Il y a cent ans 1896

DANS LE BULLETIN DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS

MODIFICATIONS MOLÉCULAIRES ET MULTIROTATION DES SUCRES ; PAR M.C. TANRET

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 195)

La plupart des sucres réducteurs ont, immédiatement après leur dissolution dans l'eau, un pouvoir rotatoire différent de celui auquel ils arivent à se fixer après quelque temps. Si on étend à ces sucres les conclusions qui découlent de mes observations sur le glucose, on est amené à admettre que chacun d'eux se transforme dans l'eau en une modification qui correspond au glucose β et que, par conséquent, le pouvoir stable du sucre dissous est bien celui de cette modification même. Le phénomène de la multirotation des sucres s'explique ainsi sans qu'on ait besoin de supposer soit des états d'hydratation différents, soit des poids moléculaires inégaux pour le corps solide et le corps dissous, puisque le glucose α, cristallisé dans l'alcool à 95°, est anhydre comme les glucoses β et γ et que la cryoscopie assigne le même poids moléculaire aux trois glucoses. Cependant, l'exemple seul du glucose pouvait paraître insuffisant pour autoriser semblable généralisation ; j'ai donc cherché à obtenir d'autres sucres réducteurs sous des états isomériques analogues à ceux du glucose. Or, j'y suis déjà arrivé pour quelques-uns : le lactose, le galactose, l'isodulcite et l'arabinose. Chaque modification de ces sucres ayant un pouvoir rotatoire propre, il s'ensuit qu'une solution sucrée doit sa rotation à la modification ou aux mélanges des modifications du sucre qu'elle contient actuellement.

Il convient de rappeler que Dubrunfaut, qui a découvert la multirotation du glucose et du sucre de lait (ce qu'il appelait leurs états monorotatoire et birotatoire), avait reconnu la véritable cause du phénomène, car, pour lui, les deux pouvoirs rotatoires que ces sucres possèdent successivement étaient indépendants de leur état d'hydratation et dus à des modifications moléculaires profondes produites par la cristallisation, la dissolution et la fusion. L'explication de la multirotation, donnée pour la première fois par ce savant est donc aujourd'hui pleinement confirmée par les faits.

On va voir que, selon la température à laquelle on fait cristalliser le lactose et le glucose, on obtient à volonté les sucres α, β. ou γ. Mais, pour d'autres sucres, dont les modifications β et γ sont moins stables, celles-ci ne peuvent plus être préparées à chaud. On obtiendra alors la modification β en l'immobilisant, pour ainsi dire, à l'état où elle se trouve dans sa solution aqueuse concentrée par une précipitation rapide au moyen d'alcool ou d'alcool et d'éther. Mais si la précipitation tarde, le sucre se transforme sous l'influence de l'alcool, et d'autres modifications qui n'existaient pas dans la solution primitive se déposent en même temps que le sucre β. C'est en mettant cette action à profit que j'ai pu ainsi obtenir le galactose γ [...].

SUR LA SYNTHÈSE DU MÉTHYLEUGÉNOL ; PAR M. CH. MOUREU

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV., p. 651)

On représente l'eugénol par la formule [...]

$$C^6H^3\begin{cases} CH^2\text{-}CH{=}CH^2 & (1) \\ OCH^3 & (3), \\ OH & (4) \end{cases}$$

qui fait de ce composé un allylgaïacol. La position relative des trois groupements latéraux n'est pas douteuse ; on fabrique aujourd'hui en effet, en partant de l'eugénol, de grandes quantités de vanilline :

$$C^6H^3\begin{cases} CHO & (1) \\ OCH^3 & (3), \\ OH & (4) \end{cases}$$

opération [...] à transformer en groupement aldéhydique (CHO) la chaîne latérale hydrocarbonée (C^3H^5). Quant à celle-ci, c'est par exclusion que la forme allylique CH^2-CH=CH^2 lui a été attribuée, la forme propénylique (CH=CH-CH^3) appartenant à l'isoeugénol :

$$C^6H^3\begin{cases} CH{=}CH\text{-}CH^3 & (1) \\ OCH^3 & (3), \\ OH & (4) \end{cases}$$

isomère de l'eugénol dont la constituion a été nettement établie par les expériences de MM. Tiemann et Kraaz.

