

# Chimie

Autor(en): **[s.n.]**

Objekttyp: **AssociationNews**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **75 (1892)**

PDF erstellt am: **05.08.2024**

## **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.

d'équilibre de l'atmosphère. (Voyez à ce sujet « *Meteorologische Zeitschrift* 1891, p. 96.)

M. J. VINCENT, météorologiste à l'observatoire de Bruxelles, présente quelques *remarques sur une prétendue preuve expérimentale de la circulation de l'éther sur le globe terrestre* (à propos d'un travail de M. H. Lagrange dans le journal *Ciel et Terre*).

### Chimie.

*Président* : M. J. WISLIGENUS, prof. à Leipzig.

*Secrétaire* : M. le D<sup>r</sup> HAGENBACH, *jun.*, à Bâle.

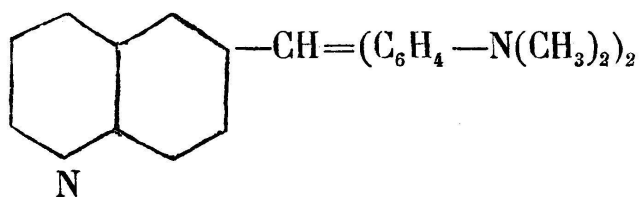
E. Schumacher. Observation de chimie judiciaire. — E. Noelting. Colorants dérivés du triphénylméthane. Nouveau mode de formation des dérivés oxyazoïques. — H. Goldschmidt. Contribution à l'étude de la stéréochimie de l'azote. — R. Nietzki. Oxazines. — K. Elbs. Electrolyse des acides gras. — E. Schaer. Propriétés de quelques ferments solubles. — J. Wislicenus. Isomérisation stéréochimique des produits d'addition des composés non saturés.

M. le D<sup>r</sup> SCHUMACHER-KOPP fait un exposé des preuves sur lesquelles a été établie la culpabilité de l'assassin Gatti, condamné récemment à mort à Lucerne. Il a été prouvé qu'un morceau de drap bleu, trouvé à la gare de Lucerne parmi les hardes de la victime, provenait de la doublure d'un chapeau ramassé sur le lieu du crime et que Gatti avait reconnu être le sien. L'analyse microchimique de quelques fibres restées adhérentes à ce chapeau montra leur identité avec celles du drap bleu, et

quelques particules de substance cornée qui furent trouvées sur les deux objets furent reconnues pour être la colle au moyen de laquelle la doublure était attachée au chapeau.

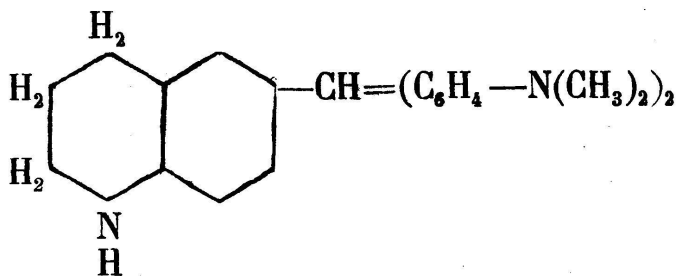
M. NOELTING, Directeur de l'École de chimie de Mulhouse, communique de nouveaux résultats obtenus dans ses recherches *sur les dérivés du triphénylméthane*.

En collaboration avec M. Schell il a étudié le vert de quinoléine, breveté il y a quelques années par la « Badische Anilin und Soda-Fabrik. » Ce colorant s'obtient par l'action de la tétraméthylamidobenzophénone sur la quinoléine en présence d'oxychlorure de phosphore. Une comparaison exacte de cette matière colorante et de sa leucobase avec les dérivés correspondants obtenus au moyen de la leucobase du vert malachite paramidé, a démontré l'identité des produits préparés de ces deux manières différentes. Il est prouvé par conséquent que la cétone se combine à la quinoléine dans la position para vis-à-vis de l'azote, et que la leucobase du vert a la constitution suivante :



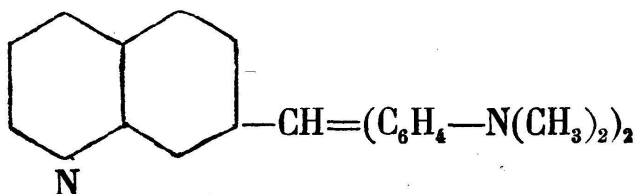
Le vert est naturellement le carbinol correspondant.

