

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): **82 (1899)**

PDF erstellt am: **25.04.2024**

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.

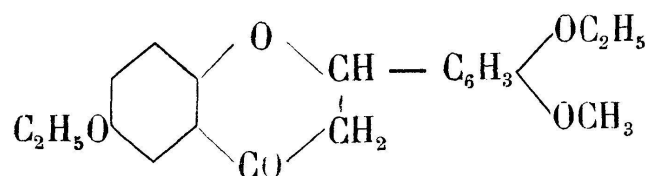
Chimie.

Président : M. le prof. BAMBERGER, de Zurich.

Secrétaire: M. le Dr MENTHA, de Ludwigshafen.

St. von Kostanecki. Oxyflavone. Brasiline. — A. Werner. Isoméries chez les métal-ammoniaques. — E. Bamberger. Oxydation des hydroxylamines aromatiques. Transformations du nitrosobenzène. — A. Bistrzycki. Condensations des acides o-aldéhydiques. — Schumacher-Kopp. Sur un cas d'empoisonnement. — E. Nölting. Dérivés nitrosulfonés de la benzalphénylhydrazone. Dérivés de la dibenzalazine. Dérivés du benzalindoxyle. — O. Billeter. Dithiobiurets pentasubstitués.

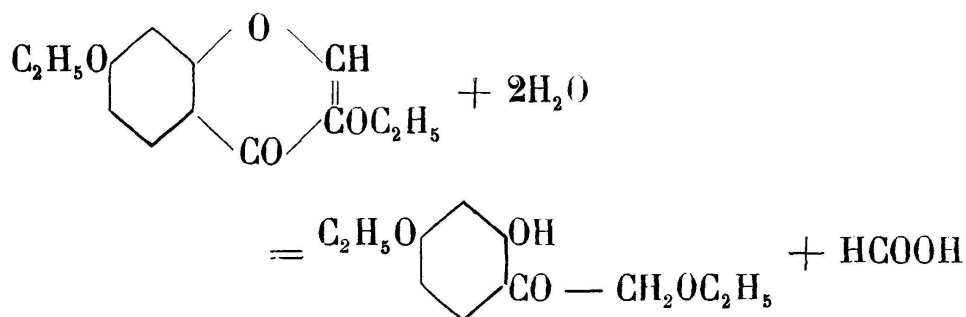
M. le prof. ST. VON KOSTANECKI (Berne). *Sur une oxyflavone tirant sur mordants*. — L'auteur a préparé, en collaboration avec M. Schmidt, la 2.4'-diéthoxy-3'-méthoxyflavanone,



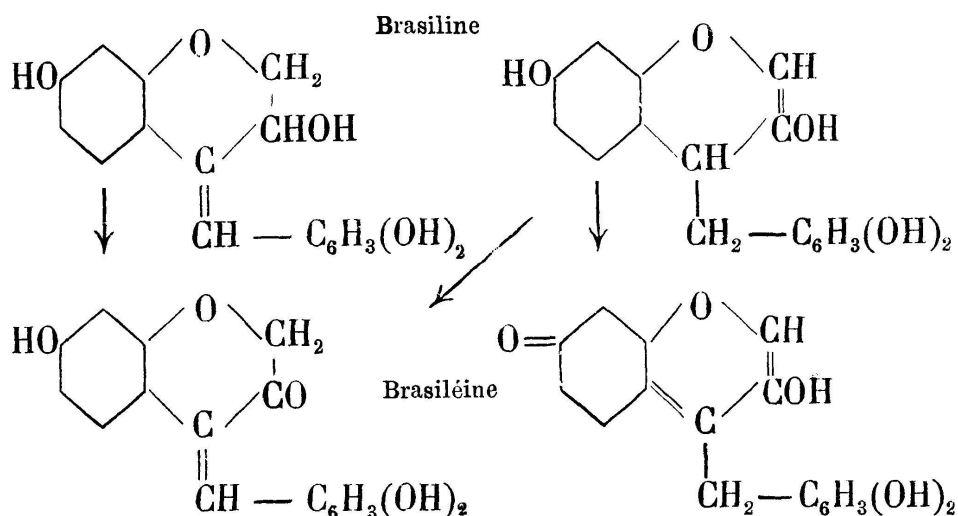
en condensant l'éther monoéthylique de la quinacétophénone avec l'éthylvanilline en présence de soude concentrée. Ce corps fut transformé, d'après la méthode de Kostanecki, Levi et Tambor, dans la flavone correspondante ; celle-ci, chauffée avec de l'acide iodhydrique concentré, fournit la *trioxyflavone* 2, 3', 4', qui, vu la position *ortho* de deux de ses hydroxyles, a la propriété de teindre le coton mordancé. Sur mordants d'alumine, elle donne des nuances d'un jaune pur.