Je me suis proposé, étant donnée l'importance actuelle de l'eugénol, d'établir sa constitution par synthèse directe. Après un grand nombre d'essais infructueux très variés, je suis parvenu à fixer le radical allyle -CH^2-CH=CH^2 sur l'éther diméthylique de la pyrocatéchine ou vératrol :

$$C^6H^4\begin{cases} OCH^3 & (3) \\ OCH^3 & (4) \end{cases};$$

j'ai montré ensuite que l'allylvératrol obtenu était identique avec l'éther méthylique de l'eugénol (méthyleugénol), dont la synthèse se trouve ainsi réalisée. La constitution de l'eugénol en découle immédiatement ; ce phénol est un allylgaïacol.

Le procédé consiste à faire réagir l'iodure d'allyle ICH^2-CH=CH^2 sur le vératrol, en présence de poudre de zinc, qui provoque l'élimination de HI ; ce dernier, au lieu de se dégager, déméthyle une partie du vératrol, en donnant de l'iodure de méthyle, du gaïacol et de la pyrocatéchine [...].

La méthode que je viens de décrire est susceptible de généralisation.

ÉTUDE DU PROCÉDÉ KJELDAHL ET MODIFICATIONS A Y APPORTER ; PAR MM. G. RIVIÈRE ET G. BAILHACHE

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 806)

Le procédé Kjeldahl, dont l'usage s'est si rapidement généralisé en France à cause de sa simplicité, présente cependant certains inconvénients qui ont déjà été signalés par divers chimistes.

L'emploi du sulfate de cuivre ou de mercure ne va pas, en effet, sans quelques difficultés, car on ne peut prétendre obtenir de bons résultats avec le sulfate de cuivre qu'en opérant avec de très petites doses de celui-ci, ce qui prolonge l'attaque pendant plusieurs heures. En outre, le mercure, dont l'action est plus vive que celle du cuivre, nécessite une précipitation ultérieure par un sulfure alcalin ; enfin, comme on l'a démontré, si, pour hâter l'opération, on accroît la dose de métal, les résultats deviennent de plus en plus inexacts au fur et à mesure que la disproportion augmente entre la matière attaquée et le sel métallique employé.

A la station agronomique départementale de Seine-et-Oise, nous suivons la méthode de Kjeldahl depuis déjà plusieurs années, mais seulement comme contrôle du procédé à la chaux sodée. Dans ces conditions, elle nous a toujours été très précieuse, et notamment pour les matières d'une préparation mécanique difficile, tels que : les déchets de viande, de poils, de chiffons, etc., etc. Mais c'est aussi parce qu'elle nous a été quelquefois infidèle dans l'analyse de substances analogues à celles que nous venons de signaler que nous avons tenté de la modifier dans son principe.

Dès le début de ces recherches, nous pensâmes, comme beaucoup d'autres chimistes qui se sont occupés de cette question, que si l'on pouvait opérer l'attaque de la matière organique à analyser à une température supérieure à celle de l'acide sulfurique, on aurait chance de transformer plus complètement et dans un temps plus court tout l'azote en sel ammoniacal.

Aussi fîmes-nous d'abord usage d'acide phosphorique à 60° et de bioxyde de manganèse et ensuite de phosphate de sesquioxyde de manganèse.

Les résultats furent peu encourageants.

Dans le second cas d'ailleurs, nous nous aperçûmes, et nous vérifiâmes par une opération directe, en opérant sur du sulfate d'ammoniaque, qu'une partie de l'azote ammoniacal était brûlée et même qu'une certaine proportion passait à l'état d'azote nitrique qui se dégageait.

