



Thèse

1897

Open Access

This version of the publication is provided by the author(s) and made available in accordance with the copyright holder(s).

Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs isomères

Guerchgorine, Joseph

How to cite

GUERCHGORINE, Joseph. Recherches sur le pouvoir rotatoire des corps actifs isomères. Doctoral Thesis, 1897. doi: 10.13097/archive-ouverte/unige:27240

This publication URL: <https://archive-ouverte.unige.ch/unige:27240>

Publication DOI: [10.13097/archive-ouverte/unige:27240](https://doi.org/10.13097/archive-ouverte/unige:27240)

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA

FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. J. GUERCHGORINE

CHIMISTE DIPLÔMÉ

ASSISTANT AU LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE DE L'UNIVERSITÉ

RECHERCHES SUR LE POUVOIR ROTATOIRE
DES CORPS ACTIFS ISOMÈRES



GENÈVE

IMPRIMERIE REY & MALAVALLON

18, Pépissérie, 18.

1897

A MON PÈRE

Témoignage de piété filiale.

A

MONSIEUR PHILIPPE-A. GUYE

PROFESSEUR DE CHIMIE A L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE

Hommage d'estime et de reconnaissance
de son élève.

La Faculté des Sciences autorise l'impression de la présente thèse, sans émettre d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

Genève, le 14 juillet 1897.

Le Doyen :
G. OLTRAMARE.

Les recherches faisant l'objet de ce mémoire ont été exécutées au laboratoire de chimie de l'Université de Genève, sous la bienveillante direction de M. le professeur Ph.-A. Guye.

Qu'il me soit permis ici de lui exprimer ma reconnaissance pour les utiles conseils dont il m'a entouré pendant toute la durée de mon travail.

Je remercie aussi sincèrement M. le prof. D. Monnier, pour ses précieuses leçons ainsi que pour les facilités qu'il m'a accordées au cours de mes études.

RECHERCHES
SUR LE
POUVOIR ROTATOIRE
DES
CORPS ACTIFS ISOMÈRES

L'étude des corps actifs isomères a déjà fait l'objet de plusieurs observations, notamment dans les travaux exécutés au laboratoire de chimie de l'Université de Genève. Mais il est évident que des conclusions générales ne peuvent être déduites que d'un grand nombre d'observations; c'est en vue de compléter ces données expérimentales qu'a été entrepris le présent travail qui a plus spécialement pour but l'étude optique des corps isomères suivants :

1° Valérates d'amyle dérivés des acides valériques, isomères inactifs.

2° Ethers propyliques et isopropyliques, butyliques, isobutyliques, butyliques secondaires de l'acide valérique actif et de l'acide amylacétique actif.

Trois de ces éthers ont déjà été décrits; nous avons quand même été obligés de les préparer à nouveau; afin de donner à nos mesures tout le degré de comparabilité désirable, il était absolument indispensable d'employer

le même produit actif comme point de départ pour la préparation de tous les éthers isomères d'un même groupe.

La première partie de ce travail est consacrée à la description des recherches purement expérimentales effectuées en vue d'obtenir les groupes d'éthers mentionnés plus haut.

Dans la seconde partie sont développées les quelques considérations théoriques qui se dégagent des observations faites dans la première partie; elles concernent exclusivement les isomères propyliques et butyliques.

Une note sommaire sur ces questions a déjà été publiée par nous dans les comptes rendus de l'Académie des Sciences ¹.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans cette partie sont décrites les méthodes suivies pour préparer :

1° Les éthers amyliques des acides valériques isomères.

2° Les éthers propyliques et butyliques isomères de l'acide valérique normal actif.

3° Les éthers propyliques et butyliques isomères de l'acide amylicétique actif.

Tous ces produits ont été obtenus au moyen de l'alcool amylique actif de Claudon. C'est le même alcool que celui employé par MM. Guye et Chavanne dans leurs recherches sur les corps actifs homologues ².

¹ Guye et Guerchgorine. *Comptes rendus*, t. 24, p. 230.

² Guye et Chavanne. *Bulletin Soc. Chim.* (3), t. 15, p. 276.

