

qui s'attachent probablement aussi non pas seulement au groupe glucosidique, mais rendent labile ce groupe en formant une combinaison intermédiaire dans laquelle interviennent aussi d'autres parties de la molécule.

*Remarque.*

Pendant la correction des épreuves nous avons pris connaissance d'un travail important de *G. E. Clark* et *A. F. Smith* (*J. physical chem.* **40**, 863 (1936)). Ces auteurs ont étudié l'action sur la chitine de diverses substances, ainsi que les diagrammes aux rayons X de la chitine et de ses dérivés. La plupart des résultats sont en harmonie avec ceux du présent travail; cependant une différence entre leur diagramme de la nitrochitine et le nôtre fait penser que leur substance n'est pas identique à celle obtenu par nous. En outre, *Clark* et *Smith* ont étudié une chitosane; cette substance doit être regardée comme un produit de dégradation des polyglycosamines décrites ici.

Genève, Laboratoires de Chimie inorganique  
et organique de l'Université.

**48. Recherches sur les réactifs organiques, susceptibles d'applications à l'analyse minérale. I. La 9-méthyle-2-3-7-trioxy-6-fluorone, réactif spécial des cations de l'antimoine**

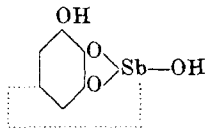
par **Roger Duckert.**

(24. II. 37.)

Dans une communication faite à la Société de Physique et d'Histoire naturelle de Genève, *G. Gutzeit*, *R. Weibel* et nous-même<sup>1)</sup> annonçons la découverte d'un nouveau réactif de l'antimoine, dérivant de l'oxyhydroquinone.

Nous avons été amenés à diriger nos recherches vers les polyphénols par cette remarque de *H. Causse*<sup>2)</sup>: « La réaction de l'anhydride antimonieux sur les phénols ne s'applique qu'aux composés ayant leurs fonctions en position ortho ».

*F. Feigl*<sup>3)</sup> a complété il y a quelques années l'étude des complexes de l'antimoine avec la pyrocatechine et le pyrogallol que *Causse* avait découverts. Il a également mis au point le dosage du cation  $Sb^{+++}$  par le pyrogallol et donné la formule du complexe:



<sup>1)</sup> *G. Gutzeit*, *R. Weibel* et *R. Duckert*, *C. r. Soc. Phys. Gen.* **51**, 62 (1934).

<sup>2)</sup> *H. Causse*, *C. r.* **114**, 1074 (1892); *H. Causse* et *C. Bayard*, *C. r.* **115**, 507 (1892).

<sup>3)</sup> *F. Feigl*, *Z. anal. Ch.* **64**, 43 (1924).

Nous avons, de notre côté, cherché à vérifier la constatation de *Causse* sur un phénol, non encore étudié, l'oxyhydroquinone (1,2,4-trioxy-benzène), isomère du pyrogallol présentant deux hydroxyles en ortho. Nous avons constaté qu'il n'y a pas formation de composé insoluble avec les cations  $Sb^{+++}$  et  $Sb^{++++}$ .

Par contre, une impureté rouge se formant au cours de la préparation de l'oxyhydroquinone, s'est montrée un réactif quasi spécial de ces mêmes ions, ce qui nous décida à publier la note préliminaire citée plus haut.

Continuant seul ces recherches, nous sommes parvenu à isoler, à étudier, puis à identifier ce nouveau réactif qui n'est autre que la 9-méthyle-2,3,7-trioxy-6-fluorone. L'étude analytique détaillée de ce corps sera publiée prochainement dans les *Helvetica* en collaboration avec *P. Wenger* et *Cl. Blancpain*<sup>1)</sup>.

Comme vérification de nos expériences, nous avons préparé la fluorone en question par la méthode de *Liebermann* et de *Lindenbaum*<sup>2)</sup> pour la comparer au produit que nous avons obtenu. Nous avons eu l'occasion, à ce propos, de simplifier la méthode de synthèse de ce composé.

#### PRÉPARATION DE L'OXYHYDROQUINONE.

Nous avons renoncé à utiliser l'oxyhydroquinone, très impure, que fournit la maison *Schuchardt*; ce produit, de couleur bleu-noir, est partiellement oxydé et sulfoné.

