $\text{MnO}_2$ . Le "triindène" résiste à l'oxydation dans ces conditions.

20. Avec l'acide chromique.

On dissout 2g de "triindène" de P.L. 75° dans 25cc de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  glacial et on y ajoute à 75°<sup>3g</sup> de  $\text{CrO}_3$  préalablement dissous dans de l'acide acétique. On laisse au repos pendant une nuit. On distille alors la plus grande partie de l'acide acétique dans le vide, on dilue le résidu avec un grand volume d'eau et on extrait au benzène. On sèche sur  $\text{CaCl}_2$ , on filtre et on évapore le benzène. On obtient ainsi un produit résineux, rouge orangé. On redissout dans l'alcool à chaud, on y ajoute 0.5g de chlorhydrate de semicarbaside et 0.5g d'acétate de K préalablement dissous dans de l'alcool dilué. On porte à ébullition pendant quatre heures. Après refroidissement on obtient un faible précipité (0.2g) d'un produit orangé de P.E. non net 120-123° qui ne contient cependant pas d'azote. On évapore l'alcool des eaux-mères et on lave

le résidu avec un grand volume d'eau afin d'enlever l'excès de chlorhydrate de semicarbaside et de  $\text{CH}_3\text{COOK}$ . On obtient ainsi 1g d'un corps jaune de P.L.  $85^\circ$ , ne contenant que très peu d'azote et ne renfermant que des traces d'acides, parmi lesquels l'acide phtalique a pu être caractérisé. Il n'y a donc pas eu de formation d' $\alpha$ -hydrindone ou d' $\alpha$ -hydrindyl-hydrindone.

L'oxydation répétée en portant à l'ébullition la solution chromique-acétique pendant 6 heures, donne des résultats identiques aux précédents.

30. Avec l'acide nitrique, d. 1.25.

Des échantillons de "triindène" et de polyindènes thermiques et catalytiques sont portés à l'ébullition pendant 3-4 heures avec 10 fois leur poids d'acide nitrique, d. 1.25. On laisse ensuite refroidir, on ajoute un volume égal d'eau, on filtre et on lave abondamment à l'eau. Le produit jaune orangé resté sur le filtre est repris par l'acétone dans laquelle une très faible partie est insoluble. P.F.  $>425^\circ$ . Ce produit est insoluble dans les solvants ordinaires, il contient de l'azote, mais n'est pas de nature acide. (N. = 5.98%). Par addition d'un volume égal d'alcool à l'acétone et par évaporation graduelle il précipite à volonté plusieurs fractions d'un produit

azoté de nature acide, que l'on purifie par dissolution dans la potasse ou l'ammoniaque dilué, filtration et re-précipitation par HCl dilué. Après filtration, lavage à l'eau et nouvelle purification par l'acétone et l'alcool, on obtient des produits dont les points de liquéfaction, les P.M. et les analyses sont donnés dans le tableau VI. Ces produits sont insolubles dans l'éther et le benzène, peu solubles dans le chloroforme et très solubles dans l'acétone. D'après la réaction de Konowalow, négative, les groupements  $\text{NO}_2$  doivent être fixés sur des anneaux aromatiques. Les eaux-mères aqueuses, neutralisées par NaOH et de nouveau acidulées par HCl dilué, sont évaporées à sec. On peut extraire l'acide phtalique du résidu par l'alcool et le purifier par sublimation. On constate que les rendements en acide phtalique sont plus forts pour le "triindène" que pour les polyindènes catalytiques.

2g de diindène non saturé oxydé dans les mêmes conditions donnent 0.25g d'un produit nitré analogue au précédent. P.M. 390; N = 7.19%. Les eaux-mères donnent par évaporation un résidu en majeure partie constitué par de l'acide phtalique.

2g de diindène saturé, provenant de la transposition du diindène non saturé à 215°, fournissent les mêmes produits d'oxydation, avec cependant un peu plus de produit azoté (0.32g).

Le truxane synthétique se comporte de la même façon.

#### 40. Avec le mélange nitrique-sulfurique.

Des échantillons de polyindènes thermique et catalytique ( $H_2SO_4$ ) ont été portés à l'ébullition avec 60cc d'un mélange à parties égales de  $HNO_3$  conc. et  $H_2SO_4$  conc. Une grande partie des polyindènes entre en solution. On filtre sur de l'amiante, on lave, on sèche et on purifie le produit acide et azoté comme dans le cas précédent. Les constantes et les analyses sont données dans le tableau VII. Par addition d'eau au filtrat, il précipite une très faible partie des mêmes produits. Les eaux-mères ne contiennent pratiquement pas d'acide phtalique.

#### Essai de déhydrogénation catalytique du trimère de l'indène.

Le noir de palladium activé a été préparé par réduction du chlorure palladeux avec l'acide formique en milieu alcalin (43).

