

TRAVAUX ORIGINAUX

Chlorhydrate et bromhydrate de pinène dextrogyres ; camphène dextrogyre (austracamphène) ; par MM. D.-E. TSAKALOTOS et B. PAPACONSTANTINOÛ (1).

Le chlorhydrate de pinène, connu aussi sous le nom de camphre artificiel, est mentionné dans les recherches classiques de Wallach sur les terpènes et les camphres, comme possédant de propriétés optiques anormales.

Les propriétés optiques du chlorhydrate de pinène, dit Wallach (2), présentent une particularité : tandis que, de l'essence de térébenthine lévogyre, on obtient du chlorhydrate de pinène lévogyre, de l'essence de térébenthine dextrogyre on obtient un chlorhydrate *inactif*. Le bromhydrate de pinène présente les mêmes anomalies optiques. »

Il se présente donc un cas particulier, où deux produits obtenus d'un corps lévogyre sont aussi lévogyres, tandis que les mêmes, obtenus du même corps dextrogyre sous les mêmes conditions, sont inactifs.

L'essence de térébenthine de Grèce (Attique) est presque constituée par le pinène dextrogyre (3). On peut obtenir par distillation fractionnée (155-6°) le d-pinène presque pur. Nous avons donc voulu essayer, si, de ce pinène dextrogyre on ne pourrait pas obtenir du chlorhydrate et bromhydrate dextrogyres au lieu des produits inactifs préparés par Wallach. Les résultats de nos expériences sont ci-dessous mentionnés.

(1) Ces recherches ont été faites au Laboratoire de Chimie de l'Université d'Athènes.

(2) WALLACH, *Terpene und Campher*, Leipzig, 1914, p. 237.

(3) TSAKALOTOS, *Journ. de Pharm.* [7], XI, p. 70, 1915.

Journ. de Pharm. et de Chim., 7^e SÉRIE, t. XIV, (16 août 1916.)

Essences utilisées. — Dans nos expériences nous avons utilisé trois échantillons d'essence de térébentine de trogyres (1), dont nous avons extrait la fraction distillant entre 155°-156° (sous 760 millimètres). Ces échantillons sont :

	$[\alpha]_D$	d_{25}^{25}	n_D^{25}
Essence 1915.....	+ 46°,5	0,8579	1,4638
Pinène 1915.....	+ 47,7	0,8548	1,4633
Essence 1916 A.....	+ 44,8	0,8578	"
Pinène 1916 A.....	+ 47,3	0,8547	"
Essence 1916 B.....	+ 42,9	0,8582	"
Pinène 1916 B.....	+ 45,1	0,8549	"

I. — *d*-CHLORHYDRATE DE PINÈNE. — On obtient très facilement le chlorhydrate de pinène par l'action de l'acide chlorhydrique gazeux, sur le pinène sec, refroidi par la glace. Le produit ainsi obtenu est ensuite cristallisé plusieurs fois dans l'alcool éthylique absolu. On purifie aussi très facilement le chlorhydrate de pinène en le dissolvant dans l'alcool et le faisant ensuite précipiter par l'éther. Nous avons fait trois préparations de chlorhydrate de pinène. Les deux premières (préparations I et II) ont été faites avec du pinène 1915, la troisième (préparation III) avec du pinène 1916 B. Le pouvoir rotatoire, α^p est mesuré dans un tube de 20^{cm} avec des solutions à 8 p. 100 de chlorhydrate de pinène dans l'alcool absolu et dans l'acétone; de cette valeur on calculait le pouvoir rotatoire spécifique : $[\alpha]_D = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p}$.

Dans le tableau suivant sont indiqués les résultats de ces mesures. La première colonne contient le numéro de l'échantillon, la deuxième celui de la préparation, la troisième la méthode de purification, la quatrième le solvant dans lequel le pouvoir rotatoire a été mesuré, la cinquième le pouvoir rotatoire spécifique et la sixième la température à laquelle cette mesure a été faite.

(1) Ces échantillons d'essence de térébentine provenaient de la fabrication de MM. Papadémitrakopoulo frères, d'Athènes.

Préparation	PURIFICATION	Solvant	$[\alpha]_D$	température
I	3 fois cristallisé dans l'alcool....	alcool	+ 33°,37	17°
I	précipité par l'eau et cristallisé dans l'alcool.....	—	+ 33,12	17°
I	4 fois cristallisé dans l'alcool	—	+ 33,43	14°,5
II	—	acétone	+ 32,92	15°
II	—	alcool	+ 33,25	15°
III	—	acétone	+ 33,06	14°
III	—	alcool	+ 33,18	17°
III	—	—	+ 33,18	17°
III	2 et ensuite précipité par l'eau..	—	+ 33,18	17°
Moyenne.....			$[\alpha]_D = 33°,19$	

De ces mesures on voit que, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le d-pinène extrait de l'essence de térébenthine de Grèce on obtient du chlorhydrate de pinène fortement dextrogyre, dont le pouvoir rotatoire spécifique est en moyenne de + 33°, 19.