Les oxydes du manganèse étant naturellement à écarter, nous eûmes recours à l'emploi du sesquioxyde de fer qui nous fournit des résultats très encourageants relativement à la précision des dosages, mais le procédé étant plus compliqué et aussi plus lent et plus désagréable que le procédé Kjeldahl, nous abandonnâmes l'acide phosphorique pour revenir à l'emploi de l'acide sulfurique et des oxydes.

Nous employâmes d'abord le sulfate de fer, puis le fil de clavecin, qui donnait des résultats tout aussi satisfaisants que le sulfate de fer, puis ensuite le manganèse. Mais, comme nos expériences antérieures le faisaient prévoir, plusieurs inconvénients sérieux subsistaient toujours. D'abord, les sulfates de fer étant insolubles dans l'acide sulfurique, il en résultait des soubresauts, puis, à la reprise par la soude, on avait un volumineux précipité de sesquioxyde de fer qui entravait considérablement la distillation ; ensuite le bioxyde de manganèse et le permanganate détruisaient une partie de l'ammoniaque.

Nous avions essayé également les acides vanadique et molybdique, toujours avec 20 centimètres cubes d'acide sulfurique et $0^{gr},500$ de matière à analyser, mais ces divers procédés sont à abandonner à cause de la longueur du temps qu'ils exigent.

Convaincus désormais que l'emploi des oxydes présentait toujours des inconvénients, nous en cherchâmes la suppression, et c'est dans cette intention que nous employâmes les acide borique et arsénique. Si le dernier est à écarter par suite du dégagement très lent de l'ammoniaque par la soude, le premier, au contraire, nous a fourni des résultats satisfaisants. Mais, ne voulant pas pousser cette étude plus loin, nous nous sommes arrêtés au procédé suivant qui nous a donné toute satisfaction.

Revenant à notre première idée, nous cherchâmes à élever le point d'ébullition de l'acide sulfurique à une température assez haute pour abréger l'oxydation des matières organiques. Après avoir essayé différents sels, nous fîmes choix du sulfate de potasse qui remplit parfaitement le but et qui possède, en outre, le grand avantage d'être soluble dans l'acide sulfurique chaud. Nous en employâmes d'abord 10 grammes. Dans ces conditions, le point d'ébullition s'élève, en effet, et la décoloration s'obtient en deux heures au plus ; mais nous ne tardâmes pas à nous apercevoir que ce n'était pas à cette élévation de température qu'il fallait attribuer les bons résultats constatés, mais au sel lui même, car à la dose de 1 à 2 grammes seulement, il procure les rendements en azote les plus élevés, quoique les liqueurs soient encore sensiblement teintées. Ce qui démontre que la décoloration du liquide ne prouve absolument rien. Le seul inconvénient de ce sel, c'est d'exiger encore un temps relativement trop long pour que l'attaque de certaines substances, telles que la corne, soit complète.

Aussi, nous rappelant les bons résultats obtenus par l'emploi de l'acide phosphorique, pensâmes-nous à joindre son action à celle d'un sulfate alcalin. Le pyrophosphate de soude obtenu par la calcination du phosphate de soude ordinaire remplit parfaitement ce but, car l'attaque est réduite à deux heures et la décoloration est complète avec 1 ou 2 grammes [...].

Il résulte [...] que les proportions d'azote trouvées sont supérieures, ou tout au moins égales dans la méthode que nous proposons, comparées à celles obtenues par la chaux sodée ou par le procédé Kjeldahl.

Elle offre, en outre, sur ce dernier procédé, plusieurs avantages qui sont à considérer, car on n'a plus à redouter les soubresauts dus à l'emploi d'un sel insoluble dans l'acide sulfurique, ni l'usage du sulfure de sodium qui est si désagréable. Enfin les entraînements d'alcali ne sont plus à craindre et, à la reprise par la soude, on n'éprouve point de difficultés pour faire dégager les dernières traces d'ammoniaque.