Nous avons donc préparé nous-même le triphénol par la méthode de *Thiele*<sup>3)</sup>, et nous avons obtenu un corps assez pur de couleur gris-clair.

#### IMPURETÉ ROUGE, RÉACTIF DE L'ANTIMOINE.

Au cours de la préparation de l'oxyhydroquinone, il nous est arrivé de trop prolonger la saponification du 1,2,4-triacétyle-trioxy-benzène, et de laisser se concentrer la solution alcoolique d'acide sulfurique. Dans ces conditions, il se forme, en même temps que l'oxyhydroquinone, un produit rouge sombre, donnant une fluorescence verte aux solutions acides et une coloration rouge-fuchsine aux solutions alcalines.

La présence simultanée d'oxyhydroquinone, d'acide sulfurique, d'alcool et d'acétaldéhyde, formé secondairement, nous a conduit à supposer que l'impureté rouge pourrait être une fluorone. Ayant pu faire cristalliser ce corps, nous l'avons comparé à la fluorone préparée d'après la méthode de *Liebermann* et *Lindenbaum*. Les microcombustions ont confirmé nos suppositions, et nous pouvons

<sup>1)</sup> *P. Wenger, R. Duckert et Cl. Blancpain, Helv. 20 (1937).*

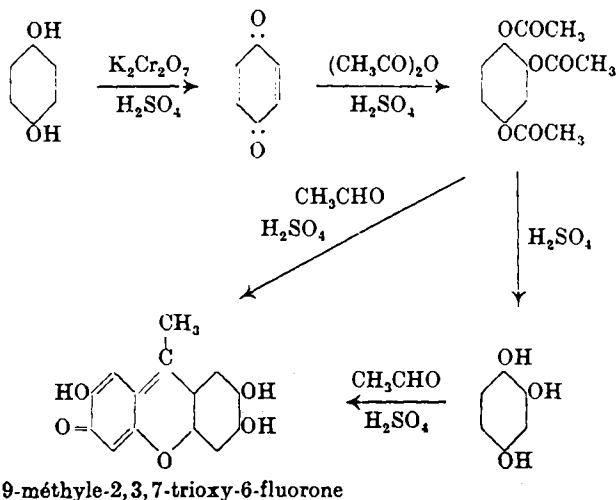
<sup>2)</sup> *C. Liebermann et S. Lindenbaum, B. 37, 1177, et 2731 (1904).*

<sup>3)</sup> *J. Thiele, B. 31, 1247 (1898). Voir aussi: L. Gattermann et M. Köbner, B. 32, 282 (1899) et J. Boeseken, R. 34, 277 (1915).*

affirmer que le nouveau réactif de l'antimoine est la 9-méthyle-2,3,7-trioxy-6-fluorone.

PRÉPARATION DE LA 9-MÉTHYLE-2-3-7-TRIOXY-6-FLUORONE.

I. Schéma des réactions.



II. Méthode de *Liebermann et Lindenbaum*<sup>1)</sup>.

Ces deux expérimentateurs condensent l'oxyhydroquinone (1 mol.) avec le paraldéhyde (1¼ mol.) dans 3 ou 4 fois le poids d'alcool éthylique contenant 2% d'acide sulfurique. Après une heure de chauffage au bain-marie, on évapore partiellement l'alcool et l'al-déhyde, puis on fait bouillir rapidement avec un peu d'eau. La fluorone précipite ensuite par adjonction d'une grande quantité d'eau.

III. Modification apportée à la méthode de *Liebermann et Lindenbaum*.

La préparation de l'oxyhydroquinone est longue; on n'obtient que difficilement des produits purs, et toujours avec de très mauvais rendements, ce phénol s'oxydant très rapidement au cours des cristallisations. Nous avons simplifié les opérations en évitant d'isoler l'oxyhydroquinone. Nous condensons directement le tri-phénol avec le paraldéhyde dans la solution alcool-acide sulfurique de saponification du triacétyle-trioxy-benzène. De cette façon la saponification et la condensation sont faites en une seule opération.