Si l'on traite cette leucobase par des réducteurs énergiques, elle donne un dérivé tétrahydré, qui par oxydation fournit un colorant violet :



La règle établie par M. von Müller et M. Bamberger, d'après laquelle la tétrahydroquinoléine est l'analogue de la monométhylaniline, se confirme donc ici encore.

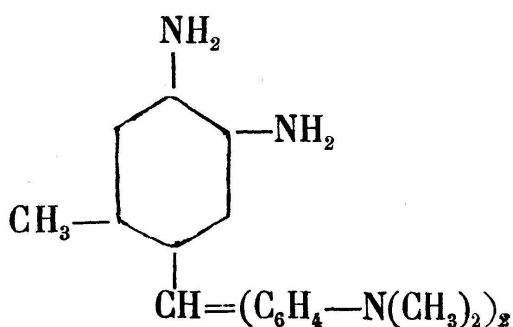
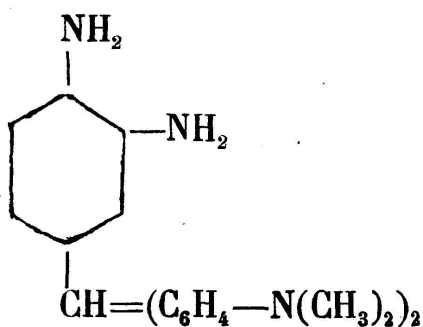
En traitant la leucobase du vert malachite métamidé par la glycérine, l'acide sulfurique et l'acide picrique, on obtient le dérivé quinoléique



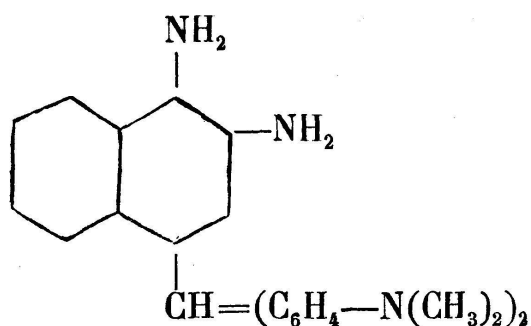
qui par oxydation fournit également un colorant vert. En transformant le noyau quinoléique en tétrahydrure la nuance du colorant correspondant n'est pas changée dans ce cas.

MM. Noelting et Freyes ont étudié les produits de condensation du tétraméthylamidobenzhydrol avec les ortho et les métadiamines et ont obtenu une série de leucobases nouvelles possédant, ainsi que l'on pouvait s'y attendre, le caractère général des diamines dont elles dérivent.

Ainsi les corps

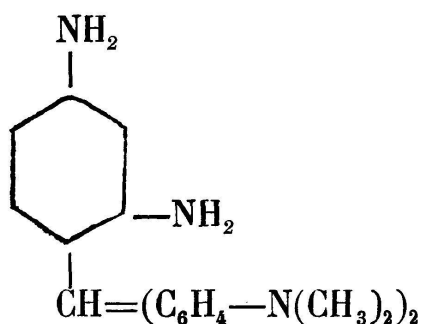


et

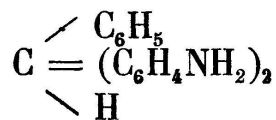


fournissent des azines avec les dicétones, la phénanthrène-quinone, le benzile, etc. Les colorants obtenus par oxydation de ces dernières sont *verts*, tandis que ceux que fournissent les dérivés primitifs sont bleus.