On chauffe 1g de "triindène" de P.L. 74° avec 0.3g de noir de Pa fraîchement activé pendant 6 heures à 300-310° en tube scellé. On traite alors par un peu d'éther pour

dissoudre le "triindène" non attaqué, on filtre et on lave à l'éther. On traite le résidu par un mélange d'acide nitrique et chlorhydrique diluée pour dissoudre le palladium; il reste ainsi 0.24g de la substance de P.F. 214°, que l'on purifie par recristallisation du benzène. Un essai à blanc dans les mêmes conditions sur un autre gramme de "triindène", mais sans catalyseur, fournit 0.22g de la même substance. Il n'y a donc pas eu de déhydrogénation catalytique.

Dédoublément pyrolytique du "triindène".

On chauffe 10g de "triindène" de P.L. 70° à pression ordinaire sur un bain d'alliage Wood. On note la température du bain et celle du liquide dans le ballon. Le "triindène" ne commence pas à se dépolymériser avant d'avoir atteint une température de 335° pour le bain et 325° pour le liquide. La <sup>de</sup> polymérisation devient plus active à une température légèrement supérieure. On chauffe ainsi pendant trois heures. On recueille comme distillat 3-4g d'un liquide qui a l'odeur de l'indène et qui bout à 179-180° par redistillation. On fait ensuite le vide et il passe à 140-150°, sous 2mm, environ 1g d'une huile visqueuse de laquelle n'a pu être isolée qu'une faible quantité de l' $\alpha$ -hydrindyl-indène (P.F. 55°.) Le résidu dans le ballon à distillation est traité par 25cc d'é-

ther qui n'en dissout que très peu. On filtre et on ajoute de l'alcool absolu au filtrat. Il précipite ainsi 0.5g d'un corps jaune de P.L. 74-75° et de P.M. 365 ("triindène" non transformé). La partie insoluble dans l'éther est reprise par 50cc de benzène à chaud. On filtre et il précipite par refroidissement 2.0g d'un corps jaune pâle, qui, après recristallisation fond à 214° (substance déjà mentionnée). La partie insoluble dans le benzène (1g), après plusieurs lavages au benzène, ne fond qu'à 350° et est considérée comme truxène.

#### Etude de l'absorption dans l'ultraviolet.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet sont étudiés sur l'indène, le diindène non saturé, le diindène saturé, le truxane, le "triindène" synthétique et pyrolytique, les polyindènes thermiques et les polyindènes pyrolytiques. Les mesures sont faites sur des solutions moléculaires basales (N/1000 en mmg) dans le chloroforme. Les longueurs d'ondes limites sont déterminées par comparaison avec un cliché standard. On trace ensuite les courbes d'absorption en portant en abscisse les nombres d'ondes limites et en ordonnée les logarithmes des épaisseurs correspondantes des solutions. Les courbes sont données dans le chapitre II.

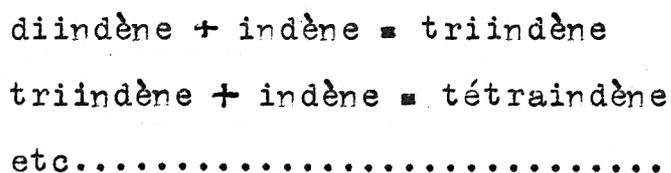
## CHAPITRE IV

## DISCUSSIONS ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Nous résumons ici les principaux points de notre travail:

10. Le "triindène", jusqu'ici considéré comme un individu chimique pur (P.F. 70-71<sup>o</sup>), est en réalité un mélange de polyindènes inférieurs dont le degré de polymérisation varie de 2½ à 4. Malgré des fractionnements répétés, ces polyindènes ne peuvent être obtenus à l'état homogène. Ils font partie de la série des mélanges polymères-homologues de l'indène.

20. La synthèse du "triindène" et des polyindènes inférieurs n'est pas le résultat d'une réaction par étapes:



pour les raisons suivantes:

a) Le rendement en "triindène" est meilleur si on emploie des quantités égales d'indène et de diindène plutôt que des quantités équimoléculaires.

b) La presque totalité de l'indène subit polymérisation, tandis que le diindène est en majeure partie récupéré.

- c) Le diindène peut être remplacé sans changement appréciable par une égale quantité d'une fraction de kérosène.
- d) Le diindène s'est transformé au cours de la synthèse en un dimère saturé.

30. Le diindène ne joue que le rôle d'un agent de dilution; il diminue les chances de contact des molécules et abaisse par conséquent le degré de polymérisation.

40. Le diindène non saturé par chauffage seul à 215-220° pendant 4 jours se transpose quantitativement en diindène saturé, qui a toutes les propriétés du truxane. Ce diindène saturé est le premier terme de la série polymère-homologue de l'indène.

50. Le "triindène", les polyindènes thermiques et les polyindènes obtenus par dédoublement pyrolytique d'un polyindène supérieur sont sans doute des hydrocarbures saturés, parce que:

- a) Ils substituent exclusivement le brome.
- b) Ils ne réagissent pas avec le nitrite d'anyle, la benzaldéhyde et la para-diméthyl-amino-benzaldéhyde; ils n'additionnent pas le chlorure de nitrosyle.
- c) Ils sont relativement stables vis-à-vis les agents oxydants.
- d) Ils ne donnent pas par oxydation avec  $\text{CrO}_3$  des dérivés de l' $\alpha$ -hydrindone, tel que le voudrait la chaîne aliphatique non saturé du type du diindène.

e) Le terme inférieur, le "triindène", ne subit aucune polymérisation.