A ce propos, M. v. Kostanecki fait circuler des échantillons de chrysine et de tectochrysine synthétiques, qu'il a obtenues récemment avec MM. Emilewicz et Tambor.

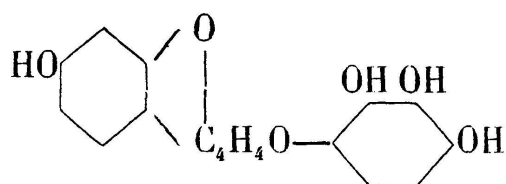
ST. V. KOSTANECKI et W. FEUERSTEIN. *Sur la brasiline*. — En éthylant le produit d'oxydation de la brasiline décrit par MM. Schall et Dralle, les auteurs ont obtenu un éther diéthylique cristallisé en longues aiguilles fusibles à 125°. Chauffé avec de l'éthylate de sodium, cet éther se dédouble en acide formique et *diéthylfisétol* possédant le point de fusion 42-44° indiqué par M. Herzig :



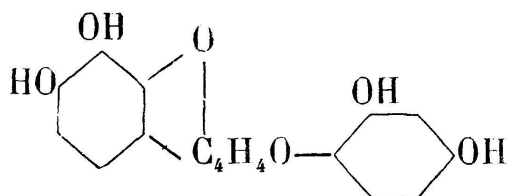
M. v. Kostanecki discute les formules ci-dessous de la brasiline et de la brasiléine :



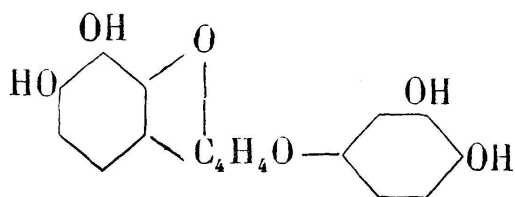
En admettant que l'hématoxyline renferme le groupement de la résorcine et celui du pyrogallol, on pourrait exprimer sa constitution par un schéma analogue aux précédents. Il ne faut cependant pas perdre de vue que, en ce qui concerne l'hématoxyline, la position du noyau résorcinique n'est pas fixée. On se trouve donc en présence de deux formules possibles :



et



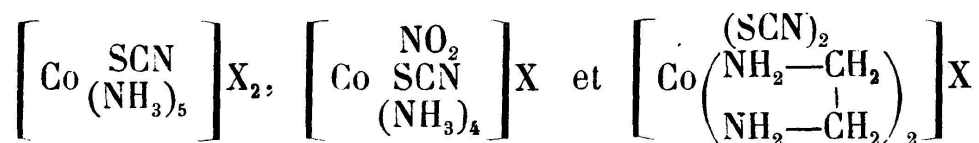
Le fait que l'hématoxyline ne donne pas par oxydation le corps de Schall et Dralle parle en faveur de la seconde formule. Cependant l'auteur estime que l'existence d'un groupement résorcinique dans la molécule de l'hématoxyline n'a pas été absolument démontrée, de sorte que la formule



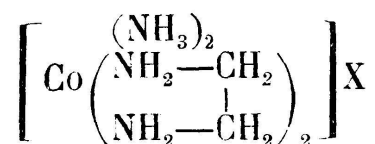
pourrait aussi être prise en considération.