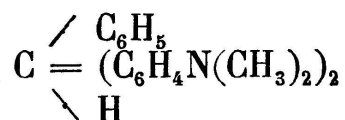
Le dérivé de la métaphénylène-diamine



s'oxyde mal, comme toutes les leucobases contenant un groupe  $\text{NH}_2$  en ortho vis-à-vis du carbone fondamental. Comme les métadiamines, il se combine aux dérivés diazoïques en donnant des chrysoïdines. On sait que le produit d'oxydation du diamidotriphénylméthane

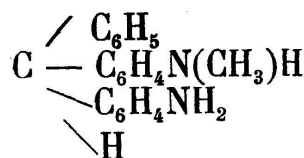
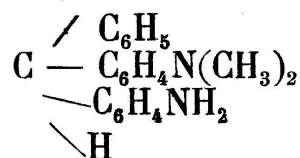
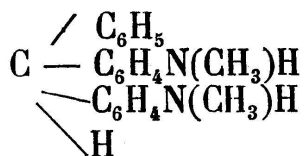
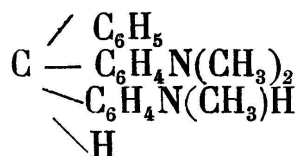


est un violet, celui de son dérivé tétraméthylé



est un vert, le vert malachite.

Le dérivé triméthylque, les deux diméthylques et le monométhylque



n'étaient pas connus jusqu'à présent.

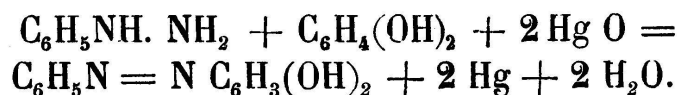
M. Noelting les a préparés, en partie avec le concours de M. Margulies. Tous donnent par oxydation des colorants verts, dont la nuance est d'autant plus bleuâtre qu'ils contiennent moins de méthyle.

M. Noelting a enfin trouvé un nouveau mode de formation des dérivés oxyazoïques, qu'il étudie en commun avec M. Bukowiecki.

La phénylhydrazine fournit déjà à froid sous l'influence oxydante de l'oxyde de mercure du benzène et de l'azote, la phényldiimide  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NH}$ , formée sans doute comme produit intermédiaire, étant instable. Si au contraire on oxyde la phénylhydrazine en solution aqueuse alcaline en présence d'un phénol, il ne se dégage pas d'azote et on obtient un dérivé oxyazoïque.

La réaction paraît générale; elle est surtout très nette avec la résorcine et l' $\alpha$ -naphtol.

Elle s'explique par l'équation suivante :

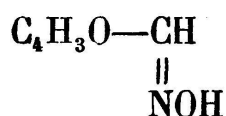


La même réaction a lieu si dans la solution alcaline on fait passer un courant d'air, mais dans ce cas le ren-

dement est moindre, par suite de la formation de produits secondaires résineux.

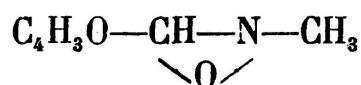
M. le Prof. H. GOLDSCHMIDT, de Zurich, rend compte de ses recherches sur les *oximes isomériques du furfurol, de l'aldéhyde thiophénique et de l'œnanthol*.

On ne connaissait jusqu'à présent avec certitude qu'une seule oxime du furfurol. Ce corps, fusible à 89°, doit être regardé comme une synaldoxime

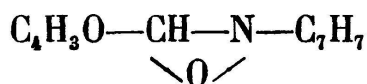


ainsi qu'il résulte des réactions suivantes :

Il fournit, en effet, lorsqu'on le traite par l'iodure de méthyle en présence du méthylate de sodium, un éther fusible à 91-92° qui possède la constitution suivante :



Le chlorure de benzyle fournit l'éther correspondant



dont le point de fusion est situé à 85°.

Ces deux éthers ont la propriété de se combiner avec une molécule d'eau. L'hydrate de l'éther méthylique fond à 56°, celui de l'éther benzylique à 63°; ce dernier avait été regardé à tort par Werner comme un isomère de l'éther anhydre fusible à 85°.