60. Les polyindènes catalytiques additionnent et substituent simultanément le brome. En admettant une rupture partielle des longues chaînes par le brome, l'addition n'est pas incompatible avec un caractère de saturation.

70. Tous les polyindènes, par oxydation avec l'acide nitrique de densité 1.25 à chaud, donnent des mélanges de dérivés dinitrés et dicarboxylés, sans rupture des chaînes.

80. Le trimère n'est pas un dérivé du cyclohexane, car il ne subit pas de déhydrogénation catalytique avec le palladium.

90. Le "triindène" subit un dédoublement pyrolytique analogue à celui des autres polyindènes.

100. Les spectres d'absorption du "triindène", des polyindènes thermiques et des polyindènes pyrolytiques se confondent tellement qu'il nous faut admettre que ces polymères de différentes origines ont tous la même structure.

Nouvelle hypothèse constitutionnelle pour les polyindènes et les substances apparentées.

Comme nous l'avons exposé au chapitre premier, aucune des théories relatives aux groupements finals des polyindènes et des substances apparentées n'était satisfaisante au moment où nous commençons nos travaux. Nous espérons cependant pouvoir au moins apporter quelques arguments en faveur de l'une ou l'autre de ces théories. Malheureusement, nos résultats n'ont pu faire mieux que les rendre encore plus douteuses et contribuer à les rejeter.

10. La théorie de la persistance de la double liaison préconisée par Whitby et Katz est atteinte dans son fondement même, puisque nous avons détruit la seule base expérimentale sur laquelle elle reposait: le décèlement de la double liaison par les mesures d'absorption de brome. A la suite de nos recherches, les polyindènes sont, comme les polystyrènes, des corps saturés. Une objection peut cependant être apportée: On pourrait supposer que le brome est d'abord additionné sur la double liaison présumée à l'extrémité des polyindènes et que le dibromure formé, de caractère instable, remettrait immédiatement en liberté une molécule d'acide bromhydrique, en laissant par conséquent croire à une substitution.

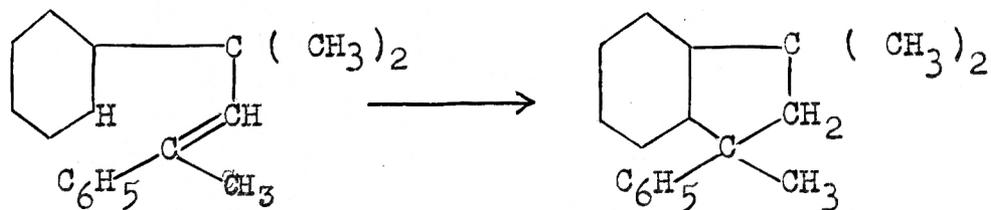
Cette objection ne peut évidemment pas être réfutée par l'expérience elle-même: il n'y a aucun moyen de déceler si l'acide bromhydrique provient d'une substitution directe ou de la décomposition spontanée d'un bromure préalablement formé. Elle est cependant logiquement insoutenable: Comment, en effet, concilier l'hypothèse de l'instabilité des bromures avec les résultats obtenus sur l'indène et sur le diindène non saturé? Soutiendrait-on que l'instabilité dans le cas des autres polyindènes est due à la longueur des chaînes polymères? Mais alors, comment expliquer le saut brusque entre la stabilité évidente du dibromure de diindène et l'instabilité totale du dérivé correspondant du "triindène"? Cette instabilité devrait, au contraire, se manifester graduellement et l'addition devenir de moins en moins décelable. D'ailleurs, les résultats obtenus sur le diindène préalablement chauffé montrent qu'il ne peut être ici question de longueur de chaînes, puisque dans ce cas le produit résultant à la même grandeur moléculaire que le produit de départ.

20. La formule à valences résiduelles de Staudinger n'est pas en accord avec la résistance à l'oxydation. Elle est d'ailleurs tout-à-fait inconcevable pour des polymères de l'ordre du "triindène".

30. La formule polycyclanique, faisant des polyindènes des corps à 6, 8, 10, 12, ... atomes de carbone dans l'anneau, n'est pas conciliable avec la résistance du trimère à la déhydrogénation catalytique.

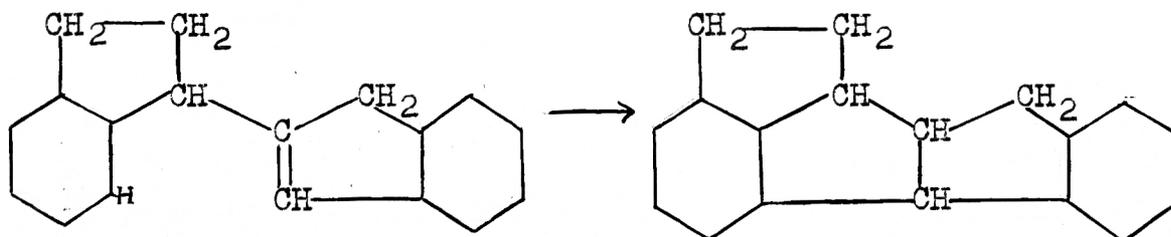
Ces constatations, jointes à celles apportées par nos prédécesseurs, nous ont fait rechercher une nouvelle hypothèse, plus conforme aux données expérimentales. La transposition du diindène non saturé en diindène saturé par chauffage a servi de base dans cette recherche. La disparition de la double liaison dans le diindène est, en effet, nécessairement accompagnée d'une cyclisation, dont l'étude peut être d'une grande utilité dans l'éclaircissement de la constitution des autres polymères. Nous allons donc considérer les différentes possibilités de cyclisation du dimère.

