

(XXI, XXIII, and XXIV) from dianisidine, sulfanilamide, homosulfanilamide, 2-aminopyridine, and 5-nitro-2-aminopyridine with potassium ferricyanide was unsuccessful, but not for (XXII) and (XXV).

The chemical structure of these cyclization products was discussed on the basis of their ultraviolet spectral observation and electronic theory. Microbiological activity of these compounds will be reported elsewhere.

(Received September 29, 1958)

UDC 547.783-141 : 541.122

68. Takeo Ishiguro et Hiroyuki Mogi : Sur la pression de la vapeur d'eau de dissociation des hydrates du diphenylhydantoïate de calcium.

(Section de Pharmacie, Faculté de Médecine, Université de Kyoto*)

Les sels métalliques du diphenylhydantoïne forment généralement des hydrates. Tamayo, *et al.*¹⁾ ont écrit que le sel de nickel du diphenylhydantoïne forme un hexahydrate, et Hiyama, *et al.*²⁾ ont déduit que le sel de sodium du diphenylhydantoïne forme des mono-, tétra-, et hepta-hydrates. En outre Ishiguro, Kozatani, et Fujita³⁾ déterminèrent les températures de transition des hydrates : hydrate à 11 H₂O hydrate à 8 H₂O, hydrate à 8 H₂O hydrate à 7 H₂O, et hydrate à 7 H₂O hydrate à 4 H₂O avec la courbe de viscosité-température de la solution saturée et avec celle de solubilité du diphenylhydantoïate de sodium. Ils⁴⁾ déterminèrent aussi l'existence des hydrates à 1, 4, 7, 8, et 11 H₂O à la lumière du résultat de la mesure de la pression de la vapeur d'eau des hydrates du diphenylhydantoïate de sodium avec le tensimètre différentiel. Cependant sur l'hydrate du sel de calcium aucun compte rendu n'a encore été fait.

Nous avons remarqué que dans le diphenylhydantoïate de calcium (que nous appellerons en abrégé DHC) venant de se recristalliser en partant d'une solution aqueuse et contenant environ 25% d'eau, si on le laisse longtemps dans l'air atmosphérique, la proportion d'eau diminue vers 15% à 20%. De plus, quand on le laisse dans l'air atmosphérique, après avoir desséché à 100° pendant quelques heures sous la pression ordinaire, nous avons remarqué que le DHC absorbe de l'eau graduellement et qu'il finit par contenir de 15% à 20% d'eau.

Nous avons pensé que ce phénomène vient de la formation d'hydrates, et nous avons mesuré la pression de la vapeur d'eau du DHC pour différentes compositions d'eau à 25.0°. Nous avons établi un diagramme représentant la pression de la vapeur d'eau de dissociation-composition, et nous avons déterminé le nombre des mols de l'eau de cristallisation par rapport à un mol de DHC; ensuite nous avons mesuré la pression de la vapeur d'eau de dissociation sur chaque système des hydrates à des températures comprises entre 25.0° et 55.0°. Nous avons ainsi obtenu les courbes de la pression de la vapeur d'eau de dissociation et nous en avons dérivé les formules empiriques (Tableau I) avec lesquelles nous avons examiné la stabilité des hydrates.

* Yoshida-konoe-cho, Sakyo-ku, Kyoto (石黒武雄, 茂木宏之).

- 1) M. L. Tamayo, J. G. Marques : *Anales fis. y quim. (Madrid)*, **43**, 1011(1947) (C. A. **42**, 2893(1948)).
- 2) M. Hiyama, S. Kori, K. Shibata : *Yakuzai Buchokai Nempo*, **11**, 103(1952).
- 3) T. Ishiguro, J. Kozatani, T. Fujita : *Yakugaku Zasshi*, **77**, 775(1957).
- 4) T. Ishiguro, J. Kozatani, K. Shibata : *Ibid.*, **78**, 391(1958).

Les corps, les appareils et les procédés des expériences

Le DHC que nous avons utilisé dans cette recherche se présente sous forme de cristaux blancs capillaires préparés du diphenylhydantoïne et de l'hydroxyde de calcium, recristallisés à partir d'une solution aqueuse chauffée de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et desséchés avec du NaOH . Selon les degrés de sécheresse nous avons préparé des corps de teneur en eau variée. Quelques fois et au besoin nous les avons desséchés sous le vide. Nous avons utilisé le tensimètre différentiel de Bremer-Frowein comme appareil et P_2O_5 comme agent dessiccatif. On maintient perpendiculairement le tensimètre dans un thermostat (température ajustée avec une précision de $\pm 0.02^\circ$); on mesure par un cathétomètre (graduation, 0.05 mm.) les différences entre les deux colonnes de mercure dans un tube en U; nous consignons les résultats en mm. de mercure. Nous avons adopté les valeurs des mesures de la pression de la vapeur dans les conditions suivantes: l'appareil est maintenu à température constante pendant environ une semaine; nous relevons pression de la vapeur quand nous trouvons une valeur constante pendant plus de 24 hr. La détermination de l'eau dans les corps examinés a été faite selon la méthode de Karl-Fischer.

