

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

Band: 76 (1893)

Vereinsnachrichten: Chimie

Autor: [s.n.]

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 07.10.2024

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

sion déterminée qui est alors indiquée par un cercle tracé sur la lentille. Ce baromètre est gradué à la façon ordinaire par comparaison avec un baromètre à mercure.

Chimie.

Président d'honneur : M. C. FRIEDEL, membre de l'Institut, Paris.

Président : M. le Prof. BRUNNER, Lausanne.

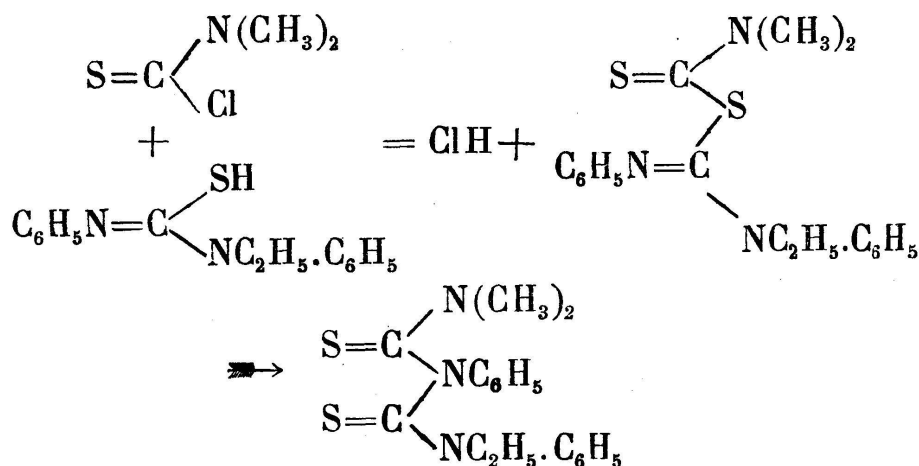
Secrétaire : M. W. ROBERT, Lausanne.

O. Billeter. Desmotropie chez les thiurées. — A. Pictet. Phénanthridine. — E. Schumacher-Kopp. Cas d'empoisonnement chez le bétail. — W. Marckwald. Constitution des composés cycliques. — C. Friedel. Produit de condensation de la méthylacétanilide. — J.-H. Gladstone. L'âge de cuivre. — W. Robert. Samuel Baup, chimiste vaudois. — Raoul Pictet. Influence des basses températures sur les phénomènes chimiques.

M. le Prof. O. BILLETER, de Neuchâtel, parlant de la *desmotropie chez les thiurées*, pense que les faits connus jusqu'à présent n'autorisent pas à envisager les thiurées comme des combinaisons tautomériques. L'habitude qu'on a d'attribuer aux thiurées la constitution symétrique n'a d'autre origine que leur comparaison avec les urées. Elle n'est nullement concluante. Si l'on considère la formation de dérivés de l'acide imidothiocarbamique à partir des thiurées comme une preuve de la présence dans ces dernières du groupe SH, alors toutes les réactions connues des thiurées s'accordent avec leur constitution asymétrique. Dans cette même supposition, la desmotropie des thiurées ne serait démontrée que si l'on réussissait à produire une substitution soit au soufre, soit à l'azote dans les thiurées *tertiaires*, c'est-à-dire dans celles

qui ne présentent plus qu'un atome d'hydrogène mobile.

L'auteur a démontré récemment que par l'action des chlorures thiocarbamiques disubstitués sur les thiurées tertiaires, il se forme des combinaisons à constitution asymétrique désignées sous le nom de pseudodithiobiurets qui, sous l'influence de la chaleur, se transforment en dithiobiurets pentasubstitués à constitution normale. Toujours en supposant que cette réaction, ayant porté sur le soufre de la thiurée, implique la présence, dans cette dernière, d'un groupe SH, elle devra être formulée, par exemple, comme suit :

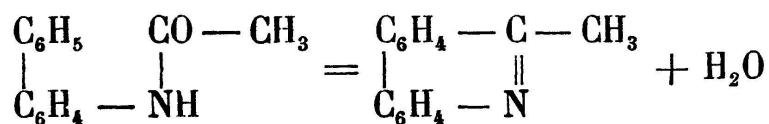


Les combinaisons finales et stables sont celles qui auraient dû résulter directement si les thiurées étaient entrées en réaction sous leur forme dite normale. Puisqu'en réalité elles ont réagi sous la forme asymétrique pour donner naissance à des produits instables, il est permis de conclure que la forme normale ne s'est pas présentée, que, par conséquent, il n'y a pas desmotropie, au moins dans les conditions de l'expérience.

Si ce raisonnement était exact, il faudrait s'attendre à ce qu'en opérant sur des thiurées mono- ou disubstituées, l'attaque eût lieu directement à l'azote. Des essais tentés dans ce but n'ont pas encore donné de résultat définitif.