IV. Technique.

Chauffer au bain-marie 1 mol. de 1,2,4-triacétyle-trioxy-benzène avec 1¼ mol. de paraldéhyde en solution dans 5 fois le poids d'alcool éthylique à 5—10% d'acide sulfurique. Le dérivé acétylé se dissout

<sup>1)</sup> C. *Liebermann* et S. *Lindenbaum*, B. 37, 1177 et 2731 (1904).

peu à peu et la solution prend une couleur rouge très sombre, à reflets dorés. Laisser encore une heure au bain-marie à 50—60°, puis ajouter une grande quantité d'eau (20 à 30 volumes). La fluorone forme un volumineux précipité rouge-orangé que l'on filtre sur papier, lave à l'eau et sèche à l'étuve (150°).

Pour éviter la formation de dérivés acétylés ou de sulfate de cette base, il est nécessaire de traiter la fluorone par une grande quantité d'eau avant de la filtrer; on peut également laisser cristalliser la solution pendant quelques jours sans y ajouter d'eau; il se dépose alors le sulfate du colorant (souvent souillé de produits charbonneux). La base libre est séparée de l'acide sulfurique par traitement d'une solution alcoolique à l'eau bouillante, comme l'indique *E. Heintschel*<sup>1)</sup>.

La purification se fait par dissolution dans l'alcool et reprécipitation par l'eau. Il est possible de purifier le sulfate<sup>1)</sup>.

La saponification-condensation peut aussi se faire dans l'eau contenant 10 à 20% d'acide sulfurique, mais plus difficilement. Il reste dans ce cas du dérivé acétylé non utilisé qui rend la purification de la fluorone beaucoup plus délicate. La réaction est en effet fortement ralentie du fait que le paraldéhyde est peu soluble dans l'eau; il est donc nécessaire de remuer souvent le mélange. Il est toujours préférable de préparer la fluorone en solution alcoolique, même en présence de fortes proportions d'eau (50%).

Il est enfin possible de substituer l'acide chlorhydrique à l'acide sulfurique; ceci nous semble peu recommandable en raison de la formation fréquente de produits secondaires difficiles à séparer de la fluorone.

#### *Caractéristiques.*

La 9-méthyle-2,3,7-trioxy-6-fluorone se présente sous l'aspect d'une poudre rouge, à l'état humide, qui devient brun-rougeâtre après dessiccation. Elle n'a pas de point de fusion; elle charbonne à haute température, mais à 320° la décomposition n'est que partielle.

#### *Solubilité.*

La fluorone, base libre, ne se dissout que peu dans l'eau, en donnant une solution rouge-orangé; en présence d'acides (chlorhydrique, sulfurique, phosphorique et acétique) la solubilité est beaucoup augmentée et la coloration tend vers le rouge sombre. Par dilution, toutes ces solutions présentent une forte fluorescence verte.

En milieu alcalin, la fluorone donne un sel soluble rouge-fuchsine très intense.

<sup>1)</sup> *E. Heintschel*, B. 38, 2878 (1905).

En présence de tampons la base précipite presque totalement.

Tandis que les hydrocarbures et les halogénures acycliques et cycliques ne dissolvent pas la fluorone, les corps organiques à fonctions oxygénées (alcools, cétones, éthers . . .) la solubilisent nettement. Les alcools méthylique et éthylique, légèrement acidulés par l'acide sulfurique, sont les meilleurs dissolvants.

Le sulfate de la base, qui forme des aiguilles oranges, est plus soluble que la base elle-même.

Nous avons procédé à une série de microcombustions en suivant la méthode de *Pregl*.

Voici quelques analyses:

a) Base libre:

3,80; 4,51 mg. subst. ont donné 9,06; 10,84 mg. CO<sub>2</sub> et 1,42; 1,57 mg. H<sub>2</sub>O

Calculé pour C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub> C 65,20 H 3,88%

Trouvé „ 65,05; 65,55 „ 4,18; 3,90%

b) Mélanges cristallisés contenant des dérivés acétylés:

3,88 mg. subst. ont donné 8,15 mg CO<sub>2</sub> et 1,65 mg H<sub>2</sub>O

C 57,82 H 4,76%

#### LA 9-MÉTHYLE-2,3,7-TRIOXY-6-FLUORONE, RÉACTIF DE L'ANTIMOINE.

Une étude complète de ce réactif est en voie d'achèvement et paraîtra sous peu, comme nous l'avons déjà dit.