M. le prof. A. WERNER (Zurich). *Phénomènes d'iso-*

mérie chez les métal-ammoniaques. — On a préparé trois séries de *sulfocyanocobaltammoniaques* :

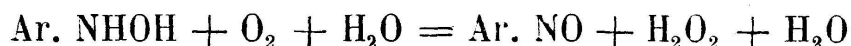


Les sels de la troisième série existent sous deux formes isomériques. L'oxydation permet d'expliquer ce fait ; elle transforme, en effet, les sels de l'une des formes en composés de la formule



tandis qu'elle élimine complètement le groupe SCN des sels de l'autre forme. Les premiers renferment donc le radical iso-sulfocyanique, les seconds le radical sulfocyanique normal. C'est le premier cas d'une isomérisie de structure constaté dans ce groupe de composés salins.

M. le prof. E. BAMBERGER (Zurich). *Sur l'oxydation des hydroxylamines aromatiques*. — Lorsque l'on soumet ces composés, maintenus en solution ou en suspension dans l'eau, à l'action d'un courant d'air, ils subissent une oxydation exprimée par l'équation

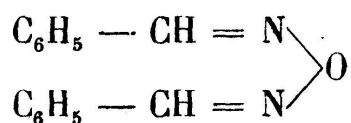


En général cependant on n'obtient pas les dérivés nitrosés eux-mêmes, mais bien des dérivés azoxiques, qui sont dus à la réaction des dérivés nitrosés sur les molécules encore intactes des hydroxylamines.

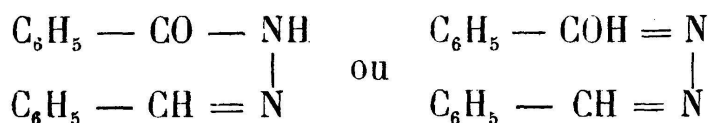
La β -benzylhydroxylamine fournit également du

peroxyde d'hydrogène, mais point de dérivés nitrosés ou azoxiques. A leur place on trouve une série d'autres produits, aldéhyde benzoïque, benzaldoxime, N-benzylisobenzaldoxime, etc., ainsi que deux substances de formule $C_{14}H_{12}N_2O$.

L'une de ces substances, qui est insoluble dans les alcalis, constitue peut-être l'*anhydride de la benzaldoxime*



L'autre, qui est soluble dans les alcalis, fournit par hydrolyse des quantités équimoléculaires d'aldéhyde benzoïque, d'acide benzoïque et d'hydrazine. On peut donc le considérer comme la *benzylidène-benzoylhydrazine*



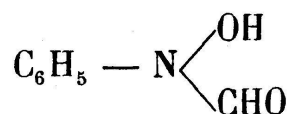
Elle est isomérique avec le composé qui a été préparé dans le laboratoire de M. Curtius par condensation de la benzoylhydrazine avec l'aldéhyde benzoïque. La nature de cette isomérisie reste à déterminer.

M. E. BAMBERGER. *Transformations du nitrosobenzène.*

1° Une solution de potasse dans l'alcool méthylique convertit le nitrosobenzène en azoxybenzène; il se forme en outre de petites quantités de nitrobenzène et d'aniline.

2° La potasse dissoute dans l'alcool éthylique donne aussi de l'azoxybenzène comme produit principal, et

de plus un peu d'aniline et de *formylphénylhydroxylamine*



composé que l'on peut aussi obtenir par l'action de l'aldéhyde formique sur le nitrosobenzène. La formation de ce dernier produit montre que le nitrosobenzène fonctionne ici comme un agent oxydant, puisqu'il transforme l'alcool éthylique en aldéhyde formique.

3° Chauffé à 400° avec de la soude aqueuse, le nitrosobenzène fournit essentiellement de l'azoxybenzène et du nitrobenzène. A côté de ces corps il se forme aussi de petites quantités d'aniline, de *p*-aminophénol et des quatre substances suivantes douées de propriétés acides :

- a) *o*-oxyazobenzène, point de fusion 82,5-83°
- b) *o*-oxyazoxybenzène » 75,5-76,5°
- c) *p*-oxyazoxybenzène » 156-157°
- d) des cristaux jaunes, peut-être isomères de *b*, fusibles à 109-110°.