M. le Dr Amé PICTET, de Genève, donne un résumé des recherches qu'il poursuit depuis deux ans sur la *phénanthridine* et ses dérivés. La plupart des résultats obtenus ont déjà été consignés dans les *Archives* (XXIV, 598; XXVI, 370, 477; XXX, 89). Parmi les observations nouvelles, il faut mentionner les deux suivantes :

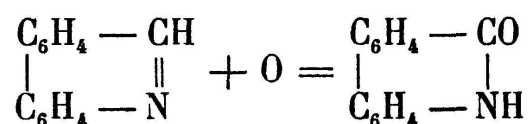
1° En collaboration avec M. A. Hubert, M. Pictet a cherché à établir, pour les dérivés de la phénanthridine, un procédé de synthèse analogue à celui qui a fourni à MM. Bernthsen et Bender de si remarquables résultats dans la série de l'acridine. On sait que ces chimistes ont trouvé que tous les dérivés acides de la diphenylamine, chauffés avec du chlorure de zinc, donnent par perte d'une molécule d'eau les dérivés *méso* de l'acridine. Il était à prévoir que cette même réaction, appliquée à l'ortho-amidobiphényle, conduirait à la série correspondante des dérivés de la phénanthridine. Les premiers essais ont répondu à cette attente. En chauffant à une haute température le dérivé acétylé de l'amidobiphényle avec du chlorure de zinc, les auteurs ont obtenu la *méso-méthylphénanthridine*, une base qui par toutes ses propriétés se rapproche beaucoup de la phénanthridine elle-même :



Cette réaction sera appliquée à d'autres dérivés acides de l'amidobiphényle.

2° MM. Pictet et E. Patry ont repris l'étude de l'oxydation de la phénanthridine, et cela principalement dans le but d'obtenir de cette manière la *phénanthridone* que MM. Græbe et Wander ont préparée récemment par voie

synthétique. Après avoir constaté que les oxydants usuels sont sans action sur la phénanthridine, ils ont eu l'idée d'employer comme agent d'oxydation le chlorure de chaux en présence d'un sel de cobalt, lequel constitue, comme on le sait, une source d'oxygène à l'état naissant. Ce procédé, qui n'a pas encore été utilisé pour l'oxydation des corps organiques, a, dans le cas présent, conduit rapidement au résultat cherché. Chauffée quelques instants avec une solution de chlorure de chaux au dixième à laquelle on ajoute peu à peu une petite quantité d'une solution de nitrate de cobalt, la phénanthridine se convertit complètement en phénanthridone :

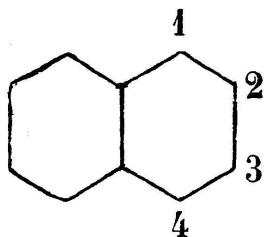


On peut, de la même manière, obtenir facilement l'acridone par oxydation de l'acridine.

M. le D^r SCHUMACHER-KOPP, chimiste cantonal à Lucerne, décrit un *cas d'empoisonnement du bétail* par des résidus de meunerie. L'homme qui avait distribué cette nourriture dut être opéré au bout de quelques heures à la suite d'un empoisonnement du sang. L'analyse ne découvrit dans la matière suspecte aucune trace d'alcaloïde, et l'intoxication doit être regardée, dans ce cas particulier, comme de nature purement bactériologique.

L'auteur cite un second cas d'empoisonnement produit par un mélange de chaux et d'arsenic répandu par vengeance sur un champ. Il discute enfin les faits qui se sont produits à la suite du meurtre de Keller et qui ont amené ce dernier à faire des aveux.

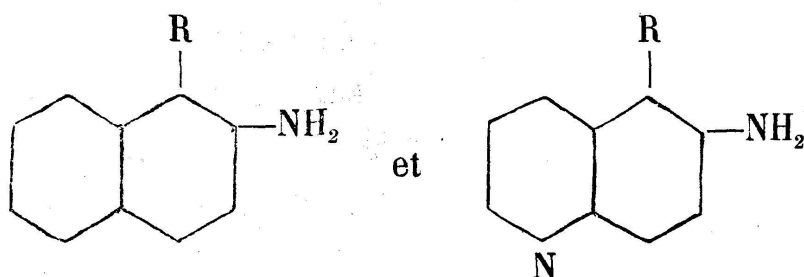
M. le D^r W. MARCKWALD, de Berlin, s'occupe de la *constitution des composés cycliques*. On sait que l'on a proposé dans ces derniers temps, pour exprimer la structure de ces corps (benzène, naphthalène, quinoline), les formules dites *centriques*. Pour le naphthalène, par exemple,



la formule centrique se distingue de celle de Græbe-Erlenmeyer en ce que, dans cette dernière, les positions *ortho* 1, 2 et 3, 4 ne sont pas identiques à la position 2, 3, à cause des doubles liaisons que l'on admet entre les atomes de carbone, tandis que pareille différence ne saurait s'expliquer avec la formule centrique.