Résultats et Considérations

(a) **Détermination du nombre des mols de l'eau de cristallisation par rapport à un mol de DHC et températures de transition**—Les résultats de la mesure de la pression de la vapeur d'eau de dissociation sur les corps examinés (DHC) de teneur en eau variée à 25.0° apparaissent dans la Fig. 1. Nous pouvons déduire de la relation de la teneur en eau avec la pression de la vapeur d'eau de dissociation, l'existence de 7 sortes d'hydrates de DHC: hydrates à 1/2, 2, 4, 6, 8, 9, et 10 H_2O .

Ensuite nous avons mesuré la pression de la vapeur à des températures comprises entre 25.0° et 55.0° sur chaque système d'équilibre de chaque hydrate (I) à (VIII) (Tableau I) et nous avons montré les résultats dans la Fig. 2. Selon la Fig. 2, la relation entre $\log P$ et $1/T$ (P , la pression de la vapeur d'eau de dissociation des hydrates de DHC; T , température absolue) est approximativement linéaire; donc on peut considérer que la chaleur de dissociation à des températures comprises entre 25.0° et 55.0° est constante. En conséquence, nous avons dérivé les formules empiriques: $\log P = A - B/T$. Ensuite nous avons calculé la chaleur de dissociation (ΔH), le changement d'énergie libre standard (ΔF°), et le changement d'entropie standard (ΔS°), et nous les avons groupés ensemble dans le Tableau I suivant.

$$\Delta H = -4.576 \times \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \log \frac{P_1}{P_2}$$

$$\Delta F^\circ = -4.576 T \log P$$

$$\Delta S^\circ = (\Delta H - \Delta F^\circ) / T$$

TABLEAU I. Formules empiriques et quantités thermodynamiques

Systèmes d'équilibres	A	B	ΔF° (Kcal/mol)	ΔH° (Kcal/mol)	ΔS° (e. u)
(I) solution aqueuse saturée-hydrates-vapeur d'eau	9.036 ^{a)}	2284 ^{a)}	—	—	—
(II) hydrate à 10 H_2O -hydrate à 9 H_2O -vapeur d'eau	9.269 ^{a)}	2357 ^{a)}	2.08	10.79	29.24
(III) hydrate à 9 H_2O -hydrate à 8 H_2O -vapeur d'eau	9.343 ^{b)}	2385 ^{b)}	2.10	10.92	29.58
(IV) hydrate à 8 H_2O -hydrate à 6 H_2O -vapeur d'eau	9.961	2589	2.19	11.85	32.40
(V) hydrate à 6 H_2O -hydrate à 4 H_2O -vapeur d'eau	10.652	2850	2.45	13.05	35.58
(VI) hydrate à 4 H_2O -hydrate à 2 H_2O -vapeur d'eau	10.763	2930	2.66	13.42	36.10
(VII) hydrate à 2 H_2O -hydrate à 1/2 H_2O -vapeur d'eau	11.362	3280	3.44	15.02	38.84
(VIII) hydrate à 1/2 H_2O -hydrate anhydride-vapeur d'eau	12.043	3667	4.29	16.79	41.95

a) 25.0~35.0° b) 25.0~50.0°

Comme la composition de l'hydrate qui coexiste avec la solution saturée, change comme ci-dessus la courbe de la pression de la vapeur de la solution saturée devrait changer avec le changement des hydrates, mais les variations de la courbe de pression de la vapeur ne sont pas remarquables. La courbe de pression de la vapeur du système d'hydrate à 10 H_2O -hydrate à 9 H_2O -vapeur d'eau et la courbe de la pression de la vapeur de la solution saturée coïncident aux alentours de 40° . Donc au-dessous de 40° , la phase solide de DHC qui coexiste avec la solution saturée est un hydrate supérieur à l'hydrate à 10 H_2O . Par conséquent nous pensons que la température de transition entre les hydrates à 9 et 10 H_2O est de 40° à peu près. La courbe de pression de la vapeur du système: hydrate à 9 H_2O -hydrate à 8 H_2O -vapeur d'eau coïncide aux alentours de 54° avec la courbe de pression de la vapeur de la solution saturée. En conséquence, nous déduisons que la phase solide de DHC qui coexiste avec la solution saturée à des températures comprises entre 40° et 54° est de l'hydrate à 9 H_2O et que la température de transition entre les hydrates à 8 et 9 H_2O

est 54° à peu près. La phase solide de DHC qui coexiste avec la solution saturée au-dessus de 54° est un hydrate inférieur à l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$.