La première possibilité qui se présente est celle déjà rencontrée par Bergmann et ses collaborateurs sur les dimères de l' $\alpha$ -méthyl-styrène (28) et du diphenyl-éthylène asymétrique (29). Dans les deux cas, ces auteurs ont prouvé que la transposition des dimères non saturés en dimères saturés sous l'influence de catalyseurs donne naissance à des dérivés de l'hydrindène. Exemple:

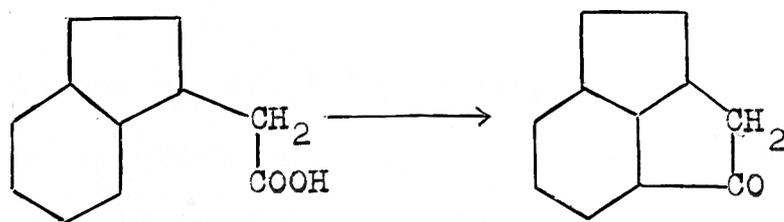


Dimères de 1'α-méthyl-styrène.

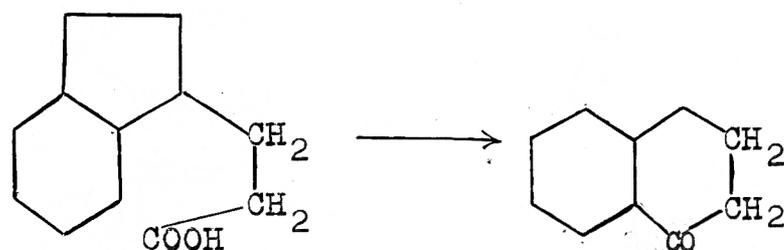
En appliquant une cyclisation analogue au diindène,  
nous devrions donc avoir:



Bergmann et Taubadel ont essayé cette transposition avec les catalyseurs employés dans les cas précédents, mais ne l'ont pas réussi (34). Le composé polycyclique attendu ne peut pas être stable pour des raisons de tension dans l'anneau, comme l'ont démontré Braun et Anton (47) en trouvant que des cyclisations de ce genre ne se font même pas par la réaction de Friedel-Crafts. Un acide du type I ne donne, en effet, aucune trace de la cétone correspondante, tandis qu'un acide du type II se cyclise très facilement.



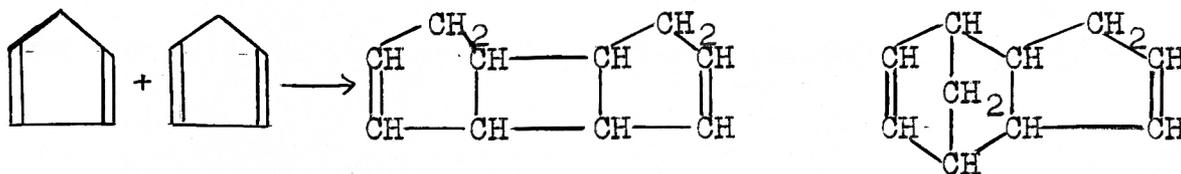
I



II

Cette constatation suffit pour faire rejeter la possibilité de cyclisation dans le sens indiqué par Bergmann.

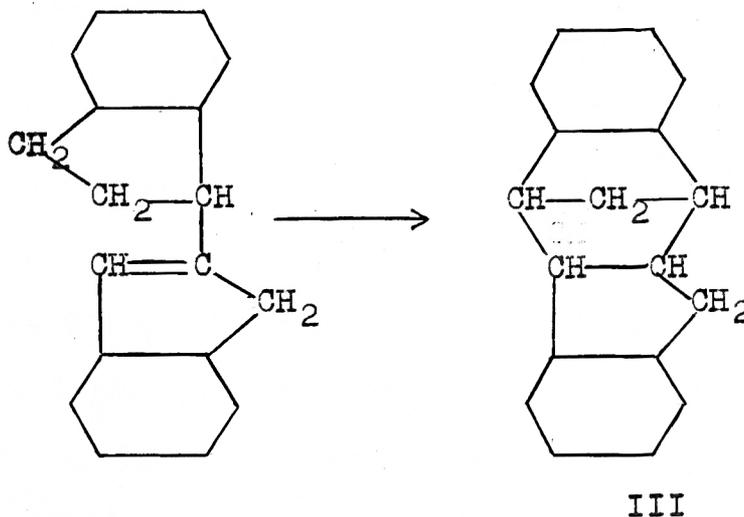
Une autre formule théoriquement possible pour le diindène résulte du travail de Alder et Stein (48), qui ont récemment prouvé que le dicyclo-pentadiène obtenu par polymérisation spontanée du cyclo-pentadiène n'est pas un dérivé symétrique du cyclobutane I, tel que jusqu'ici considéré (49), mais bien un corps de constitution asymétrique II.