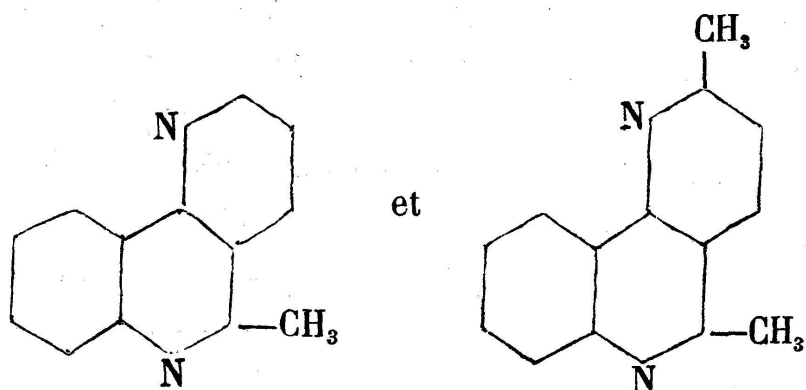
Or on peut prouver expérimentalement que cette différence existe en réalité et que l'on doit par conséquent admettre que les atomes de carbone 2 et 3 ne sont réunis que par une simple liaison, tandis qu'il y a une liaison double entre les atomes 1 et 2, et entre les atomes 3 et 4. Cela résulte en premier lieu de la particularité qu'offre le dioxynaphthalène 2, 3 de ne pas donner de quinone par oxydation, ainsi que du fait, connu depuis longtemps, que les β -naphthols substitués en α ne peuvent pas se combiner avec les diazoïques, parce que dans cette réaction il devrait se former les hydrazones de la quinone 2, 3.

Une seconde preuve de la nature spéciale de la position 2, 3 repose sur l'incapacité des naphtylamines et des quinolines substituées de la formule générale



de donner naissance, lorsqu'on les soumet à la réaction de Skraup ou à celle de Dœbner et Miller, à des dérivés renfermant un noyau pyridique de plus.

Les quinolines amidées dans le noyau pyridique fournissent cette réaction si le groupe NH_2 est dans la position γ , mais non s'il se trouve en α . Il résulte du moins d'essais préliminaires que la γ -amidoquinaldine peut être transformée, par les procédés usuels, en corps possédant les formules suivantes :



tandis que l' α -amidolépidine reste inattaquée dans les mêmes conditions. Ces faits parlent, en ce qui concerne la constitution de la quinoline, en faveur de la formule de Körner et contre celles de Riedel et de Bamberger.

M. FRIEDEL, de l'Institut, dans l'intention d'examiner, dans certains cas particuliers, les *condensations qui peuvent se produire avec perte d'eau aux dépens de molécules renfermant des groupes acétyle*, a chauffé de la méthylacétani-

lide avec de l'oxychlorure de phosphore au bain d'huile aussi longtemps qu'il se dégage de l'acide chlorhydrique. Le mélange étant versé dans l'eau, donne une solution colorée en brun clair, qui, additionnée de carbonate de sodium jusqu'à ce que l'effervescence cesse, laisse déposer une poudre cristalline brune, dont la quantité augmente notablement par l'addition de chlorure de sodium. La liqueur s'est en même temps colorée en un rouge fuchsine.

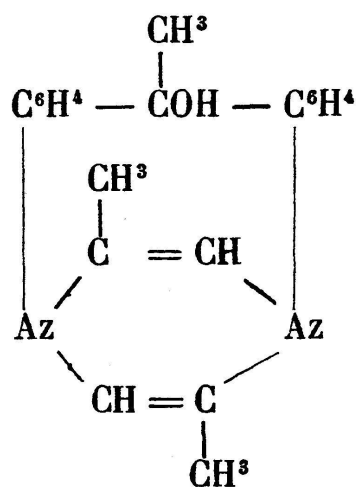
La poudre brune, lavée au benzène, dans lequel elle est insoluble, et cristallisée à plusieurs reprises dans l'alcool, donne à l'analyse des nombres conduisant à la formule $C^{20}H^{20}Az^3Cl^3$.

Ce corps ne se comporte pas comme le chlorhydrate d'une base biacide, mais bien comme le monochlorhydrate d'une base monacide chlorée. Il forme en effet avec l'acide chlorhydrique et avec l'acide sulfurique des sels acides incolores ou peu colorés répondant au type $C^{20}H^{21}Az^3Cl^3$. En raison du changement de couleur, le nouveau composé peut servir très commodément comme indicateur alcalimétrique. Il perd assez facilement la molécule d'acide supplémentaire pour que l'aniline la lui enlève et rétablisse la couleur fuchsine.