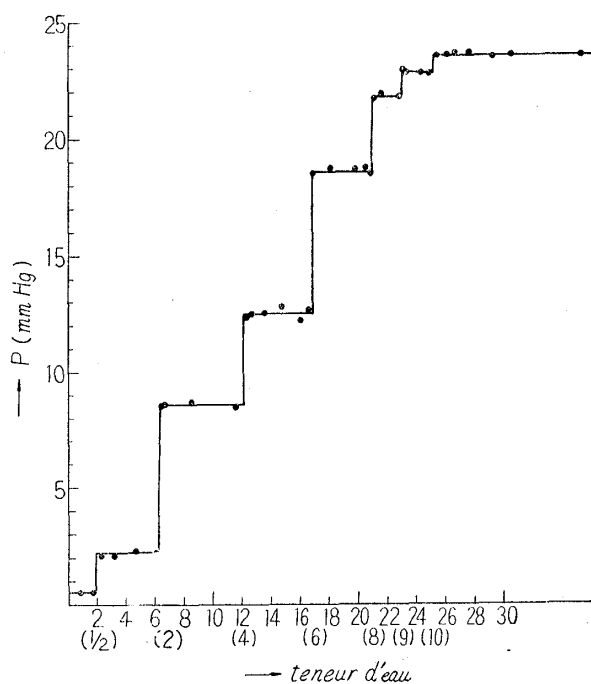


Fig. 1.

La pression de la vapeur d'eau de dissociation-composition des hydrates du DHC

Les nombres entre parenthèses indiquent des moles d'eau par rapport à 1 mol de DHC.

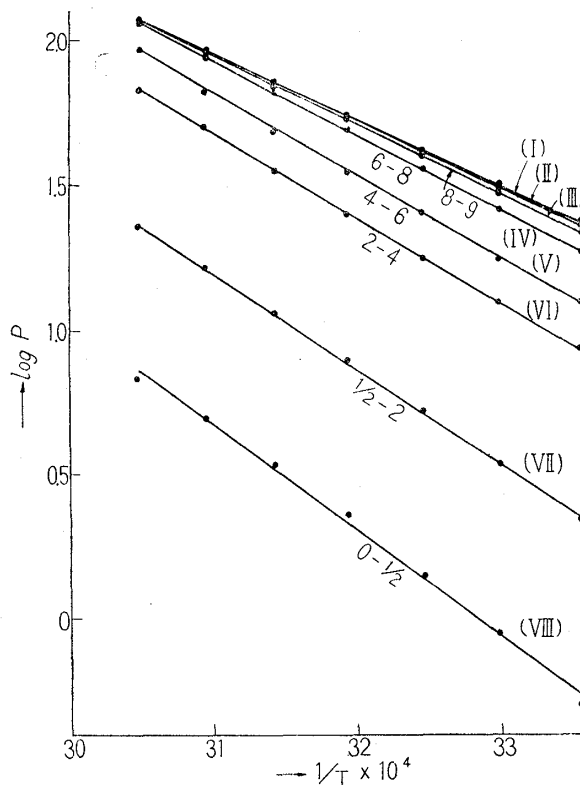


Fig. 2.

La courbe $\log P-1/T$ des hydrates du DHC

(b) **Stabilité des hydrates**—La stabilité d'un hydrate à l'état normal dépend de la relation entre la pression de la vapeur d'eau de dissociation et l'humidité atmosphérique. Nous savons qu'il y a 7 sortes d'hydrates du DHC. Pour déterminer quel hydrate est le plus stable, nous avons indiqué dans la Fig. 3 les valeurs de la vapeur d'eau de dissociation à des températures comprises entre 5° et 35° sur les systèmes : hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$ -hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ -vapeur d'eau (III), hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ -hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ -vapeur d'eau (IV) et hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ -hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ -vapeur d'eau (V) obtenues avec les formules empiriques.

En même temps nous avons fait la courbe des valeurs moyennes mensuelles de la tension de la vapeur d'eau atmosphérique dans les villes principales du Japon.⁵⁾ Selon la Fig. 3 nous connaissons que l'hydrate de DHC à $8\text{H}_2\text{O}$ est le plus stable pendant toute une année; mais dans les saisons sèches, l'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ est le plus stable. Les valeurs de la pression de la vapeur d'eau de dissociation sur les systèmes hydrate à $10\text{H}_2\text{O}$ -hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$ -vapeur d'eau et hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$ -hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ -vapeur d'eau sont toujours supérieures à la tension de la vapeur d'eau atmosphérique, donc les hydrates à 9 et $10\text{H}_2\text{O}$ sont efflorescents.

A la fin de cette recherche nous remercions la Dainihon Seiyaku Cie. d'avoir bien voulu nous offrir de diphenylhydantoïne.

Résumé

Nous avons déduit l'existence des hydrates à $1/2$, 2, 4, 6, 8, 9, et $10\text{H}_2\text{O}$ du diphenylhydantoïnate de calcium à la lumière des résultats de la mesure de la pression de la vapeur d'eau de dissociation des hydrates du diphenylhydantoïnate de calcium. Parmi ces hydrates, l'hydrate à $8\text{H}_2\text{O}$ ou l'hydrate à $6\text{H}_2\text{O}$ sont les plus stables dans l'état normal et les hydrates à 9 et $10\text{H}_2\text{O}$ sont efflorescents.

5) "Rika Nempyo" (Almanach Scientifique), 1957. Compilation de la station astronomique de Tokio.