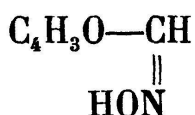
L'aldoxime du furfurol forme avec le cyanate de phényle un produit d'addition coloré en jaune, la carbanilidofurfursynaldoxime



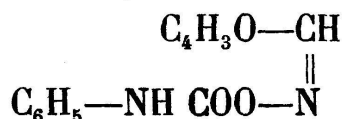
Ce composé fond entre 65 et 72° avec un fort dégagement gazeux; la soude le décompose rapidement en furfursynaldoxime, aniline, anhydride carbonique, nitrile pyromucique et diphenylurée; le chlorure d'acétyle le transforme peu à peu dans le dérivé correspondant de l'antialdoxime (pt. de fus. 138-140°).

Les cyanates de para et d'orthotolyle fournissent avec la synaldoxime des produits analogues (pts de fus. 80° et 50°).

Odernheimer a prétendu qu'il existe, à côté de l'oxime ordinaire du furfurol, une autre oxime, fusible entre 49 et 56°. L'existence de cet isomère avait été cependant mise en doute. M. Goldschmidt a trouvé que l'on peut en effet obtenir un produit de ce genre si l'on mélange le furfurol avec une solution fortement alcaline d'hydroxylamine et en précipitant par l'acide carbonique. Le produit brut fond d'une manière peu nette entre 45 et 63°; en le faisant cristalliser plusieurs fois dans la ligroïne, on parvient à en retirer un corps fusible à 73-74°, qui constitue l'*antialdoxime du furfurol*



Celle-ci est transformée par l'acide chlorhydrique gazeux en synaldoxime; elle fournit avec le cyanate de phényle la carbanilidofurfurantialdoxime

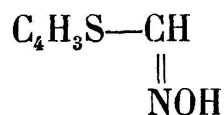


composé incolore, fondant à 138-140°.

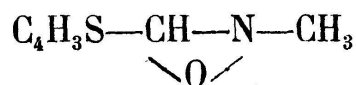
Avec les cyanates de para et d'orthotolyle, elle donne, chose remarquable, les mêmes produits d'addition colorés en jaune que la synaldoxime.



L'aldéhyde thiophénique, de même que le furfurol, n'avait fourni jusqu'à présent qu'une seule oxime, pour le point de fusion de laquelle on avait indiqué 128°, et qui est une synaldoxime

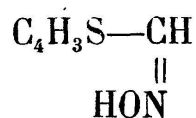


Son éther méthylique a, en effet, la formule



et elle donne avec le cyanate de phényle un produit d'addition (pt. de fus. 69-70°) coloré en jaune.

Si l'on fait réagir sur l'aldéhyde thiophénique une solution d'hydroxylamine fortement alcalinisée, et qu'on précipite par le bicarbonate de soude, on obtient un corps huileux, qui est un mélange d'un peu de synaldoxime avec beaucoup d'antialdoxime



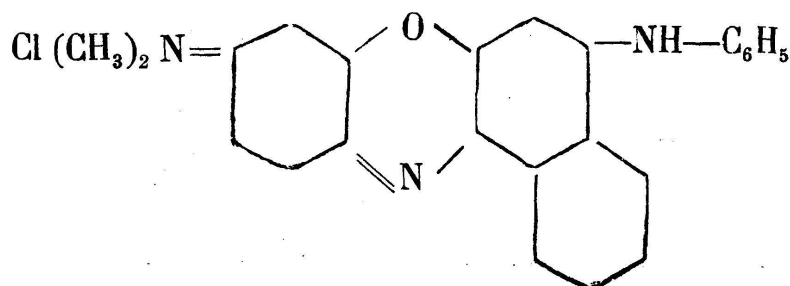
Cette dernière, après purification, constitue, comme l'antialdoxime de l'aldéhyde benzoïque, une huile; elle fournit avec le cyanate de phényle un produit blanc, fusible à 144°.

Avec le cyanate d'orthotolyle, les deux oximes isomériques donnent le même produit d'addition, lequel doit être considéré comme dérivant de la synaldoxime.

