

Le chloral camphré; par M. D. E. TSAKALOTOS.

Sous le nom de chloral camphré (*chloralum camphoratum*) on prépare en pharmacie, comme liniment, un mélange (à poids égaux) de camphre et de chloral hydraté, qui forme un liquide très visqueux.

Pour élucider la question de savoir si le chloral camphré est un simple mélange de chloral hydraté et de camphre ou une combinaison moléculaire entre ces deux corps, nous avons utilisé la méthode thermique.

Il est à remarquer que le camphre jouit de la propriété de former avec certains composés organiques des combinaisons moléculaires. Mais un certain nombre de ces combinaisons — entre elles le chloral camphré — ont été décrites par des auteurs qui n'ont pas toujours apporté de preuves suffisantes pour établir leur existence (1). En utilisant l'analyse thermique, Jouniaux (2) a démontré la non-existence d'une combinaison moléculaire de camphre et de naphthaline décrite par J. Girard (3). D'autre part, deux de ces combinaisons moléculaires du camphre, avec la résorcine et le phénol ont été démontrées par l'étude systématique de courbes de fusibilité par Caille (4) et par Wood et Scott (5).

Le camphre utilisé a été purifié par cristallisation dans l'essence de pétrole. Son point de fusion était à 176°.

Le chloral hydraté a été aussi purifié par cristallisation. Il fondait de 51°,6 à 51°,7. Comme nous l'avons déjà remarqué (6), sur le point de fusion du chloral hydraté règne un assez grand désaccord : dans le *Belstein* il est indiqué à 57°; d'après la pharmacopée française il fond à 47° (7); d'après la pharmacopée britannique, *Begins to*

(1) Cf. JOUNIAUX, *Bull. Soc. Chim.*, [4], II, p. 727, 1912.

(2) *Bull. Soc. Chim.*, [4], II, p. 129, 1912.

(3) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [5], XXIV, p. 105, 1891.

(4) *C. R.*, CXLVIII, p. 1458, 1909.

(5) *Chem. Soc.*, XXVII, p. 1573, 1910.

(6) TSAKALOTOS, *Bull. Soc. Chim.*, [4], XIII, p. 281 (1913).

(7) Il s'agit ici du Codex de 1884 (Réd.).

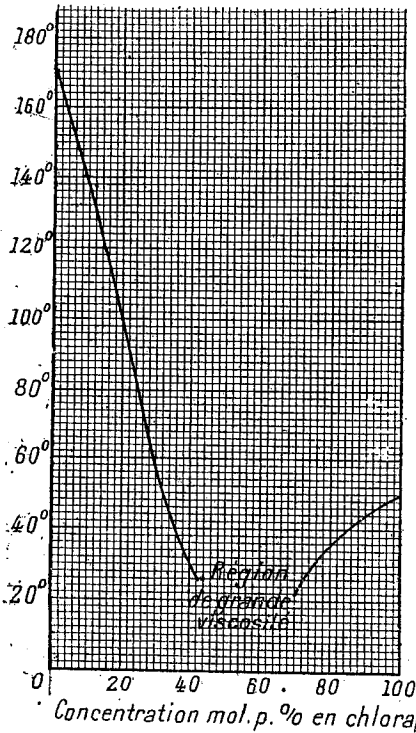
solidify at a temperature of about 120 F (48°,8 C) et, d'après

la pharmacopée allemande, il fond à 50°.

Une série de mesures faites sur des échantillons de différentes provenances nous a toujours donné 51°,6 à 51°,7.

La méthode employée dans nos expériences était la suivante : des poids connus de chloral hydraté et de camphre ont été portés à une température suffisante pour que la masse soit entièrement à l'état liquide.

A l'aide d'un agitateur on obtient un mélange homogène dans toutes ses parties. On laisse refroidir en agitant ; le thermomètre monte subitement quand la congélation commence. La plus haute température lue est notée.



momètre monte subitement quand la congélation commence. La plus haute température lue est notée.