Cependant, à titre d'indication, nous citerons quelques détails intéressants:

Les cations Sb<sup>+++</sup> et Sb<sup>++++</sup> réagissent identiquement avec la fluorone. Dans les conditions de p<sub>H</sub> les plus favorables (4 environ), seuls ces deux cations donnent des précipités rouges vifs, d'une grande sensibilité. Quelques ions assez rares, tels Ce<sup>+++</sup> ou Ge<sup>+++</sup>, réagissent également en milieu acide, mais ne sont pas un obstacle à l'emploi de la fluorone comme réactif spécial de l'antimoine.

Les cations du fer donnent, en milieu tamponné, des colorations typiques des hydroxyles phénoliques (violet-noir).

Les anions n'ont aucune action particulière.

#### *Identification des ions de l'antimoine.*

Elle peut se faire en éprouvette, en godet, à la touche sur papier filtre ou sur papier gélatine.

Le réactif est employé en solution alcoolique saturée, légèrement acidulée par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique. L'antimoine est en solution chlorhydrique ou nitrique (10%) en présence d'acide tartrique. Le précipité se forme après quelques dizaines de secondes.

Pour les conditions précises de dosage qualitatif ou quantitatif de l'antimoine, consulter l'article à paraître, déjà cité, ou la thèse de *Cl. Blancpain* (Genève 1937).

### *Applications.*

Nous avons eu l'occasion de faire utiliser ce réactif au Laboratoire d'analyse qualitative de l'Université (étudiants de première année) avec un succès général. La recherche des ions de l'antimoine se faisait sur la solution des sulfo-acides (avec une certitude totale) ou en essai préliminaire sur une solution chlorhydrique contenant tous les cations courants (avec moins de certitude dans certains cas).

Ce réactif a également rendu de grands services dans la recherche de l'antimoine dans les minéraux opaques par la méthode des empreintes. L'antimoine peut être décelé dans des minéraux contenant de l'arsenic, du bismuth, etc., sans le moindre inconvénient. Consulter à ce propos la thèse de *Th. Hiller*<sup>1)</sup>.

Nous aurons prochainement l'occasion de donner quelques détails sur le complexe de l'antimoine avec la 9-méthyle-2,3,7-trioxy-6-fluorone et d'établir sa constitution.

Laboratoire de Chimie analytique et de Microchimie  
de l'Université, Genève (Professeur *P. Wenger*.)

---

## 49. Untersuchung der katalytischen Racemisierung mit Deuterium als Indikator

von *H. Erlenmeyer, H. Schenkel* und *A. Epprecht*.

(28. II. 37.)

Wir haben in einer früheren Arbeit<sup>2)</sup> unter Verwendung von Deuterium als Indikator gezeigt, dass die Racemisierung der Mandelsäure in Lösung unter dem Einfluss höherer Temperaturen nicht über eine Enol-Form erfolgt, sondern durch die *Werner-Hund*'sche Formulierung der Racemisierungsreaktion gedeutet werden muss.

Wir wollen im Folgenden über eine Untersuchung der von *A. Mc Kenzie*<sup>3)</sup> entdeckten katalytischen Racemisierung des *d*-Phenylbromessigsäure-*l*-menthylesters in Alkohol unter dem Einfluss von Kaliumäthylat berichten. Eine Anwendung unserer Untersuchungsmethode mit Deuterium als Indikator auch auf diesen Racemisierungstypus erschien uns interessant, da die von *A. Mc Kenzie* ermittelten Versuchsbedingungen der Racemisierung (weniger als eine Stunde bei Zimmertemperatur) erheblich verschieden sind von den bei der thermischen Racemisierung der Mandelsäure gefundenen (Erwärmen auf 140° während 51 Stunden), sodass ein anderer Reaktionsmechanismus vermutet werden musste. *A. Mc Kenzie* formuliert den

<sup>1)</sup> *Th. Hiller*, thèse, Genève 1937, et Bull. suisse de Min. et Pétr., vol. 17 (1937).

<sup>2)</sup> Helv. 19, 1053 (1936).

<sup>3)</sup> Soc. 125, 1582 (1924).