Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles

Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève

Band: 41 (1916)

Artikel: À propos de la preuve de la constitution du benzène

Autor: Piccard, Jean

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-742644

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 13.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

n'ont pas donné de résultats favorables. Le meilleur parti à prendre est de réduire au minimum la dépense de toluène en employant de l'eau distillée saturée de toluène. L'évaporation pendant la dialyse sera empêchée en opérant en vase clos.

2. La viscosimétrie du dialysat paraît pouvoir être utilisée, à côté des réactions chimiques (biuret, ninhydrine) et du dosage de l'azote, comme moyen de contrôle du résultat de la réaction.

Exemple pour une réaction positive : temps d'écoulement observé :

Il paraît que les produits dialysables (polypeptides) provenant de la décomposition de l'albumine spécifique par le sérum actif, augmentent sensiblement la viscosité du dialysat.

3. Présentation d'une réaction positive obtenue avec le pancréas (organe sain) dans un cas d'atrophie du pancréas. Ce cas sera décrit ailleurs avec les détails chimiques.

Jean Piccard (Lausanne). — A propos de la preuve de la constitution du benzène.

I. L'équivalence des six atomes d'hydrogène. — La preuve classique de cette équivalence est due essentiellement à Ladenburg. Elle se trouve dans Victor Meyer et Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, et c'est sous cette forme, ou sous la forme améliorée de Noelting, qu'elle est donnée dans les cours de chimie aromatique.

L'auteur démontre qu'on peut considérablement raccourcir cette preuve par l'application d'un théorème géométrique: Si cinq points sont répartis dans l'espace de telle façon que chacun d'eux se trouve vis-à-vis du système des quatre autres en situation identique, ces cinq points se trouvent aux sommets d'un pentagone régulier. (Il est probable que ce théorème est juste pour tous les nombres impairs de points; il est relativement facile de prouver que trois, cinq ou sept points, soumis dans l'espace aux conditions indiquées, dessinent des polygones réguliers).

La preuve de l'auteur commence par suivre les idées de Ladenburg: les trois acides oxybenzoïques donnent, d'une part le même acide benzoïque, d'autre part le même phénol; les trois positions occupées par le groupe OH sont donc identiques (b = c = d); et comme le phénol est susceptible d'être transformé en acide benzoïque, ces trois positions sont également identiques à celle du groupe COOH (a = b = c = d).

Nous avons un acide bromobenzoïque qui donne naissance à

deux acides nitrobromobenzoïques et ceux-ci se transforment à leur tour par réduction en un même acide aminobenzoïque (anthranilique). La différence des deux corps nitrés indique qu'il y a chez eux deux H différents substitués par NO₂. La réduction ne donnant qu'un seul acide aminobenzoïque, qui ne peut correspondre qu'à un des trois acides oxybenzoïques mentionnés, il faut en conclure qu'un des H substitués par NO₂ est dans une position autre que a, b, c ou d. Je la désignerai par f.

Les deux dérivés nitrés, dont un avec NO_2 en f, donnent un acide aminé qui se transforme facilement en l'un des trois acides oxybenzoïques connus; le H en position f doit donc être équivalent à l'un des H en a, b, c, d. Il y a donc, dans le benzène, cinq

H en positions identiques (a = b = c = d = f).

Indépendamment de toute expérience chimique, il existe deux possibilités pour la sixième et dernière position e. Elle peut être différente ou non des cinq premières. Dans le premier cas, cellesci se répartissent aux sommets d'un pentagone régulier et la sixième se trouve sur la perpendiculaire au plan du pentagone passant par son centre de gravité. Cette hypothèse est exclue parce qu'elle n'explique pas l'existence de trois acides oxybenzoïques chez lesquels il n'y a que les cinq premiers H substitués (il ne peut exister que deux dichlorocyclopentanes, et non pas trois). Il ne reste donc que la seconde possibilité: la sixième position est identique aux cinq autres (a = b = c = d = e = f), ce qu'il fallait démontrer. (Dans le cas de six points identiques dans l'espace, il y a, à côté de l'hexagone régulier, encore plusieurs autres solutions).

II. La répartition des six H entre les six C. — L'auteur rend attentif à une faute qui s'est introduite dans nos livres de chimie (par exemple Holleman, V. Meyer et Jacobson). L'équivalence des 6 H permet d'établir trois formules:

$$C_4(CH_3)_2$$
, $C_3(CH_2)_3$, $(CH)_6$.