En résumé, nous pensons avoir contribué par cette étude à éclairer l'emploi d'un procédé encore discuté dans ses résultats et de l'avoir modifié d'une façon avantageuse tant sous le rapport de la facilité de l'exécution que pour la plus grande exactitude des dosages.

SUR LA RÉACTION DE SCHIFF ; PAR M. G. URBAIN

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 455)

On considère généralement la recoloration par les aldéhydes de la fuschine décolorée par l'acide sulfureux comme résultant de la régénération de la fuschine.

En réalité, il se forme dans ces conditions des produits de condensation entre les aldéhydes et la rosaniline, composés que l'acide sulfureux ne décolore pas. Ce qui caractérise ces composés est leur propriété de virer au bleu par addition d'acide chlorhydrique.

Avec l'aldéhyde éthylique, on obtient aussi le bleu décrit par M. Lauth. On voit donc qu'il est illusoire de décolorer exactement la dissolution de fuschine par la quantité juste nécessaire d'acide sulfureux.

Avec les aldéhydes polymérisées, la réaction n'est sensible que dans les limites de la dissociation des polymères.

La démonstration la plus nette de la théorie de cette réaction consiste à opérer sur de la fuschine décolorée par l'acide chlorhydrique.

On obtient du jour au lendemain une coloration bleue intense. Quoique je n'aie trouvé nulle part la théorie de cette réaction, il semble qu'elle paraissait bien être telle que je la présente dans l'esprit de M. Caro ; car, dans une note très courte, M. V. Meyer dit que M. Caro a obtenu avec la fuschine et le chloral un produit de condensation violet rouge qu'il n'a pu obtenir avec l'hydrate de chloral.

Cette réaction est assez difficile à mettre en évidence à cause de la facilité avec laquelle le chloral s'hydrate. Voici comme il importe d'opérer. On verse dans un tube à essais quelques gouttes du réactif de Schiff, puis de l'éther.

On ajoute alors quelques gouttes de chloral et l'on agite. La matière colorante violette se rassemble dans l'éther.

On n'obtient rien de pareil avec le chloral hydraté.

SUR LA PROPYLNAPHTYLCÉTONE ß ; PAR M. G. PERRIER

(Soc. Chim., 1896, 3e série, t. XV, p. 322)

La propylnaphtylcétone β, que j'avais isolée dès le mois d'avril 1894, mais sur laquelle je n'avais fait aucune communication, vient d'être séparée de son isomère α au moyen de l'acide picrique par M. Rousset, qui en a commencé l'étude.

Dans une comunication faite à l'Académie par M. Louise et moi, nous avons signalé de nouvelles combinaisons obtenues avec le chlorure d'aluminium et les cétones produites synthétiquement par la méthode de MM. Friedel et Crafts. Ces combinaisons sont cristallisées et leur différence de solubilité permet, en général, une séparation facile lorsque plusieurs cétones isomères ont pris naissance simultanément.

C'est en me servant de cette méthode que j'avais isolé la propylnaphtylcétone β avec un rendement de 68 à 70 0/0 [...].

La réaction expliquant leur mode de formation peut s'exprimer par la double équation

$$2\,(C^3H^7COCl) + Al^2Cl^6 = Al^2Cl^6,2C^3H^7\text{-}COCl$$

$$Al^2Cl^6,\,2C^3H^7COCl + C^{10}H^8 = Al^2Cl^6,2C^3H^7\text{-}CO\text{-}C^{10}H^7 + 2\,HCl$$

le chlorure de butyryle se combinant tout d'abord au chlorure d'aluminium et le composé formé réagissant à son tour sur le naphtalène.

Par la même méthode, j'ai encore isolé deux benzoylanthracènes, deux benzoylphénanthrènes, un benzoylacénaphtalène, un benzoylfluorène, un butiryldiphényle, un benzoylretène et un certain nombre d'acétones-phénols.

(Travail fait au laboratoire de la Faculté des sciences de Caen).