

POUR REDUIRE LA PART DE HASARD DANS LA RECHERCHE DES DEDOUBLEMENTS SPONTANES
(II) (1) : UN MICRO-DIAGNOSTIC DE L'ACTIVITE OPTIQUE ET SON APPLICATION.

J.P. Penot, J. Jacques et J. Billard

. Collège de France, 11 Place Marcelin Berthelot - Paris 5ème - France
et Faculté des Sciences de Lille - France.

(Received in France 13 June 1968; received in UK for publication 17 June 1968)

Il n'est pas dépourvu d'intérêt de pouvoir déterminer, avant tout dédoublement, si une substance cristallisée racémique existe à l'état de mélange mécanique de cristaux antipodes (conglomérat) qu'on peut espérer séparer par des méthodes de cristallisation directes.

Si les cristaux sont suffisamment développés, ce diagnostic est évidemment possible par la mesure de leur pouvoir rotatoire en solution. Il peut l'être également par l'examen cristallographique (comme l'a fait Pasteur) ou par la détermination de son groupe d'espace aux rayons X. Ces dernières méthodes sont peu commodes ou même impraticables quand les cristaux isolés sont très petits.

La dissolution d'un produit optiquement actif dans une phase nématique confère à cette dernière des propriétés cholestériques (2 à 4). Ces stases à torsion possèdent parfois l'équivalent (5,6) d'un pouvoir rotatoire considérable. Celui-ci peut être, paradoxalement, proportionnel à la dilution du composé optiquement actif (7,8). Gaubert (9,10) a suggéré que ce phénomène pouvait permettre de constater l'existence et le sens du pouvoir rotatoire d'une substance sur de très faibles quantités.

C'est en nous référant à ces observations oubliées que nous proposons une méthode simple de diagnostic d'un "dédoublement spontané" applicable à des quantités de substances inférieures à 0,01 milligramme.

TECHNIQUE

Les examens sont effectués sur la platine chauffante d'un microscope polarisant. Une substance qui se présente au microscope comme un enchevêtrement

de fins cristaux pouvant rassembler des cristaux droits et gauches ne peut pas être étudiée. Il faut pouvoir isoler un monocristal de l'ordre de 10 μ g.

Une substance mésomorphe appropriée qui ne réagit pas avec le corps à étudier et qui est stable à la température d'apparition de sa phase liquide, est chauffée entre lame et lamelle jusqu'à formation de la phase nématique. Le cristal à étudier est amené en contact avec la préparation. Si la solubilité est suffisante, la phase liquide apparaît dans la zone de diffusion. La préparation est légèrement refroidie. Si le corps étudié est soluble dans la phase nématique et s'il est optiquement actif, une phase cholestérique apparaît dans la zone de diffusion. Celle-ci est mise en évidence par l'un des caractères des phases biréfringentes à torsion :

a) nécessité de décroiser l'analyseur pour éteindre les branches noires (2,4) dans le cas de l'observation en lumière blanche,

b) nécessité de décroiser l'analyseur pour obtenir le minimum minimum de transmission de la préparation éclairée en lumière monochromatique (rotations de la platine et de l'analyseur),

c) présence de plages en éventail,

d) présence de groupes focaux,

e) présence de striations périodiques ("Schraffierung") (11),

f) "pouvoir rotatoire" et "dispersion rotatoire",

g) diffusion sélective de lumière polarisée circulairement,

h) signe optique négatif,

i) croix noires spiralées,

j) formes à myéline.

RESULTATS

1°) - La méthode a été tout d'abord vérifiée avec des substances optiquement actives connues. Dans ce qui suit on a mentionné le composé examiné, le solvant nématique utilisé et une lettre qui se réfère à la liste précédente des caractères de torsion observés.

Benzoate de cholestéryle, p.p'.azoxyphénétole, (d), (f) et (g).

Cholestérol, p.p'.azoxyanisole et p.p'.azoxyphénétole, (a).

Naphtoxy-2 propionamide $[\alpha]_D^{20} = -15,8^\circ$, p.p'.azoxyanisole, (a).