I

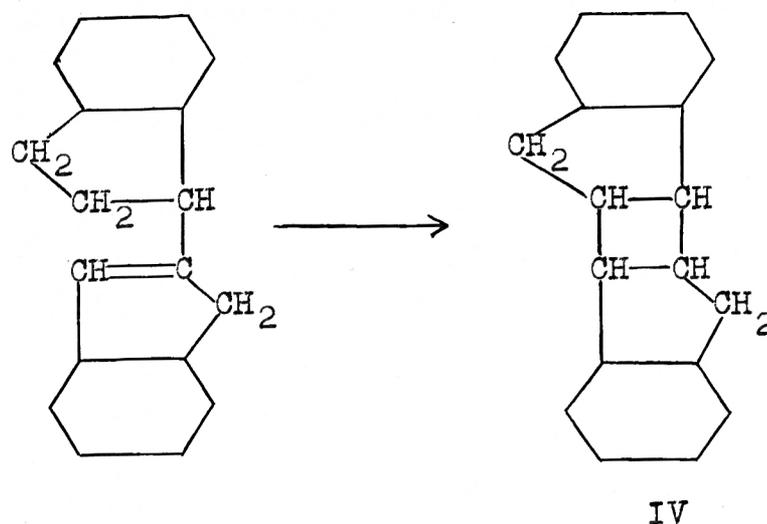
II

En appliquant ce cas à la transposition du diindène non saturé en diindène saturé, nous aurions pour ce dernier la formule III (benzylène-1,2-phénylène-3,5-cyclopentane).



Il est vrai que l'on ne peut pas appliquer la polymérisation de deux molécules de cyclopentadiène sans aucune réserve au cas de l'indène, car dans le premier cas il y a un système de doubles liaisons conjuguées alicycliques qui fait défaut dans l'anneau indénique. Mais il faut pour le moment du moins considérer la formule III comme possible.

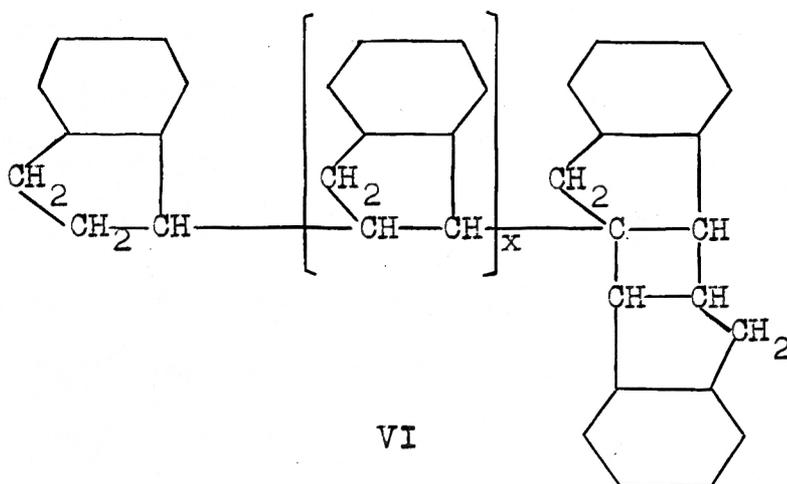
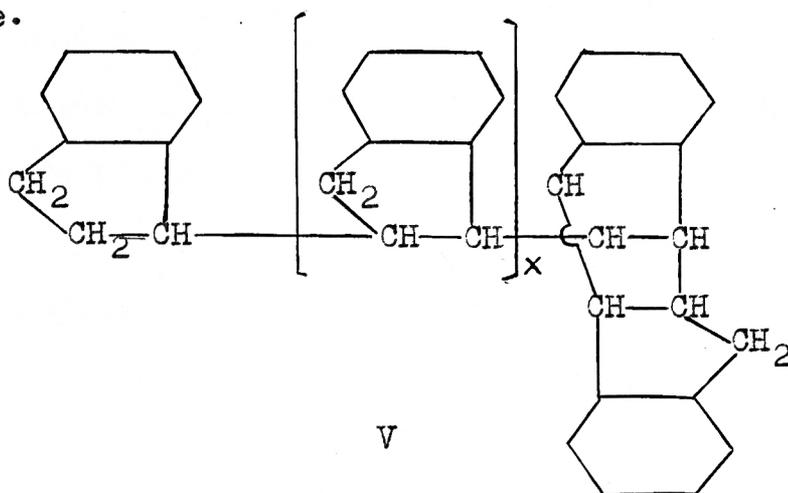
Une troisième possibilité de cyclisation est celle qui conduit au truxane IV de Stobbe et Zschoch (35).



Tel qu'indiqué au chapitre II, le diindène saturé a les mêmes propriétés que le truxane. Cependant, comme nous n'avons pu jusqu'ici obtenir ces deux hydrocarbures à l'état cristallin, le choix entre les formules III et IV reste encore à faire.