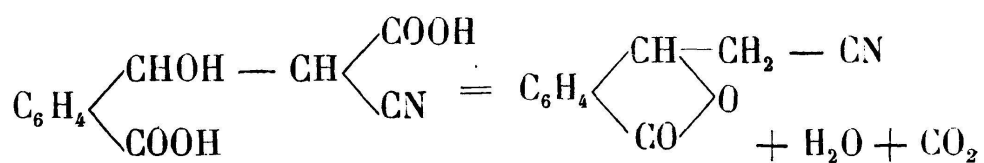
La constitution des corps *a*, *b* et *c* a été établie par leur réduction, celle du corps *a* aussi par synthèse.

4° L'action de la lumière sur le nitrosobenzène donne également les corps *a* et *b*, un peu de nitrobenzène et d'aniline, et, comme produit principal, de l'azoxybenzène.

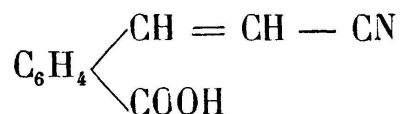
M. le prof. A. BISTRZYCKI (Fribourg). *Nouvelles condensations des acides o-aldéhydiques*. — MM. Wedel, Wrotnowski et Stelling ont étudié, sous la direction de M. Bistrzycki, l'action des acides *o*-aldéhydiques sur

quelques composés renfermant un méthylène acide. Ils ont trouvé que ces acides réagissent d'abord normalement par leur groupe aldéhydique, mais que les premiers produits de condensation se convertissent ensuite facilement en d'autres composés renfermant le noyau de la phtalide.

Ainsi les acides phtalaldéhydique et cyanacétique donnent, en présence de soude concentrée, l'acide α -cyanophényllactique *o*-carboxylé, lequel, chauffé au-dessus de son point de fusion, se transforme en *phtalidylacétonitrile* :

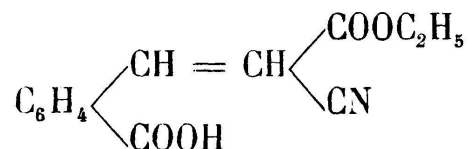


Le carbonate de soude en solution concentrée convertit ce dernier composé dans le corps



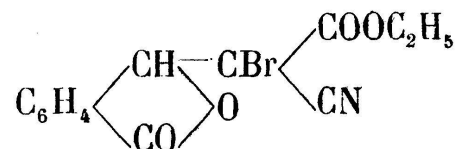
Celui-ci fournit l'acide correspondant par ébullition avec la potasse et régénère le phtalidylacétonitrile par l'action de la chaleur seule. MM. Gabriel et Michael ont déjà observé des transpositions semblables.

En condensant, au moyen de l'éthylate de sodium en solution alcoolique, l'acide phtalaldéhydique avec l'éther cyanacétique, on obtient facilement l'éther non saturé



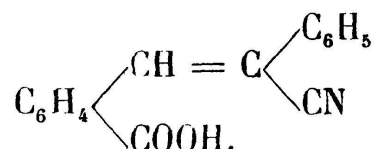
Celui-ci absorbe lentement le brome en solution

chloroformique en donnant une lactone monobromée possédant très probablement la formule

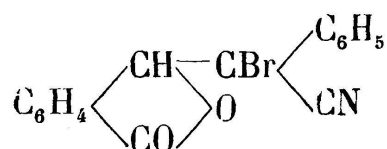


L'acide opianique se comporte d'une manière analogue avec l'éther cyanacétique.

Le cyanure de benzyle se condense aussi en présence d'éthylate de sodium avec les acides *o*-aldéhydriques. Il se forme des acides-nitriles non saturés, par exemple, avec l'acide phtalaldéhydrique, l'acide β -cyanostilbène-*o*-carbonique,



Celui-ci ne fixe pas de brome dans les conditions habituelles, mais si l'on fait agir l'eau de brome sur son sel de soude, on obtient une lactone monobromée



dans laquelle le brome est très mobile. Chauffée au-dessus de son point de fusion elle se transforme en une lactone isomérique.