I. ÉTHERS AMYLIQUES DES ACIDES VALÉRIQUES.

Ces éthers ont été préparés comme suit :

Dans un petit ballon muni d'un réfrigérant ascendant on chauffe pendant douze heures, à l'ébullition, un mélange d'acide valérique et d'alcool amylique actif, additionné de cinq à six gouttes d'acide sulfurique. Au bout de dix heures de chauffe, on constate qu'une petite quantité d'eau s'est rassemblée au fond du ballon. On l'enlève au moyen d'une pipette terminée par un tube capillaire. On chauffe encore quelques heures. On traite ensuite par une solution de carbonate de sodium à 20 %. On lave avec un peu d'eau et l'on sèche sur le carbonate de potassium calciné et pur; on filtre et on procède à la distillation fractionnée.

I. Valérate normal d'amyle actif.



Préparation effectuée sur 10 gr. d'acide valérique normal et 12,5 gr. d'alcool amylique actif.

Point d'ébullition $196^\circ - 199^\circ$, à $H = 729,7$.

Réfraction moléculaire

$t^\circ = 16^\circ$	$d_{16} = 0,8629$ (obs.)	$n_D = 1,41495$
R M observée	R M calculée	
49,91	50,00	

Volume moléculaire

Pour $M = 172$	Observé	Calculé
	199,3	198

Pouvoir rotatoire

$t^\circ = 16,8$	$l = 0,5$	$d_{16} = 0,8629$ (obs.)
$\alpha_D = 1,285$		$[\alpha]_D = + 2,99$

II. *Isovalérate d'amylo actif.*

Préparation effectuée sur 9 gr. d'acide isovalérique et 11,2 gr. d'alcool amylique actif.

Point d'ébullition = $190^\circ - 195^\circ$ à H = 729,7.

Propriétés :

Réfraction moléculaire

$t^\circ = 16^\circ$	$d_{16} = 0,8607$ (obs.)	$n_D = 1,4201$
R M observée		R M calculée
50,58		50,00

Pouvoir rotatoire

$t_2 = 15^\circ$	$l = 0,5$	$d_{16} = 0,8607$ (obs.)
$\alpha_D = 3,02$		$[\alpha]_D = + 1,30$

Volume moléculaire

M = 172	Observé	Calculé
	199,8	198

III. *Méthyléthylacétate racémique d'amylo actif.*

Préparation effectuée sur 10 gr. d'acide racémique de synthèse et 12,5 gr. d'alcool amylique actif.

Point d'ébullition $190^\circ - 190,5^\circ$ à H = 730,7.

Propriétés :

Réfraction moléculaire

$t^\circ = 16^\circ$	$d_{16} = 0,8553$ (obs.)	$n_D = 1,4121$
R M observée		R M calculée
50,05		50,00

Volume moléculaire

Pour $M = 172$

Observé

Calculé

201,0

198

Pouvoir rotatoire

 $t^{\circ} = 16,8^{\circ}$ $l = 0,5$ $d_{16} = 0,8553$ (obs.) $\alpha_D = + 1,15$ $[\alpha]_D = + 2,69$

II. ÉTHERS DE L'ACIDE VALÉRIQUE ACTIF.

Les valérates de propyle, de butyle et isobutyle ont été déjà décrits¹. Pour l'étude comparative des éthers propylique et isopropylique, butylique normal, isobutylique et butylique secondaire, il importait d'adopter la même méthode de préparation. On sait que les éthers des alcools secondaires s'obtiennent avec un meilleur rendement par réaction des chlorures acides sur ces alcools. C'est la méthode qui a été adoptée. Dans la crainte que la transformation de l'acide valérique actif en chlorure ne soit accompagnée d'une racémisation partielle, nous avons cru nécessaire de préparer à nouveau, à partir du chlorure de valéryle les éthers dérivés des alcools propylique, butylique normal, isobutylique, de façon à obtenir une série de résultats comparatifs. C'est ce qui a été fait. La préparation de l'acide valérique actif ayant été un peu modifiée, nous indiquerons d'abord la méthode qui a été suivie pour obtenir cet acide, et nous donnerons ensuite le détail des préparations des éthers.

Préparation de l'acide valérique actif.

Nous avons trouvé qu'il y avait avantage au point de

¹ Guye. *Bulletin Soc. chim.* (3), t. 11, p. 1110.

vue du rendement à effectuer l'oxydation de l'alcool amylique en deux temps : transformation en aldéhyde et oxydation de cette dernière en acide. Voici les détails d'une préparation effectuée sur :

100	grammes	d'alcool amylique actif.	
200	grammes	$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2$	} solution du mélange chromique.
180	"	SO_4H_2	
450	"	de H_2O	

La solution de bichromate de sodium et d'acide sulfurique est divisée en deux parties égales.