Nous avons alors cherché à étendre ces deux possibilités de cyclisation aux autres polyindènes. Dans ce dernier cas, cependant, le problème se complique de plusieurs unités indéniques et il faut rechercher sur laquelle de ces unités la cyclisation se porte. Nous pourrions tout d'abord la concevoir aux deux bouts de la chaîne polymère, mais nous retomberions ainsi sur les anneaux à nombreux membres préconisés par Staudinger et rejetés par lui-même. Nous l'avons plutôt appliquée aux deux unités indéniques voisines à l'extrémité active de la chaîne. Il en résulte les deux formules hypothétiques suivantes, faisant toutes deux des polyindènes

des molécules filamenteuses simples avec une boucle terminale.

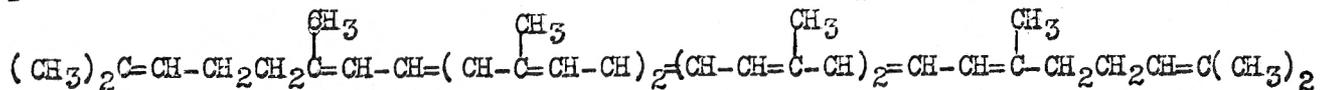


Les formules V et VI sont conformes à toutes les propriétés des polyindènes, à savoir: le caractère saturé, la résistance relative à l'oxydation, la possibilité de donner avec  $\text{HNO}_3$  des produits dinitrés et dicarboxylés, la résistance du trimère à la déhydrogénation catalytique et surtout l'asymétrie moléculaire qui fait comprendre les résultats obtenus par Gallay (30) dans ses déterminations des moments dipolaires des polyindènes et polystyrènes supérieurs. Quoique cet auteur n'ait pas tra-

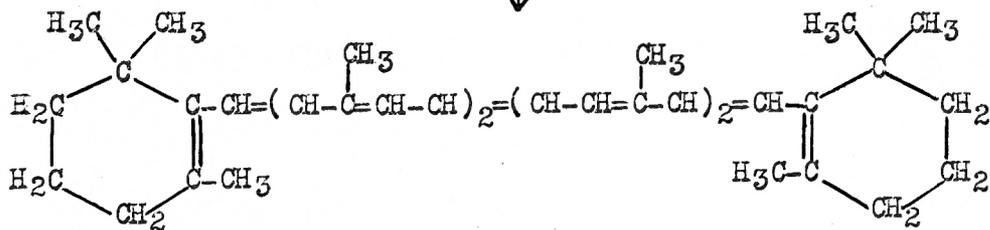
vaillé sur les termes inférieurs et qu'il interprète les valeurs relativement élevées des moments polaires et leur croissance avec le degré de polymérisation en faveur d'une double liaison, nous croyons que l'asymétrie observée par lui s'explique très bien par les formules V et VI. D'ailleurs Ostwald et Riedel (50) remarquent que: "Une explication de l'augmentation du moment est étroitement liée à la conception que l'on se fait sur le changement de la constitution au cours de la polymérisation. L'essai d'une interprétation constitutionnelle de l'augmentation du moment dipolaire avec le degré de polymérisation semble prématuré tant que la théorie de cette polymérisation ne sera pas tranchée".

Enfin, les formules V et VI ne sont pas en désaccord avec les mesures de viscosité de Staudinger et collaborateurs (3h), car les polyindènes ainsi constitués conservent un caractère essentiellement filamentaire et la petite boucle formée par les deux dernières unités indéniques de la chaîne n'influencera pas de façon notable la viscosité et autres propriétés du filament simple. D'ailleurs Staudinger avait déjà exprimé (30) l'idée de tels réarrangements à la fin de la chaîne sans toutefois les préciser.

Cette nouvelle hypothèse constitutionnelle faisant des polymères de longs filaments simples avec une boucle terminale peut aussi être appliquée aux polystyrènes et aux polyprènes. Dans le cas du caoutchouc en particulier, une telle hypothèse devient d'autant plus vraisemblable qu'elle a déjà été confirmée par Karrer et ses collaborateurs (51) sur certains dérivés isopréniques naturels, tels que le carotène, la xanthophyle, la zéanxanthine et la vitamine A. Ainsi ces auteurs ont établi pour le carotène la formule II, et ont déduit génétiquement cet hydrocarbure de la lycopine (formule I) par cyclisation partielle aux deux bouts de la chaîne isoprénique:



I



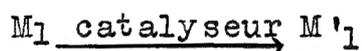
II

Cette constatation est certes d'un grand appui pour notre hypothèse et elle permettra peut-être un jour de faire un rapprochement constitutionnel entre le caoutchouc et les autres dérivés isopréniques d'origine végétale.

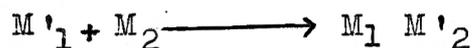
Conclusion sur le mécanisme de polymérisation.