La première de ces formules est éliminée par le fait qu'elle n'explique que deux dérivés disubstitués:

$$C_4 \left(egin{matrix} CH_2X \\ CH_2X \end{matrix}
ight) \qquad \quad \text{et} \qquad \quad C_4 \left(egin{matrix} CHX_2 \\ CH_3 \end{matrix}
ight) \; .$$

La seconde formule, selon les indications de la littérature, ne pourrait également fournir que deux dérivés disubstitués :

$$C_3egin{pmatrix} \mathrm{CHX} \ \mathrm{CHX} \ \mathrm{CH_2} \end{pmatrix} \qquad \qquad \mathbf{et} \qquad \qquad C_3egin{pmatrix} \mathrm{CX_2} \ \mathrm{CH_2} \ \mathrm{CH_2} \end{pmatrix} \;.$$

Nous pouvons de suite constater que cette affirmation est

erronée, si nous établissons les formules de structure; il y a deux possibilités:

La formule I admet trois H devant le plan des atomes de carbone et trois H derrière celui-ci. Nous avons donc trois dérivés disubstitués, exactement comme dans la formule prismatique de Ladenburg. La formule II laisserait même prévoir la formation de cinq dérivés disubstitués, dont deux deviennent identiques dans le cas où les deux substituants sont de même nature.

On ne peut donc exclure la formule C_3 (CH_2)₃ en disant qu'elle est incompatible avec l'existence de trois dérivés disubstitués. Il nous faut la réfuter en discutant séparément les deux cas I et II.

La formule II ne correspond évidemment pas au benzène, déjà par le fait que les deux acides nitrobromobenzoïques dont nous avons parlé plus haut donneraient par réduction deux acides aminés différents. Cette raison suffit et nous n'avons pas même besoin d'invoquer le caractère éminemment non-saturé qu'un hydrocarbure de la formule II devrait avoir. Pour montrer ensuite que la formule I n'est pas celle du benzène, il nous faut de nouveaux arguments chimiques, et, disons-le tout de suite, ce n'est pas facile, car, en fait, la formule I pourrait soutenir une discussion sérieuse. A peu près tous les arguments que Ladenburg avait fait valoir en faveur de la formule prismatique peuvent servir à appuyer la formule I. Par contre, les grands inconvénients de la formule de Ladenburg (surtout l'impossibilité de donner par réduction le cyclohexane) ne sont pas inhérentes à la formule I. Toutefois Willstätter a démontré que des ponts dans le genre de ceux qui se trouvent trois fois dans cette formule ne peuvent être éliminés par réduction à froid au moyen de l'hydrogène et du platine (voir les travaux de Willstätter dans la série du cyclooctane). Une seconde raison chimique rend notre formule impossible : l'expérience montre que si l'on forme un noyau benzénique par cyclisation d'une chaîne ouverte, les substituants qui se trouvent dans cette chaîne en positions juxtaposées se retrouvent toujours dans le benzène en position ortho; or dans notre formule, ces deux substituants ne pourraient être attachés à deux carbones voisins. La formule (CH)₆ du benzène est ainsi démontrée.

K. Schweizer (Genève).— Contribution à l'étude de la désamination.

Des recherches, faites sous la direction de M. le prof. Chodat, semblent jeter une nouvelle lumière sur l'élimination d'ammoniaque aux acides aminés. On a admis que cette désamination serait dûe à des ferments hydrolytiques, appelés désaminases. Or des ferments pareils n'ont jamais été isolés et l'hypothèse de leur existence n'est basée que sur des essais in vivo ou tout au moins sur des organes en survie. Les recherches de l'auteur ont démontré que cette désamination peut aussi être produite par la tyrosinase qui n'a pas d'action hydrolytique, mais oxydante, et peut facilement être isolée. Comme dans d'autres désaminations oxydantes il se forme, ici aussi, les produits suivants:

1º une aldéhyde contenant un atome de carbone de moins que

l'acide aminé.;

2º de l'anhydride carbonique;

3º de l'ammoniaque.

Les essais ont été faits avec la tyrosinase de pomme de terre, qui a l'avantage de ne pas être souillée par des acides aminés. Un essai de contrôle, fait avec la tyrosinase physiologiquement pure obtenue à partir de champignons, a donné exactement les mêmes résultats. Avec le glycocolle on obtient, par exemple, la réaction suivante :

$$\mathrm{CH_2} < \frac{\mathrm{NH_2}}{\mathrm{COOH}} + \mathrm{O} = \mathrm{CH_2O} + \mathrm{CO_2} + \mathrm{NH_3}$$
. Glycocolle Formaldéhyde

Le phénylglycocolle donne d'une manière analogue la benzaldéhyde. Comme milieu alcalin, qui favorise l'action de la tyrosinase, on s'est servi de préférence de l'eau de chaux. Quelques gouttes de toluène ont servi comme antiseptique. Mais on pouvait prévoir que la réaction n'irait pas très loin, vu que les produits formés réagissent facilemeut entre eux.

Par contre, en présence d'un phénol, la réaction va plus loin. Les produits formés sont probablement éliminés en partie avec formation de crésol-azur, matière colorante découverte en 1907 par R. Chodat. Dans ce cas, un milieu alcalin est nuisible, probablement parce que le groupe OH du phénol est saturé par l'alcali. En prenant à la place des acides aminés de la peptone, on obtient également une désamination. La peptone, en présence d'acides aminés, ralentit la formation d'aldéhyde. C'est aussi le cas pour le glucose.