COMPOSITION MOLÉCULAIRE P. 100 DU MÉLANGE

En camphre	En chloral hydraté	Points de solidification
0	100	51°,6
18,05	81,95	38°,4
30,50	69,50	22°,0
39,65	60,35	
41,79	58,21	
50,00	50,90	
53,50	46,50	
57,59	42,41	28°,1
64,38	35,62	43°,2
73,16	26,85	68°,7
100	0	176°,0

région de grande viscosité

D'après ces mesures, on observe, que si au chloral hydraté pur, fondant à $51^{\circ},6$, on ajoute des quantités progressivement croissantes de camphre, les points de solidification baissent constamment et leur détermination devient de plus en plus difficile, à cause de la grande surfusion, qui se présente. Il s'ensuit une région, comprise environ entre l'abscisse correspondant à la composition du mélange : camphre 30,50, chloral hydraté 69,50 molécules et l'abscisse correspondant à la composition du mélange : camphre 57,59, chloral hydraté 42,41 molécules, dans laquelle les mesures sont impossibles, dans cette région les mélanges fondus sont si visqueux, que la cristallisation en est impossible (solidification vitreuse).

Des régions de grande viscosité, qui rendent la cristallisation impossible ou très difficile ont été remarquées dans plusieurs systèmes binaires (1). L'étude de ces systèmes nous a conduit aux conclusions suivantes : toutes les fois que les composants du système binaire se solidifient séparément en cristallisant, et que leur mélange donne lieu au phénomène de solidification vitreuse, ce fait peut être considéré comme révélant l'existence d'une ou plusieurs combinaisons entre les composants.

En effet, on conçoit aisément que la viscosité de toute combinaison de ce genre est toujours supérieure aux viscosités des constituants; cette différence sera d'autant plus grande que la température sera plus basse et, pour une valeur limitée donnée, on verra se produire le retard d'élasticité qui rend toute cristallisation impossible.

Après cette région de grande viscosité, les points de solidification remontent progressivement jusqu'au point de solidification du camphre pur à 176° .

Malgré que l'allure de la courbe de solidification du système binaire ; camphre + chloral hydraté, ne présente pas un point maximum ou un point de transition, d'après

(1) Cf. TSAKALOTOS ET GUYE, *Journal de Chimie physique*, VIII, p. 353 (1910); BAUME ET PAMFII., C. R., CLII, p. 1095 1811.

lequel on pourrait conclure à la formation d'une combinaison moléculaire entre les constituants de ce système, la région de grande viscosité, que nous avons remarquée, rend probable l'existence de cette combinaison.

MÉDICAMENTS NOUVEAUX

Des médicaments chimiques nouveaux proposés comme succédanés des préparations de valériane; d'après M. le magister THOMSON, de Pétrograd (1).

On sait que l'action thérapeutique de la racine de valériane est due à la présence dans cette drogue d'une essence volatile, dont la composition varie d'un échantillon à l'autre. La partie prédominante de cette essence est bien l'éther isovalérianique du bornéol. Mais, à côté de ce dernier, on rencontre d'autres combinaisons, telles que le formiate, l'acétate, le butyrate de bornéol, de même que divers autres dérivés terpéniques. Chacun de ces composés se comportant différemment vis-à-vis des agents physiques et chimiques, il est clair que les préparations galéniques de la racine de valériane gagneraient à être identiquement exécutées dans tous les pays adhérant au Congrès de Bruxelles.

Cependant, il n'en est point ainsi dans la pratique. On a, en effet, souvent affaire à des préparations galéniques de valériane qui présentent peu de ressemblance entre elles. Dans tel endroit, par exemple, on prépare l'extrait de valériane en se servant de l'alcool comme véhicule; ailleurs, c'est de l'éther, du chloroforme ou d'un autre dissolvant. C'est là une des causes principales de la variabilité de la composition de ce médicament, ainsi que du discredit dans lequel certains auteurs s'efforcent de le jeter.

Il est vrai que la conservation de ce médicament n'est pas très aisée. Avec le temps, la solution des substances actives de la valériane peut subir de profondes modifica-

(1) *Pharmazevtizesky Journal*, année 1915; n° 28, p. 273.