Tel qu'énoncé au chapitre I, nous concevons la polymérisation comme une réaction à chaîne, mais avec un mécanisme d'enchaînement condensant, et nous pouvons, en combinant nos résultats expérimentaux avec l'étude théorique de Chalmers, définir ainsi ce mécanisme:

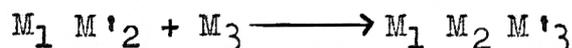
Une molécule initiale  $M_1$  de monomère devient activée par la chaleur, la lumière ou tout autre catalyseur



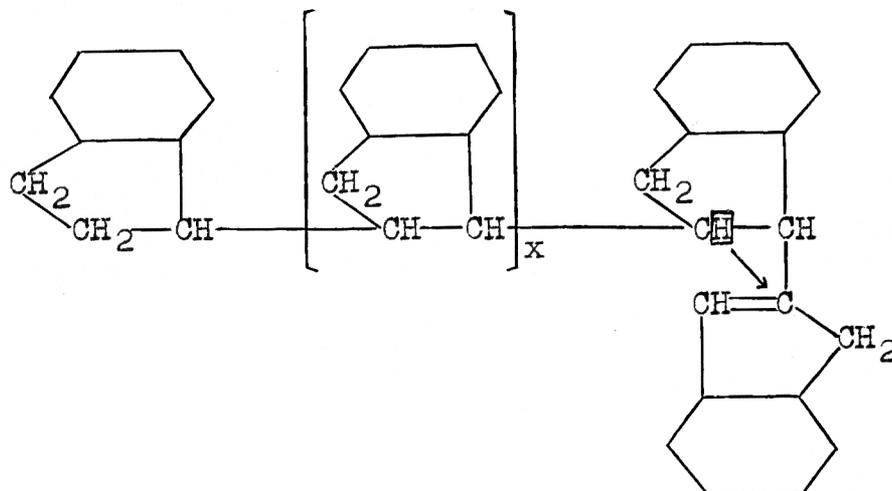
et peut ainsi additionner une deuxième molécule non activée  $M_2$ , avec un déplacement atomique. La molécule du dimère résultant est elle-même activée aux dépens de l'énergie libérée durant sa formation:



Cette molécule activée se grossit d'une nouvelle unité et donne un trimère semblablement activé, suivant la réaction:



La chaîne, réactivée chaque fois par l'énergie résultant de l'addition d'un nouveau chaînon, conserve ainsi son aptitude à réagir et continue à progresser jusqu'à ce qu'elle soit "tuée" par un accident, qui se manifeste sous la forme d'une cyclisation entre les deux dernières unités de la chaîne pour former V ou VI. Exemple pour V:



Le nombre de molécules mises en jeu dépend en premier lieu de l'énergie excitante, mais il est aussi fonction des facteurs qui peuvent accroître les chances de cyclisation, tels que l'augmentation du degré de polymérisation, les chocs intermoléculaires ou sur les parois du récipient, l'énergie du milieu ambiant. Ainsi la tendance à réarrangement croît avec la température au détriment de la force polymérisante, comme le démontrent nettement la transposition du diindène non saturé en diindène saturé et la diminution graduelle du degré de polymérisation avec l'élévation de température.

## Bibliographie

- 1.-Meyer, K.H.: Ztschr. f. angew. Chem. 41: 935-946. 1928  
Karrer, P.: "Polymere Kohlenhydrate", Leipzig 1925  
(cf: Staudinger, H. 3)  
Meyer, K.H. et Mark, H.: "Der Aufbau der Hochpolymeren organischen Naturstoffe", Leipzig 1930, page 76.
- 2.-McBain, J.W.: J. phys. Chem. 30: 239-247. 1926.;  
Kolloid-Ztschr. 40: 1-9. 1926.  
Pummerer, R., Nielsen, H. et Gündel, W.: Ber. 60:  
2167-2175. 1927.
- 3.- Staudinger, H.: "Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Kautschuk und Cellulose", Berlin 1932.  
a: page 15  
b: page 106  
c: page 149  
d: pages 217-221  
e: pages 149 et 222  
f: pages 150  
g: page 151  
h: pages 151-152 et 213-217  
i: page 223  
j: pages 158-159  
k: page 164  
l: page 147 (remarque 3) et page 223.
- 4.-Staudinger, H.: Ber. 59: 3019-3043. 1926.; Ztschr.f.  
angew. Chem. 42: 67-73. 1929.  
Staudinger, H., Ashdown, A.A., Brunner, M., Bruson, H.A.  
et Wehrli, S.: Helv. chim. Acta, 12: 934-942 (1929).
- 5.-Staudinger, H. et Heuer, W.: Ber. 63: 222-234. 1930.  
Staudinger, H.: Kolloid-Ztschr. 51: 71-89. 1930.  
Staudinger, H.: Ztschr. f. Elektrochemie, 40: 434-446, 1934.
- 6.- Bergmann, M.: Ber. 59: 2973- 2981. 1926.
- 7.-Staudinger, H., Johner, H. et Wiedersheim, V.: Helv.  
chim. Acta, 12: 958-961. 1929.
- 8.-Staudinger, H., Johner, H., Schiemann, G. et Wiedersheim, V.:  
Helv. chim. Acta, 12: 962-972. 1929.  
Staudinger, H. et Fritschi, J.: Helv. chim. Acta, 5:  
785-806. 1922.  
Staudinger, H., Geiger, E. et Huber, E.: Ber. 62: 263-267. 1929.  
Staudinger, H. et Wiedersheim, V.: Ber. 62: 2406-2411. 1929