Dans un ballon muni d'un entonnoir à robinet et d'un réfrigérant incliné, destiné à condenser l'aldéhyde valérique au fur et à mesure qu'elle se forme, on introduit toute la quantité d'alcool amylique à oxyder ; on chauffe au bain-marie, et lorsque la température atteint 100° , on verse peu à peu, par l'entonnoir à robinet, la moitié du mélange de bichromate de soude et d'acide sulfurique. La réaction commence au bout de quelques minutes, et l'aldéhyde valérique distille au fur et à mesure qu'elle se forme. On agite continuellement le ballon pour favoriser l'entraînement des vapeurs d'aldéhyde. Lorsque la première moitié du mélange chromique a été ainsi ajoutée, on remet l'aldéhyde valérique dans le même ballon, on dispose alors le réfrigérant comme réfrigérant ascendant, on ajoute petit à petit la seconde moitié du mélange oxydant, puis on chauffe à l'ébullition sur un bain de sable, pendant six heures. Lorsque l'oxydation est terminée, on ajoute 90 grammes d'acide sulfurique concentré pour décomposer tout le valérate de chrome formé, et on distille avec les vapeurs d'eau. Ceci étant fait, on traite l'huile obtenue avec une solution de carbonate de soude

à 20 %, jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de dégagement d'anhydride carbonique. Le valérate d'amyle surnage, tandis que le valérate de sodium est concentré par évaporation au bain-marie. La liqueur est traitée par l'acide sulfurique concentré qui met en liberté l'acide valérique. On le laisse reposer sur l'anhydride phosphorique pendant 15 minutes, il faut éviter l'action prolongée de ce réactif qui racémise partiellement l'acide valérique actif, surtout si la quantité d'eau en présence est notable, ce qui provoque une assez grande élévation de température. L'acide valérique est séparé de l'acide phosphorique par décantation, puis soumis à la distillation.

Rendement : 200 gr. d'alcool amylique, traités en deux opérations, ont donné : 85 gr. d'acide valérique parfaitement pur passant à entre 172°-173°, et 75 gr. de valérate d'amyle dont on a retiré environ 35 gr. d'acide valérique.

Le valérate d'amyle, après avoir été séché sur du carbonate de potassium, distille à 181°-183°.

Propriétés de l'acide valérique actif.

Point d'ébullition 172°-173°.

Réfraction moléculaire

$t^{\circ} = 14,6$	$d_{4,6} = 0,9374$ (obs.)	$n_D = 1,4732$
R M observée		R M calculée
26,73		26,84

Volume moléculaire

Pour M = 102	Observé	Calculé
	108,8	117,4
Pour M = 204	217,6	208,9

ce qui prouve la polymérisation partielle de l'acide valérique.

Pouvoir rotatoire

$$t^{\circ} = 20^{\circ} \quad \alpha_D = + 4,44 \quad l = 0,5 \quad d(\text{observé}) 0,9374 \\ [\alpha]_D = + 9,48$$

Cette valeur du pouvoir rotatoire est inférieure à celle observée précédemment (Guye et Chavanne C. R. 115 p. 1454), l'acide s'étant racémisé en partie.

Le valérate d'amylo passant entre 181° - 183° tournait de $\alpha_D = + 4,94$ pour $l = 0,5$.

Cet éther ne peut être saponifié dans les conditions généralement employées pour la saponification des éthers; il est très stable vis-à-vis des alcalis. On y parvient cependant en opérant de la manière suivante: On délaie 200 gr. de potasse caustique dans 20 gr. d'eau. On chauffe ce mélange au bain d'huile jusqu'à 165° - 170° , et on y laisse tomber goutte à goutte le valérate d'amylo; la saponification est immédiate; l'alcool amylique distille, et est condensé dans un réfrigérant, tandis que l'acide valérique se dissout à l'état de sel de potassium. 77 gr. de valérate d'amylo ont donné 32 gr. d'alcool et 35 gr. d'acide.

Chlorure de valéryle actif.

Dans un ballon fermé au moyen d'un bouchon traversé par un tube à chlorure de calcium, on mélange l'acide valérique avec le trichlorure de phosphore (deux molécules d'acide valérique pour une molécule de trichlorure de phosphore); on laisse reposer le mélange pendant 48 heures. Il se forme des acides et composés du phosphore qui se rassemblent au fond du ballon; le chlorure

qui surnage est décanté et soumis à une distillation fractionnée.

En partant de 90 gr. d'acide valérique on a recueilli :
entre 78°-110° quelques gouttes
entre 110°-115° la plus grande partie, pesant 85 gr.

