

Fig. 3.

Pression de la vapeur d'eau de dissociation des hydrates et tension de la vapeur d'eau atmosphérique

- Tokyo
- ▲ Osaka
- Nagoya
- Fukuoka
- ▼ Sendai

Les valeurs moyennes mensuelles de la tension de vapeur d'eau atmosphériques.

(Reçu le 20 Août, 1958)

UDC 547.783-141:541.122

### 69. Takeo Ishiguro et Hiroyuki Mogi : Rapport entre le point de transition et la solubilité du diphénylhydantoïate de calcium.

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

Dans le compte rendu précédent<sup>1)</sup> nous avons étudié la pression de la vapeur d'eau de dissociation des hydrates du diphénylhydantoïate de calcium (que nous appellerons en abrégé DHC) et ensuite nous avons démontré l'existence des hydrates à 0,5, 2, 4, 6, 8, 9, et 10 H<sub>2</sub>O. En même temps nous avons déduit que la température de transition des hydrates entre 9 et 10 H<sub>2</sub>O est aux alentours de 40° et que celle des hydrates entre 8 et 9 H<sub>2</sub>O est aux alentours de 54°.

Pour déterminer le point de transition, on utilise souvent, parmi d'autres méthodes, la méthode<sup>2,3)</sup> qui consiste à utiliser la courbe de solubilité des deux corps stables aux

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

1) T. Ishiguro, H. Mogi : Ce Bulletin, 7, 356(1959).

2) J.P. Wuite : Z. Physik. Chem., 86, 349(1914).

3) G. Matsui, S. Oguri : J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., 32, 226(1929).

alentours de la température de transition. On utilise aussi la mesure de la viscosité du fait que la courbe de viscosité-température avec la solution saturée indique une discontinuité<sup>4-6)</sup> au point de transition.

Les références mentionnées ci-dessus concernent principalement les composés inorganiques :  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , et  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Récemment, Kozatani, *et al.*<sup>7)</sup> ont déterminé avec la courbe de viscosité, les températures de transition entre les hydrates du diphenylhydantoïate de sodium à 8 et 11  $\text{H}_2\text{O}$ , les hydrates à 7 et 8  $\text{H}_2\text{O}$ , et les hydrates à 4 et 7  $\text{H}_2\text{O}$ .

Nous avons mesuré la solubilité du DHC dans l'eau aux températures comprises entre 20° et 60°. Nous avons obtenu la courbe de solubilité et en même temps, la courbe de viscosité-température en mesurant la viscosité de la solution saturée. Ensuite nous avons déterminé les températures de transition de la phase solide de DHC qui coexiste avec la solution saturée. En partant de la forme des deux courbes, nous avons parvenu à élucider les conditions de transition des hydrates de DHC dans la solution. Aucun compte rendu n'a encore été fait à ce sujet.

### Expérimentale

La préparation et la prise d'échantillons de la solution saturée de DHC ont été exécutées à peu près selon la méthode de Kozatani, *et al.*<sup>7)</sup> Pour faire l'analyse quantitative d'une partie de la solution saturée on acidifie la solution avec HCl et on mesure le poids du diphenylhydantoïne précipité. Nous avons ainsi déterminé les solubilités de DHC à chaque température et après avoir introduit une partie de la solution saturée dans le viscosimètre d'Ostwald, nous avons mesuré la viscosité de la solution saturée. Les résultats de la mesure de la viscosité sont indiquées en temps (secondes) de chute d'une solution de volume constant.

### Résultats et Discussion

Les résultats de la mesure des solubilités de DHC dans l'eau et des viscosités de la solution saturée de DHC à des températures comprises entre 20° et 60° sont montrés dans la Fig. 1. Dans cette figure, la ligne pleine indique la courbe de solubilité et la ligne pointillée indique la courbe de viscosité-température. Ces deux courbes se divisent en plusieurs parties. Dans la partie des températures indiquées par une ligne, la phase solide de DHC qui coexiste avec la solution saturée est l'hydrate de composition constante et les points discontinus sont considérés comme les températures de transition des hydrates. Les points de discontinuité de la courbe de solubilité et de la courbe de viscosité-température, se trouvent aux mêmes températures.