- 9.- Kuhn, W.: Kolloid-Ztschr. 68: 2-15. 1934.
- 10.-Whitby, G.S. et Katz, M.: J. Am. Chem. Soc. 50: 1160-1171. 1928  
Whitby, G.S.: Trans. Inst. Rubber Industry, 5: 184. 1929.
- 11.-Whitby, G.S. et Katz, M. Can. J. of Res. 4: 344-360. 1931.
- 12.-Houtz, R.C. et Adkins, H.: J. Am. Chem. Soc. 55:  
1609-1617. 1933.
- 13.-Staudinger, H., Signer, R., Johner, H., Schweitzer, O.  
et Kern. W.: Ann. 474: 238-259. 1929.
- 14.-Carothers, W.H.: J. Am. Chem. Soc. 51: 2548. 1929.  
52: 314, 711, 3292. 1930.
- 15.-Kornfeld, G. et Müller, H.: Ztschr. physik. Chem. 117:  
242-256. 1925.  
Cremer, E.: Ztschr. physik. Chem. 128: 285-317. 1927.
- 16.-Semenoff, N.: "Chemical kinetics and chain reaction",  
Cambridge 1935, page 444.
- 17.-Chalmers, W.: J. Am. Chem. Soc. 56: 912-922. 1934.
- 18.-Harries, C.: "Untersuchungen über die natürlichen und  
künstlichen Kautschuk-arten", Berlin 1919 (cf:  
Staudinger, H. 3).
- 19.-Steimmig, B.G.: Ber. 47: 350-354. 1914.
- 20.-Staudinger, H. et Heuer, W.: Ber. 67: 1164-72. 1934.
- 21.-Staudinger, H. et Luthy, M.: Helv. chim. Acta, 8:  
41-65. 1925; 8: 67-70. 1925.
- 22.-Staudinger, H.: Ber. 59: 3035. 1926; Helv. chim. Acta, 12:  
942-944. 1929.
- 23.-Staudinger, H.: Ber. 53: 1973-1085. 1920.
- 24.-Scheibe, G. et Pummerer, R.: Ber. 60: 2163; 2167. 1927.
- 25.-Staudinger, H., Frey, K., Garbsch, P. et Wehrli, S.:  
Ber. 62: 2912-2920. 1929.
- 26.-Katz, J.R.: Ztschr. f. angew. Chem. 41: 329-340. 1928.
- 27.-Staudinger, H. et Breusch, F.: Ber. 62: 442-456. 1929.

- 28.-Bergmann, E., Taubadel, H. et Weise, H.: Ber. 64: 1493-1501. 1931.
- 29.-Bergmann, E. et Weiss, H.: Ann. 480: 49-59. 1930.
- 30.-Gallay, W.: Kolloid-Ztschr. 57: 1-7. 1931.
- 31.-Weger, M.: Ztschr. f. angew. Chem. 22: 338-347. 1909.
- 32.-Weissgerber, R.: Ber. 44: 1436-1448. 1911.
- 33.-Stobbe, H. et Färber, E.: Ber. 57: 1838-1851. 1924.
- 34.-Bergmann, E. et Taubadel, H.: Ber. 65: 463-467. 1932.
- 35.-Stobbe, H. et Zschoch, F.: Ber. 60: 457-473. 1929.
- 36.-McIlhiney, T.C.: J. Am. Chem. Soc. 21: 1087. 1899.
- 37.-Wallach, P. et Otto, A.: Ann. 253: 249-267. 1889.
- 38.-Dernstedt, M. et Ahrens, C.: Ber. 28: 1331-1335. 1895.
- 39.-Thiele, J.: Ber. 33: 3395-3401. 1900.
- 40.-Bernthsen, W.: Ann. 415: 274-290. 1918.
- 41.-Markwald, W.: Ber. 28: 1501-1505. 1895.
- 42.-Zelinski, N.: Ber. 42: 3121-3125. 1911.
- 43.-Tausz, J. et Putnoky, N.: Ber. 52: 1573-1583. 1919.
- 44.-Stobbe, H. et Lehfeldt, A.: Ber. 58: 2415-2427. 1925.
- 45.-Stobbe, H. et Reuss, F.: Ann. 391: 151-168. 1912.
- 46.-Kraener, G. et Spilker, A.: Ber. 33: 2257-2264. 1900.
- 47.-Braun, J. et Anton, E.: Ber. 57: 145-151. 1929.
- 48.-Alder, K. et Stein, G.: Ztschr. f. angew. Chem. 47: 837-842. 1934.
- 49.-Staudinger, H. et Bruson, H.A.: Ann. 447: 97-110. 1926.
- 50.-Ostwald, W. et Riedel, R.: Kolloid-Ztschr. 69: 198. 1934.
- 51.-Karrer, P., Helfenstein, A., Wehrli, H. et Wettstein, A.:  
Helv. chim. Acta, 13: 1084-1099. 1930.  
Karrer, P. et Helfenstein, A., Helv. chim. Acta, 14:  
78-85. 1931.  
Karrer, P., Wehrli, H. et Helfenstein, A., Helv. chim.  
Acta, 13., 268-273. 1930.