Il est à remarquer la concordance qui existe entre les résultats obtenus avec de différents échantillons.

Pour le chlorhydrate de pinène lévogyre, les valeurs obtenues sont : $[\alpha]_D = - 30°,69$ (Pesci) (1); $- 26°,3$ (Walch) (2); $- 18°,3$ (Long) (3).

Constantes du d-chlorhydrate de pinène. — Ces mesures ont été faites sur l'échantillon 8.

Analyse.

0^{gr},2002 de substance ont donné 0^{gr},1680 de AgCl
Cl trouvé 20,71 p. 100. Cl calculé 20,58 p. 100.

Poids moléculaire. — Par cryoscopie dans le benzène :

Benzène	d-pinène HCl	Δ	Poids moléculaire
12 ^{gr} ,18	0 ^{gr} ,1289	0°,315	171
»	0 ^{gr} ,2569	0°,625	172,1
Poids moléculaire théorique.....			172,5

Gas. chim. XVIII, p. 223.

Liebigs Annal, CCLII, p. 156.

Am. Soc., XXI, p. 637.

Point d'ébullition : 207° sous 750 millimètres.

Point de fusion : 127°, 1. D'après Wallach (1), le point de fusion du chlorhydrate de pinène est difficile à bien déterminer. En utilisant la méthode du tube capillaire nous avons aussi remarqué que la détermination n'est pas complètement rigoureuse, tandis qu'avec l'appareil de Raoult on obtient très facilement le point de fusion du *d*-chlorhydrate de pinène.

II. — *d*-BROMHYDRATE DE PINÈNE. — Le bromhydrate de pinène était préparé par l'action de l'acide bromhydrique gazeux sur le *d*-pinène (1916 A) refroidi par la glace. L'acide bromhydrique était préparé par l'action de l'acide sulfurique (3 : 1) sur le bromure de potassium, et ensuite, pour enlever les traces de brome, on le faisait passer par un tube de 25^{cm} de longueur rempli de phosphore rouge. Le produit obtenu était purifié par cristallisation dans l'alcool ; mais cette cristallisation enlève très difficilement les dernières traces d'impuretés. La cristallisation dans l'acétone a donné une légère coloration du produit. Les mesures du pouvoir rotatoire ont été faites sur des solutions contenant 8 p. 100 de bromhydrate de pinène.

Ech.	Purification	Solvant	$[\alpha]_D$	temp.
1	4 fois cristallisé dans l'alcool.....	alcool	+ 33°,43	21°
2	6 — — — — —	—	+ 33,21	23°
3	4 — — — — — et ensuite dans l'acétone.....	—	+ 32,19	25°

Une valeur constante du pouvoir rotatoire sur différents échantillons est obtenue en purifiant le produit par dissolution dans l'alcool suivie de précipitation par l'eau.

Ech.	Purification	Solvant	$[\alpha]_D$	temp.
4	4 fois cristallisé dans l'alcool et précipité par l'eau.....	alcool	+ 31°,31	21°
5	6 fois cristallisé dans l'alcool et précipité par l'eau.....	—	+ 31,31	21°
6	les échantillons 4 et 5 recristallisés dans l'alcool.....	—	+ 31,31	21°

(1) WALLACH, *Terpene und Campher*, p. 257.

Pour le bromhydrate de pinène lévogyre, les valeurs : $[\alpha]_D = -27^{\circ},80$ et $-24^{\circ},6$ sont indiquées par Pesci (1) par Wallach (2).

Constantes du *d*-bromhydrate de pinène. — Ces mesures ont été faites sur l'échantillon 6.

Analyse.

0^{gr},4069 de substance ont donné 0^{gr},3525 de AgBr.
Br trouvé 36,87 p. 100. Br. calculé 36,84.

Poids moléculaires. — Par cryoscopie dans le benzène :

Benzène	<i>d</i> -pinène HBr	Δ	Poids moléculaire
11 ^{gr} ,03	0 ^{gr} ,1053	0 ^o ,227	<u>214,4</u>
	Poids moléculaire théorique.....		217

Point d'ébullition et point de fusion. — Le *d*-bromhydrate de pinène se décompose par ébullition. Le point de fusion est à 80.