Afin de s'assurer si les aldéhydes de la série grasse, dont on ne connaît encore que des synaldoximes, sont cependant susceptibles de donner aussi naissance à des antialdoximes, M. Goldschmidt a étudié l'action de l'hydroxylamine sur l'*œnanthol*. Avec l'hydroxylamine libre

ii a obtenu l'oxime déjà connue (pt. de fus.  $50^{\circ}$ ), qui doit être regardée comme une synaldoxime grâce à la facilité avec laquelle elle se transforme en un nitrile. On arrive à cette même conclusion par l'examen des éthers méthylique (huile non volatile) et benzylique (paillettes fusibles à  $83^{\circ}$ ). En introduisant l'œnanthol dans une solution très alcaline d'hydroxylamine, on obtient une oxime huileuse qui se convertit peu à peu dans l'oxime solide. De nouveaux essais apprendront si ce corps constitue l'antialdoxime de l'œnanthol.

M. le Prof. R. NIETZKI, de Bâle, a étudié en collaboration avec M. A. Bossi, l'action de l'aniline et des bases analogues sur quelques colorants de la série de l'oxazine, tels que la gallocyanine et le bleu de Meldola. Il a pu constater que le radical de l'aniline entre, par l'intermédiaire de son atome d'azote, dans le noyau du composé oxazique. Chez la gallocyanine, le groupe carboxylique est éliminé, et le reste de l'aniline s'y substitue. Chez le bleu de Meldola le groupe  $C_6H_5-NH-$  entre dans la position 4 ( $\alpha^2$ ) du noyau de naphthaline. Ceci est prouvé par le fait que le produit de la réaction est identique à celui que l'on obtient en faisant réagir le nitrosodiméthyl-m-amidophénol sur la phényl- $\alpha$ -naphtylamine. On doit donc lui attribuer la constitution suivante :

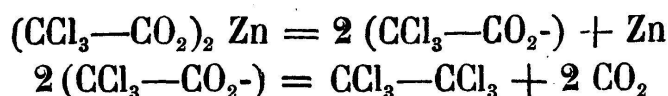


M. ELBS, professeur à Fribourg en Brisgau, parle de *l'électrolyse des acides organiques*. Kolbe, qui le premier étudia, il y a plus de 50 ans, l'action du courant électrique sur les acides organiques, s'était servi dans ses expériences des sels alcalins de ces acides, à cause de leur solubilité et de leur bonne conductibilité. Tous ceux qui, depuis lors, se sont occupés de ce sujet, en sont restés à ce même mode de faire. Or les sels alcalins des acides organiques ont le grand inconvénient de donner naissance dans leur électrolyse à des produits accessoires dont la quantité arrive très vite à surpasser celle des produits principaux. En effet, le métal alcalin qui se dépose sur l'électrode négative réagit immédiatement avec l'eau de la solution, et l'alcali, qui se forme ainsi en quantité toujours croissante, prend une part de plus en plus grande à la décomposition électrolytique; à côté d'une perte en électricité utile, il en résulte un abaissement considérable du rendement, parce que l'oxygène qui devient libre par l'électrolyse de l'alcali provoque des phénomènes d'oxydation.

M. Elbs a trouvé que l'on peut dans beaucoup de cas éviter complètement ces inconvénients en employant les sels de zinc au lieu des sels alcalins. Il convient alors de prendre comme électrode négative une couche de mercure, tandis que l'électrode positive est formée par un gros fil ou mieux par un pinceau de fils de platine. Dans ces conditions on arrive, en électrolysant par exemple l'acétate de zinc, à obtenir pendant plusieurs heures consécutives un courant régulier d'éthane, et cela avec un rendement de 92 à 98 %.

Certains acides gras chlorés se comportent à l'électrolyse d'une façon particulière. On devrait s'attendre, par

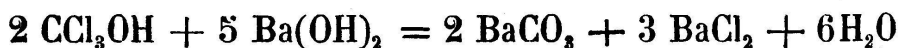
exemple, à ce que le trichloracétate de zinc donnât lieu à réaction suivante :



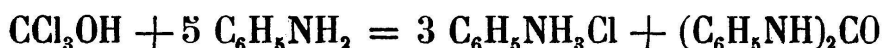
Il ne se forme cependant aucune trace d'hexachloréthane, mais bien un corps qu'il faut considérer comme un hydrate de l'*alcool trichlorométhylrique*,  $\text{CCl}_3\text{OH}$ . Celui-ci se dépose sur l'électrode positive sous la forme de prismes incolores. Il ne peut être conservé qu'à une basse température ou dans des tubes scellés, car il a une grande tendance à se décomposer spontanément suivant l'équation :