La constitution de la matière colorante résulte de ce qui vient d'être dit et des faits suivants : Le benzène enlève à la poudre cristalline un produit qui n'est autre chose que la monométhylaniline. Une partie de la méthylacétanilide a donc perdu l'acétyle qu'elle renfermait. Cet acétyle, sans doute à l'état de chlorure, n'a pu réagir que sur le groupe phényle d'une autre partie de la matière première et fournir ainsi les 2 atomes de carbone, qui, avec ceux de 2 molécules de méthylacétanilide, for-

ment les 20 atomes de carbone du produit. Il s'est ainsi formé un dérivé d'un amidométhylbenzoyl, qui a dû se condenser avec une deuxième molécule de méthylacétanilide en donnant un hydrol, en même temps qu'il y avait élimination d'eau aux dépens des deux groupes acétyle. Cette élimination s'est faite, suivant toute vraisemblance, entre les acétyles et les méthyles rattachés chacun à un atome d'azote différent.

On arrive ainsi à la formule



qui rend très bien compte des propriétés du composé, en même temps que de son mode de formation.

On en a préparé divers dérivés. Par l'ébullition avec du sulfite de sodium, on obtient une poudre en cristaux très ténus d'un beau jaune d'or ou de bronze, qui renferme $\text{C}^{20}\text{H}^{10}\text{Az}^2\text{SO}^3$. Cette poudre est insoluble et beaucoup moins altérable que le chlorhydrate.

En faisant bouillir pendant longtemps soit le chlorhydrate, soit le sulfite avec les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus, on provoque une transformation du produit; la solution étant saturée par un alcali, ne donne plus une coloration fuchsine, ni un précipité brun à reflets bleus, mais bien un précipité d'un beau rouge ponceau,

tirant d'autant plus sur l'orangé que la réaction est plus complète. Le nouveau produit est insoluble dans l'eau, mais soluble dans le benzène, d'où il cristallise en petits prismes orthorhombiques jaunes. Il renferme $(C^{20}H^{19}Az^2)^2O$ et est l'éther-oxyde de l'hydrol correspondant au chlorhydrate. Il est facilement soluble dans les acides et donne avec l'acide sulfurique un beau sulfate cristallisé en prismes orthorhombiques.

Ainsi qu'on le voit, il y a eu condensation, comme on s'y attendait; seulement la réaction a été compliquée par l'intervention d'un groupe acétyle supplémentaire. Le composé formé est très stable, sauf vis-à-vis des oxydants, qui le transforment en une matière colorante bleue.

En distillant le chlorhydrate sur la poudre de zinc, ou même seul, on obtient une huile, qui paraît être la leucobase correspondant à l'hydrol. On n'a pas réussi jusqu'ici à séparer les deux groupements qui semblent exister dans la molécule, celui de la benzophénone méthylée et celui d'une diméthylidiazine.

Des expériences ultérieures sont encore nécessaires pour établir d'une manière plus solide la constitution qu'on a été amené à admettre pour la série de composés dont il vient d'être question.

M. J.-H. GLADSTONE, de Londres, croit qu'il faut distinguer un *âge de cuivre* qui aurait précédé l'âge de bronze des archéologues. Il a examiné un certain nombre d'ustensiles en métal rouge que M. Flinders Petrie a trouvés en Egypte et qui remontent à une très haute antiquité; ces objets sont en cuivre, mais renferment toujours de petites quantités d'antimoine, d'arsenic ou d'étain. M. Petrie a trouvé aussi une bague d'étain et

des ornements que l'analyse a montré être en antimoine métallique.

L'auteur a examiné aussi des outils découverts par M. Bliss à Lachish. L'outil le plus ancien est en cuivre contenant beaucoup d'oxyde cuivreux. On a trouvé également à Lachish des objets en plomb très pur et des bracelets d'argent.

M. W. ROBERT donne lecture de quelques passages d'un travail sur *Samuel Baup*, chimiste vaudois peu connu (voir *Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles*, 3^e série, XXIX, 185.)

La section de chimie se réunit ensuite à celle de physique pour assister à une expérience de M. Raoul PICTET concernant *l'influence des basses températures sur les phénomènes chimiques*. — M. Pictet montre que si dans de l'acide chlorhydrique refroidi à environ -80° on introduit un morceau de sodium suspendu à une tige de fer, il ne se manifeste aucune réaction. Si on laisse ensuite la température s'élever, le dégagement d'hydrogène se produit bientôt, mais, chose curieuse, les premières bulles gazeuses qui se forment partent de la surface du fer, et ce n'est qu'à une température un peu supérieure que le sodium lui-même est attaqué.