III. — *d*-CAMPHÈNE (AUSTRA-CAMPHÈNE). — Le *d*-camphène pur n'a pas été encore préparé. Berthelot indique la préparation de *d*-camphène (provenant d'une essence de térébenthine américaine) dont le pouvoir rotatoire spécifique était : $[\alpha]_D = +22^{\circ}$; mais comme le pouvoir rotatoire spécifique du camphène lévogyre (terecamphène), surpasse 80° , le produit serait probablement un mélange de *d*-camphène et de *l*-camphène.

Nous avons utilisé, pour préparer le camphène, du chlorhydrate de pinène dextrogyre provenant des échantillons 7, 8 et 9, dont le pouvoir spécifique est $[\alpha] = +33^{\circ},18$.

La méthode de préparation était celle indiquée par Buchler (3) en faisant agir sur le *d*-chlorhydrate de pinène du phénate de potasse. On a recueilli le produit de la réaction distillant entre 145° - 170° , qui, lavé à la soude caustique, a été redistillé. Presque tout le produit

(1) *Loc. cit.*

(2) *Liobigs Annalen*, CCLII, p.156.

(3) *Bull. Soc. chim.*, XV, p. 371.

distille à 157°,6 sous 745 millimètres en se solidifiant en une masse transparente.

Le pouvoir rotatoire spécifique, mesuré dans une solution de 10 p. 100 dans l'alcool et le benzène et dans une solution de 20 p. 100 dans l'acétone, a été :

Solvant	$[\alpha]_D$	température
Alcool.....	+ 83°,50	25°
Benzène.....	+ 84°,05	28°
Acétone.....	+ 83°,80	27°

Pour le *l*-camphène, les valeurs obtenues sont $[\alpha]_D = 80°,37$ par Bouchardat et Lafont (1), $[\alpha]_D = -84°,9$ par Wallach (2).

Constantes du *d*-camphène. — Le poids moléculaire a été déterminé par cryoscopie dans le benzène :

Benzène	<i>d</i> -camphène	Δ	Poids moléculaire
12 ^r ,14	0 ^r ,0995	0°,300	139,3
»	0 ^r ,1568	0°,479	137,5
Poids moléculaire théorique.....			136,1

Le point de fusion déterminé dans l'appareil de Raoult était à 42°, 7, le point d'ébullition (sous 745 millimètres) à 157°,6.

RÉSUMÉ. — Dans les recherches ci-dessus mentionnées ont été préparés, pour la première fois, *les corps dextrogynes* suivants :

	$[\alpha]_D$
<i>d</i> -chlorhydrate de pinène.....	+ 33°,19
<i>d</i> -bromhydrate —	+ 31°,31
<i>d</i> -camphène.....	+ 84°,05

et leurs principales constantes ont été déterminées.

Il a été ainsi démontré que l'anomalie optique remarquée par Wallach sur les dérivés du pinène dextrogyre n'existe pas pour les dérivés préparés avec du pinène dextrogyre extrait de l'essence de térébentine de Grèce (Attique).

(1) Bull., Soc. chim. XLVII, p. 489.

(2) Terpene und Campher, p. 562 (camphène extrait des aiguilles des sapins de Sibérie et de l'essence de citronnelle).

M. le Dr Dontas a bien voulu se charger de l'étude de l'action physiologique de ces corps dissous dans l'huile d'olive.

Une urine lévulosurique et fortement albumineuse; par MM. A. MALLAT et F. GÉRAUD, chimiste principal au laboratoire municipal de Clermont-Ferrand.

Nous avons eu l'occasion d'analyser, ces temps passés, au laboratoire municipal de Clermont-Ferrand, l'urine d'un soldat de l'armée territoriale, revenant du front, en traitement dans les salles militaires de l'Hôtel-Dieu de cette ville.

Nous croyons qu'il est assez exceptionnel de rencontrer, dans la même urine, du lévulose et une quantité d'albumine telle que celle qui nous a été donnée de doser, le 2 juillet 1916, pour qu'il nous paraisse intéressant de publier le résultat de nos recherches à ce propos et les observations qu'il nous a été donné de faire au cours de ces recherches.

Voici, en premier lieu, le texte de la feuille d'analyse que nous l'avons établi pour le conserver dans les archives du laboratoire :

Volume de l'urine émise en 24 heures....	500 ^{cc}
Densité à + 15°.....	1027
Réaction au tournesol.....	Acide
Aspect.....	Trouble avec léger dépôt
Couleur.....	Rouge brun
Odeur.....	Sui generis
Consistance.....	Filante

DOSAGES PAR LITRE

Lévulose.....	5 ^{gr} 10
Albumine.....	56,70
Chlorures (en NaCl).....	3,30
Urée.....	6,30

SOIT PAR 24 HEURES

Lévulose.....	2 ^{gr} 55
Albumine.....	28,35
Chlorures (en NaCl).....	1,65
Urée.....	3,15