

*Sur la transformation du d-camphène en acétate d'isobornyl*  
par MM. D.-E. TSAKALOTOS et B. PAPAConstantinou.

Comme il a été décrit dans une note précédente (1) nous avons préparé, pour la première fois, du camphène dextrogyre en partant du pinène dextrogyre, extrait de l'essence de térébenthine du pin d'Alep.

Le camphène, par l'action de l'acide acétique anhydre, en présence de petites quantités d'acide sulfurique ou de chlorure de zinc se transforme facilement en acétate d'isobornyl (2).

En partant du camphène dextrogyre, nous avons obtenu, par cette méthode (en présence d'une petite quantité d'acide sulfurique concentré mélangé avec poids égal d'eau), de l'acétate d'isobornyl, liquide complètement incolore, qui, sous 12<sup>mm</sup>, a distillé entre 97 et 105°, dont l'angle de rotation était  $\alpha_D = -3^{\circ},89$ , le poids spécifique à 15° = 0,991 et, en conséquence, la rotation spécifique  $[\alpha]_D = -3^{\circ},93$ .

Cette transformation du *camphène dextrogyre en acétate d'isobornyl lévogyre* a été étudiée plus complètement par nous en suivant la réaction au *polarimètre* en fonction du temps.

*Expérience I.* — Le tube polarimétrique de 10<sup>cm</sup> était rempli avec le mélange :

<i>d</i> -camphène.....	105 <sup>gr</sup>
Acide acétique anhydre.....	25 <sup>gr</sup>
Acide sulfurique concentré, dilué dans le même volume d'eau.....	III gouttes

Temps en minutes	$\alpha_D$	Temps en minutes	$\alpha_D$
3	+ 21°,13	197	+ 14°,15
4,5	+ 21°,06	302	+ 11°,66
6	+ 20°,80	902	+ 2°,93
7	+ 20°,68	1022	+ 1°,85
9,5	+ 20°,55	1142	+ 0°,86
12	+ 20°,44	1202	+ 0°,42
14,5	+ 20°,33	1232	+ 0°,20
17	+ 20°,18	1247	+ 0°,07
22	+ 19°,86	1257	± 0°,00

(1) *Journ. de Pharm. et de Chim.*, XIV, p. 77, 1916.

(2) BERTRAM, Walbaum, *Z. pr. Chem.*, XLIX, p. 15.

Temps en minutes	$\alpha_D$	Temps en minutes	$\alpha_D$
27	+ 19°,62	1262	— 0°,04
32	+ 19°,46	1352	— 0°,70
42	+ 19°,00	1472	— 1°,30
47	+ 18°,83	2387	— 3°,87
57	+ 18°,39	2852	— 4°,68
72	+ 17°,81	3842	— 5°,54
82	+ 17°,36	6772	— 5°,88
107	+ 16°,38	7200	— 5°,88
122	+ 15°,88	7650	— 5°,88
137	+ 15°,33	(Température.....	21°-24°)

*Expérience II.* — Le tube polarimétrique de 10<sup>cm</sup> était rempli avec le mélange :

<i>d</i> -camphène.....	10 <sup>gr</sup>
Acide acétique anhydre.....	15 <sup>gr</sup>
Chlorure de zinc.....	0 <sup>gr</sup> ,2

Temps en minutes	$\alpha_D$	Temps en minutes	$\alpha_D$
30	+ 30°,21	480	+ 29°,87
112	+ 30°,15	1420	+ 29°,57
147	+ 30°,02	1865	+ 29°,42
405	+ 29°,93	(Température.....	21°-22°)

Les mesures ne furent pas poursuivies, car la réaction avec la quantité de 0<sup>gr</sup>,2 de chlorure de zinc est très lente à la température ordinaire.

*Expérience III.* — Le tube polarimétrique de 10<sup>cm</sup> était rempli avec le mélange :

<i>d</i> -camphène.....	5 <sup>gr</sup>
Acide acétique anhydre.....	26 <sup>gr</sup>
Chlorure de zinc.....	2 <sup>gr</sup>

Temps en minutes	$\alpha_D$	Temps en minutes	$\alpha_D$
6	+ 7°,94	311	+ 0°,70
14	+ 7°,58	356	+ 0°,34
21	+ 7°,23	386	+ 0°,08
31	+ 7°,00	401	± 0°,00
41	+ 6°,36	476	— 0°,18
56	+ 5°,77	521	— 0°,38
71	+ 5°,23	1436	— 0°,56
81	+ 4°,77	1841	— 1°,23
101	+ 4°,30	2906	— 1°,29
116	+ 3°,89	3356	— 1°,93
146	+ 3°,13	4136	— 1°,97
176	+ 2°,56	Température.....	21°-23°,5)