La condensation du cyanure de benzyle avec l'acide opianique a été étudiée plus spécialement par M. Stelling, qui a observé dans cette réaction la formation de produits stéréoisomériques. L'acide α , que l'on obtient directement, peut être transformé en un acide β qui se distingue par le peu de solubilité de son sel de potasse et surtout par le fait qu'il donne avec l'eau de brome une lactone dibromée, ce que son isomère ne fait pas. Les deux acides fournissent par ébullition avec l'anhy-

dride acétique des lactones de même composition qu'eux-mêmes. On a aussi pu isoler, dans cette réaction, un troisième acide qui, à première vue, paraît être aussi un isomère stéréochimique, et qui doit sa formation à une transposition encore inexplicquée.

M. le D^r SCHUMACHER-KOPP (Lucerne). *Cas d'empoisonnement par la viande*. — Un boucher de Lucerne avait confectionné des saucisses avec la viande d'un veau de 8 jours. Sa famille ayant goûté à cette viande encore crue, deux fils de 17 et 18 ans moururent au bout de 10 heures. Vingt-quatre heures après, un troisième fils, une fille et la mère succombaient à leur tour. L'analyse toxicologique démontra l'absence de tout poison ajouté à la viande dans un but criminel, mais y décela la présence d'une ptomaïne soluble. Des expériences sur les animaux fournirent la preuve que cette ptomaïne devait bien être regardée comme la substance qui avait causé l'empoisonnement.

Dans une seconde communication, M. Schumacher, se basant sur des dosages faits quotidiennement pendant 3 mois, montre que la teneur en chlore des eaux de source de la haute montagne subit des variations considérables dans des intervalles de temps très courts, ce qu'il attribue à la décomposition des roches.

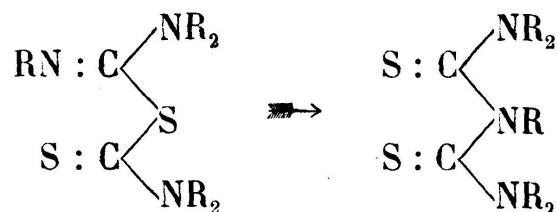
M. Schumacher fait ensuite circuler un échantillon de graphite des mines de Tinconderego (New Jersey) renfermant 99,9 % de carbone, ainsi que des tables de gélatine préparées dans l'Annam avec les nids d'hirondelles comestibles.

M. le prof. E. NÖLTING (Mulhouse). 1° *Dérivés nitro-sulfonés de la benzalphénylhydrazone*. — 2° *Dérivés*

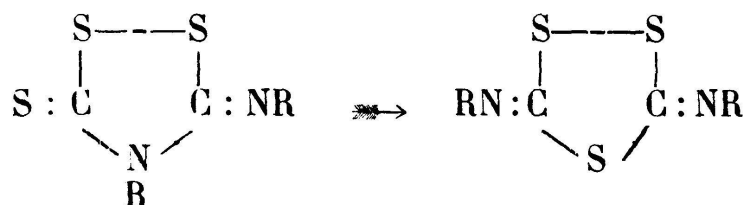
aminés et hydroxylés de la dibenzalazine. — 3° Dérivés aminés et hydroxylés du benzalindoxyle.

Le compte rendu de ces communications ne nous est pas parvenu.

M. le prof. O. BILLETER (Neuchâtel). *Sur les dithiobiurets pentasubstitués.* — Il y a quelque temps l'auteur a fait connaître, en collaboration avec MM. de Pury et H. Rivier, la formation de dithiobiurets pentasubstitués par transposition intramoléculaire de leurs isomères les pseudodithiobiurets sous l'influence de la chaleur :



Peu après, M. Freund avait observé une transformation analogue, qu'il formula comme suit :



mais il constata, en outre, que pour le dérivé méthylé ($\text{R} = \text{CH}_3$) la transposition a lieu en sens inverse lorsqu'on le soumet à l'action des acides.

Il en est de même pour les dithiobiurets. Un courant d'acide chlorhydrique, dirigé dans la solution chloroformique du diéthyltriphényldithiobiuret, y détermine un précipité du chlorhydrate de son isomère le pseudodithiobiuret. La chaleur retransforme, cela va sans dire, ce dernier corps dans le composé de constitution normale.