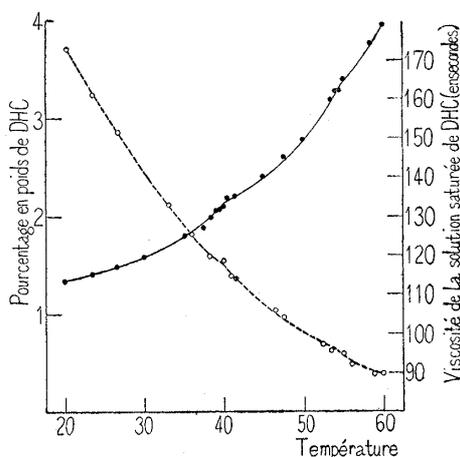


Fig. 1. Courbe de Solubilité et Courbe Viscosité-Température du DHC

- 4) A. E. Dunstan, H. Langton : J. Chem. Soc., **101**, 418(1912).
- 5) N. H. Hartshore : *Ibid.*, **125**, 2097(1924).
- 6) G. Matsui, S. Oguri : J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec., **32**, 43(1929).
- 7) T. Ishiguro, J. Kozatani, T. Fujita : Yakugaku Zasshi, **77**, 775(1957).

Nous avons déterminé que les températures de transition entre les hydrates à 9 et 10 H<sub>2</sub>O et entre les hydrates à 8 et 9 H<sub>2</sub>O sont 40.0° et 54.3°. Ces températures de transition coïncident bien avec les valeurs obtenues par la mesure de la pression de la vapeur d'eau de dissociation<sup>1)</sup> des hydrates de DHC.

La solubilité du DHC dans l'eau augmente avec la température dans la courbe de solubilité (Fig. 1), mais pour la courbe de viscosité-température, on remarque que la viscosité diminue avec l'augmentation de la température. Nous considérons que la cause de ce fait est la suivante : pour indiquer la viscosité nous avons pris le temps de chute de la solution dans le tube capillaire ; l'augmentation de la solubilité est relativement petite à des températures comprises entre 20° et 60°, et l'influence de la diminution de viscosité sur l'augmentation de la température du solvant est supérieure à l'influence de l'augmentation de viscosité sur l'augmentation du corps dissous.

### Résumé

Nous avons obtenu la courbe de solubilité et la courbe de viscosité-température, en mesurant la solubilité du diphénylhydantoïate de calcium dans l'eau et la viscosité de la solution saturée à des température comprises entre 20° et 60°, et nous avons déterminé les températures de transition des hydrates du diphénylhydantoïate de calcium d'après le fait que les points de discontinuité dans ces courbes correspondent aux points de transition des parties solides (hydrates de DHC) qui coexistent avec la solution saturée.

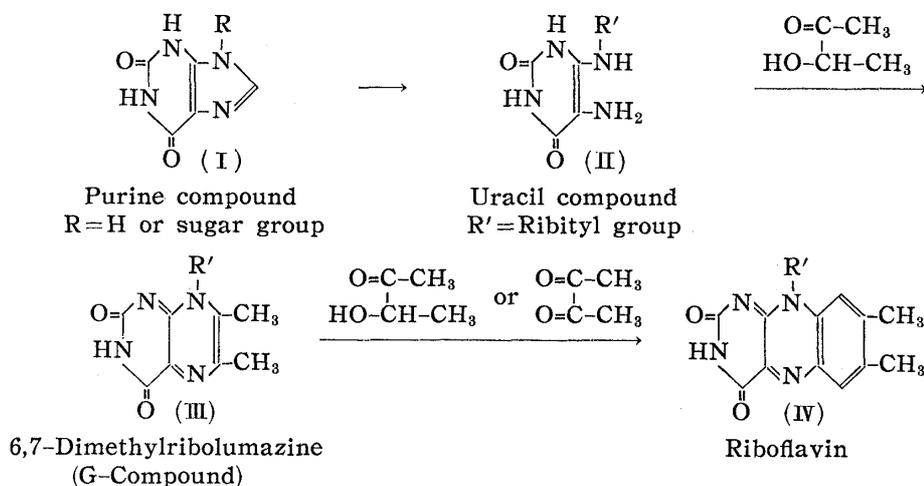
(Reçu le 20 Août, 1958)

UDC 547.859 : 545.84

### 70. Toru Masuda, Toyokazu Kishi, Mitsuko Asai, and Satoru Kuwada : Application of Chromatography. XXXVII.\*<sup>1</sup> Total Synthesis of 6,7-Dimethylriboflumazine.

(Research Laboratories, Takeda Pharmaceutical Industries, Ltd.\*<sup>2</sup>)

Masuda,<sup>1)</sup> one of the authors, isolated a green fluorescent substance, 6,7-dimethylriboflumazine, from the mycelium of *Eremothecium ashbyii* and established it as an intermediate in the biosynthesis of riboflavin.



\*<sup>1</sup> Part XXXVI: This Bulletin, **6**, 618(1958).

\*<sup>2</sup> Juso-Nishino-cho, Higashiyodogawa-ku, Osaka (増田 亨, 貴志豊和, 浅井満子, 桑田 智).

1) T. Masuda: This Bulletin, **4**, 375(1956); **5**, 136(1957).