*Expérience IV.* — Le tube polarimétrique de 10<sup>cm</sup> était rempli avec le mélange :

<i>d</i> -camphène.....	5gr
Acide acétique anhydre.....	25gr
Chlorure de zinc.....	2gr

Temps en minutes	$\alpha_D$	Temps en minutes	$\alpha_D$
7	+ 11°,95	450	+ 1°,78
12	+ 11°,63	700	+ 0°,05
17	+ 11°,27	710	± 0°,00
22	+ 10°,99	1490	— 1°,50
28	+ 10°,70	1875	— 1°,68
34	+ 10°,46	2850	— 2°,35
40	+ 10°,22	5745	— 2°,49
66	+ 9°,19	7185	— 2°,58
100	+ 8°,00	10000	— 2°,62
150	+ 6°,70		— 2°,62
330	+ 3°,20	Température.....	18°-20°,5

*Expérience V.* — Le tube était rempli par une solution de camphène dans l'acide acétique anhydre. Il n'a pas été remarqué de changement du pouvoir rotatoire même après deux jours.

De ces déterminations on voit que, sous l'action de l'acide acétique, en présence de l'acide sulfurique ou de chlorure de zinc, le *camphène dextrogyre* se transforme en *acétate d'isobornyl lévogyre*. En suivant cette réaction au polarimètre, on remarque la variation de l'angle de rotation de droite à gauche jusqu'à valeur constante. Sans la présence d'acide sulfurique ou de chlorure de zinc (ou d'autres substances analogues) la réaction pratiquement n'a pas lieu.

Par l'action de la potasse caustique sur l'acétate d'isobornyl lévogyre nous avons obtenu de l'isobornéol, qui, recristallisé, fondait à 214° et dont le pouvoir rotatoire (dans une solution alcoolique) était égale à 0°. L'acétate d'isobornyl lévogyre se transforme, en conséquence, en isobornéol inactif. Par oxydation (par l'acide nitrique) l'isobornéol a été transformé en camphre inactif.

Le camphre inactif, ainsi obtenu en partant du *d*-pinène extrait de l'essence de térébenthine du Pin d'Alep, après purification à la vapeur d'eau, fondait à 172°. Son action

physiologique, étudiée en collaboration avec M. le Prof. DONTAS, sur la grenouille a été trouvé complètement la même, que celle du camphre naturel (*d*-camphre) (1).

---

## REVUE DES JOURNAUX

---

### Pharmacie.

Note sur l'essai de l'aspirine, par M. CARLOS A. GRAU (2). — L'essai d'un échantillon d'aspirine a été pour l'auteur, chef de laboratoire à l'Université de la Plata, l'occasion de vérifier les méthodes préconisées pour l'analyse de ce produit.

*Données physiques.* — Il a d'abord été constaté que, à pureté égale, les échantillons d'aspirine peuvent présenter des aspects assez différents. L'auteur a vérifié quelques indices de solubilité dans les liquides usuels, alcool, éther, chloroforme, dont il faut respectivement 4,5 — 10 et 26 parties, pour dissoudre 1 p. d'aspirine. La solubilité dans l'eau est très faible (0,20 p. 100 à 15° et à peu près 1 p. 100 à 37°).

L'auteur s'étend longuement sur les divergences constatées au sujet du point de fusion. La maison Bayer et J. Gadamer (3), indiquent 137°; le Codex français donne 135°; M. Maurice François 132°. L'auteur est en accord sur ce point avec ce dernier expérimentateur, puisqu'il a trouvé 131 et 132°.

Le point de fusion a été déterminé suivant les indications données par S. Lindenbaum, en utilisant un bain sulfurique dont la température homogénéisée par un agitateur est enregistrée par deux thermomètres, dont l'un

---

(1) Cf. DONTAS et TSAKALOTOS, *Journ. de Pharm. et de Chim.*, [7], XV, p. 19, 1917. — *Annales de l'Université d'Athènes*, 1917.

(2) *Revista del Centro estudiantes de química y farmacia* (La Plata), sept. 1917, p. 207.

(3) *Gadamer Lehrbuch der chemischen Toxicologie*, Gottingen, 1909 p. 340.