

À propos de la preuve de la constitution du benzène

Autor(en): **Piccard, Jean**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences physiques et naturelles**

Band (Jahr): **41 (1916)**

PDF erstellt am: **17.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-742644>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

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 :

Pour le dialysat du sérum seul	290",5
» » » + organe	310",2
(moyenne de 5 observations)	

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 ($a = b = c = d$).

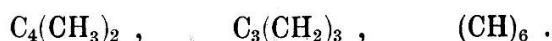
Nous avons un acide bromobenzoïque qui donne naissance à

deux acides nitrobenzoïques 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 NO_2 . 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 NO_2 est dans une position autre que a , b , c ou d . Je la désignerai par f .

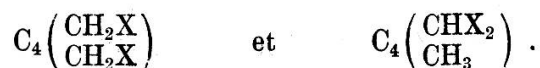
Les deux dérivés nitrés, dont un avec NO_2 en f , donnent un acide aminé qui se transforme facilement en l'un des trois acides oxybenzoïques connus; le H en position f doit donc être équivalent à l'un des H en a , b , c , d . Il y a donc, dans le benzène, cinq H en positions identiques ($a = b = c =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

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, celles-ci 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 :



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



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



Nous pouvons de suite constater que cette affirmation est

vent toujours dans le benzène en position *ortho* ; or dans notre formule, ces deux substituants ne pourraient être attachés à deux carbones voisins. La formule $(\text{CH})_6$ du benzène est ainsi démontrée.

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

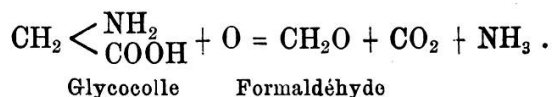
Des recherches, faites sous la direction de M. le prof. Chodat, semblent jeter une nouvelle lumière sur l'élimination d'ammoniaque aux acides aminés. On a admis que cette désamination serait due à des ferments hydrolytiques, appelés *désaminases*. Or des ferments pareils n'ont jamais été isolés et l'hypothèse 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 :

1° une aldéhyde contenant un atome de carbone de moins que l'acide aminé. ;

2° de l'anhydride carbonique ;

3° 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 glycolle on obtient, par exemple, la réaction suivante :



Le phénylglycolle 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 facilement 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.