Naphtoxy-1 propionamide $[\alpha]_D^{20} = -100^\circ$, p.p'.azoxyanisole, (a).

Naphtoxy-1 propionanilide $[\alpha]_D^{20} = +222^\circ$, N-p.méthoxy benzylidène p.phénylazoaniline, (e).

Ester méthylique de l'acide (méthoxy-6' naphtyl-2')-3 diméthyl-2.2 butyrique $[\alpha]_J^{21} = \pm 39,8^\circ$, p.p'.azoxyanisole, (b). Les deux antipodes conduisent à des rotations opposées de l'analyseur.

2°) - L'examen a ensuite porté sur des substances n'ayant pas été préalablement l'objet d'un dédoublement. Nous avons d'abord effectué notre analyse sur quelques composés antérieurement caractérisés (I.R., diagramme de fusion) comme racémiques vrais : comme prévu, aucun caractère de torsion n'apparaît.

Notre examen a ensuite été appliqué à de petits cristaux isolés de substances connues comme formant des conglomerats :

(+) N-acétyl leucine, N-p.méthoxy benzylidène p.phénylazoaniline, (a) et (i).

(+) naphtoxy-1 propionanilide, p.p'.azoxyanisole, (a) et (e).

(+) α -méthyl méthoxy-4' désoxybenzoïne, hexyloxy-4 azoxy-4' benzène, (e) et (f).

3°) - Finalement l'application de cette méthode à un certain nombre de composés nous a permis de mettre en évidence ces cas nouveaux de dédoublements spontanés :

N-acétyl α -phényléthylamine, undécénoate-10 de (p.éthoxy phénylazo)-4 phényle, (e).

NN' diphényl $\alpha\alpha'$ di(p.fluorophényl) éthylène diamine, N.p.méthoxybenzylidène p.phényl azoaniline, (f) ; carbonate de butyle et de p.(p'.éthoxy phénoxy carbonyl) phényle, (a), (d), (e), (f) et (j).

NN' $\alpha\alpha'$ tétraphényl éthylène diamine, undécénoate-10 de (p.éthoxy phényl azo)-4 phényle (f).

NN' diphényl $\alpha\alpha'$ di(p.chlorophényl) éthylène diamine, undécénoate-10 de (p.éthoxy phénylazo)-4 phényle, (a), (f).

NN' di(p.méthoxy phényl) $\alpha\alpha'$ diphényl éthylène diamine, undécénoate-10 de (p.méthoxy phényl azo)-4 phényle, (f).

Dans les quatre premiers cas, il a été possible, sur des cristaux plus développés et pesant quelques milligrammes, de mesurer les pouvoirs rotatoires et, par recristallisation, d'obtenir ces composés à l'état de pureté optique.

Ce travail a été effectué dans deux laboratoires associés au C.N.R.S.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) Voir pour (1) : J. Jacques, C. Fouquey, J. Gabard et W. Douglas, C.R. hebdomadaire, Séances Acad. Sci., Paris, 265, 260 (1967).
- (2) G. Friedel et F. Grandjean, Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr., 33, 192 (1910).
- (3) G. Friedel et L. Royer, C.R. hebdomadaire, Séances Acad. Sci., Paris, 173, 1320 (1921).
- (4) G. Friedel, Annls Phys., IX, 18, 273 (1922).
- (5) C.W. Oseen, Ark. Fys., 22A, n°17, 1 (1931).
- (6) J. Billard, Thèse, Paris (1966).
- (7) G. Friedel, C.R. hebdomadaire, Séances Acad. Sci., Paris, 176, 475 (1923).
- (8) R. Cano, Bull. Soc. fr. Minér., Cristallogr., 90, 333 (1967).
- (9) P. Gaubert, C.R. hebdomadaire, Séances Acad. Sci., Paris, 208, 43 (1939).
- (10) P. Gaubert, Bull. Soc. fr. Minér. Cristallogr., 66, 293 (1943).
- (11) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Engelmann, Leipzig, 80 (1904).