L'eau de baryte le transforme quantitativement en carbonate et chlorure de baryum :



Avec l'aniline il réagit un peu moins nettement en donnant du chlorhydrate d'aniline et de la diphenylurée symétrique :



Pendant la chaleur des mois d'été ce corps se trouve dans un état de décomposition continuelle qui ne permet aucune pesée exacte. On a seulement pu constater que sa décomposition spontanée et sa réaction avec la baryte ne fournissent que les produits indiqués ci-dessus, et que le rapport atomique entre le carbone et le chlore est 1 : 3. L'étude plus complète de ce corps a dû être ajournée à l'hiver prochain.

M. ED. SCHAER, professeur à Strasbourg, entretient la Société des *propriétés chimiques de quelques nouveaux ferments solubles*. Il rappelle d'abord les travaux de Schönbein sur les propriétés catalytiques des enzymes végétaux et animaux, et les travaux récents de MM. v. Naegeli et v. Kölliker sur le même sujet.

L'action catalytique qu'exercent certains enzymes (diastase, ptyaline, enzyme du lait) sur l'eau oxygénée, peut aussi être observée, d'après les recherches de M. Schaer, chez deux toxalbumines qui ont été extraites récemment des graines de l'*Abrus precatorius* et du *Ricinus communis*, et ont reçu les noms d'*abrine* et de *ricine*. On était jusqu'à présent dans le doute sur la nature chimique de ces substances, ainsi que sur leurs relations avec la classe des albumoses et des enzymes. Les extraits glycériques des graines, ainsi que les solutions d'abrine et de ricine dans la glycérine, exercent une action catalytique intense sur l'eau oxygénée. Cette action, ainsi que Schnbein l'avait observé pour la diastase, est suspendue par la présence de l'acide prussique et reparaît après son élimination.

Power et Cambier ont retiré récemment de l'écorce du *Robinia pseudacacia* une substance qu'ils regardent comme une toxalbumine. D'après les essais que M. Schaer a faits avec un échantillon mis obligeamment à sa disposition par M. le Prof. Power, cette substance présente la plus complète analogie avec l'abrine et la ricine. Son pouvoir catalytique est aboli d'une manière définitive lorsqu'on la chauffe à 100° environ, ainsi que cela a lieu également pour les ferments du malt et de la salive, et pour les autres enzymes mentionnés plus haut. En revanche, le phénol, l'acide salicylique, l'hydrate de

chloral ne détruisent pas davantage le pouvoir catalytique de l'enzyme du Robinia que celui de l'abrine ou de la diastase, tandis que ces corps ont, comme on le sait, l'action la plus intense sur les ferments organisés.

La cyanhydrine du chloral se comporte vis-à-vis des trois nouveaux enzymes comme l'acide cyanhydrique lui-même.

M. Schaer termine par quelques observations sur l'importance que le pouvoir catalytique et sa modification sous l'influence de l'acide prussique ont pour la détermination du caractère enzymique des substances organiques.

M. le Prof. J. WISLICENUS, de Leipzig, fait une communication sur l'influence que la lumière, la chaleur et les proportions respectives des corps en présence peuvent exercer sur la configuration des produits d'addition des composés organiques non saturés qui présentent une isométrie géométrique. En général les produits normaux, c'est-à-dire ceux qui possèdent la configuration prévue, ne se forment que lorsque l'addition (du brome par exemple) s'effectue à l'abri de la lumière et à basse température, et que le composé non saturé se trouve constamment en présence d'un grand excès d'halogène. Au contraire, lorsqu'on opère à chaud et à la lumière et que l'on ajoute l'halogène à un excès du composé non saturé, on obtient en même temps, comme produits anormaux, les isomères qui, au point de vue stéréochimique, ne dérivent pas du corps primitif de la manière la plus simple. Ceci explique les observations contradictoires de plusieurs auteurs, et en particulier le fait que Fittig, en traitant l'acide angélique par le brome, n'a pas obtenu le dibromure de cet acide, mais celui de l'acide tiglique.