Il reste au fond du ballon une substance jaunâtre.

Les éthers de l'acide valérique actif ont été obtenus en chauffant pendant un jour dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, le mélange de chlorure, acide et d'alcool.

Après refroidissement, on traite par le carbonate de sodium à 20 % pour enlever l'excès de chlorure, on décante, on dessèche sur du carbonate de potassium sec. Le produit brut ainsi obtenu, après avoir été séché pendant 5 minutes sur l'anhydride phosphorique, est enfin fractionné par distillation.

a) *Éther propylique* $\text{CH}_3 > \text{CHCOOC}_3\text{H}_7$ normal.

Préparation effectuée sur 10 gr. de chlorure acide et 5 gr. d'alcool.

Point d'ébullition 154°-157° H = 728,7

Propriétés :

Réfraction moléculaire

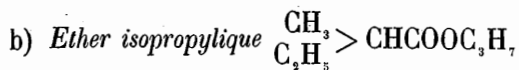
$t^\circ = 15^\circ$	$d_{15} = 0,8653$ (obs.)	$n_D = 1,40464$
R M observée		R M calculée
40,76		40,79

Volume moléculaire

Pour M = 144	observé	calculé
	166,4	165,7

Pouvoir rotatoire

$t^\circ = 15^\circ$	$l = 0,5$	$d_{15} = 0,8653$ (obs.)
$\alpha_D = + 0,859$		$[\alpha]_D = + 1,99$



Préparation effectuée sur : 7 gr. de chlorure acide et
3 gr. d'alcool.

Point d'ébullition $140^\circ\text{-}144^\circ$ à $\text{H} = 726,8$

Propriétés :

Réfraction moléculaire

$t^\circ = 19^\circ,2$	$d_{19,2}^\circ = 0,8510$ (obs.)	$n_D = 1,3989$
R M observée		R M calculée
40,90		40,79

Volume moléculaire

Pour $M = 144$	Observé	Calculé
	169,2	165,9

Pouvoir rotatoire

$t^\circ = 20^\circ$	$l = 0,5$	$d_{19,2}^\circ = 0,8510$ (obs.)
$\alpha_D = + 1,08$		$[\alpha]_D = + 2,54$



Préparation effectuée sur 12 gr. de chlorure acide et
7 gr. d'alcool.

Point d'ébullition $171^\circ\text{-}176^\circ$, $\text{H} = 727,35$

Propriétés :

Réfraction moléculaire

$t^\circ = 18^\circ$	$d_{18}^\circ = 0,8643$ (obs.)	$n_D = 1,4103$
R M observée		R M calculée
45,31		45,39

Volume moléculaire

Pour $M = 158$	Observé	Calculé
	182,8	182

Pouvoir rotatoire

$$t^{\circ} = 20^{\circ} \quad l = 0,5 \quad d_{18} = 0,8643 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_D = + 0,8025 \quad [\alpha]_D = + 1,86$$



Préparation effectuée sur 15 gr. de chlorure acide et 9,5 gr. d'alcool.

Point d'ébullition 161° - 165° , $H = 728,7$

Propriétés :

Réfraction moléculaire

$$t^{\circ} = 16^{\circ},2 \quad d_{16,2}^{\circ} = 0,8565 \text{ (obs.)} \quad n_D = 1,4060$$

R M observée	R M calculée
45,31	45,39

Volume moléculaire

Pour M = 158	Observé	Calculé
	184,5	181,8

Pouvoir rotatoire

$$t^{\circ} = 19^{\circ},1 \quad l = 0,5 \quad d_{16,2} = 0,8565 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_D = + 0,602 \quad [\alpha]_D = + 1,41$$



Préparation effectuée sur 12 gr. de chlorure acide et 7 gr. d'alcool.

Point d'ébullition 164° - 167° , $H = 723,27$

Propriétés :

Réfraction moléculaire

$$t^{\circ} = 16^{\circ},2 \quad d_{16,2} = 0,8534 \text{ (obs.)} \quad n_D = 1,40604$$

R M observée	R M calculée
45,48	45,39

Volume moléculaire

Pour M = 158	Observé	Calculé
	185,2	181,8

Pouvoir rotatoire

$$t^{\circ} = 20^{\circ} \quad l = 0,5 \quad d_{16,2} = 0,8534 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_D = + 0,904 \quad [\alpha]_D = + 2,12$$

Un essai effectué pour préparer l'éther dérivé du triméthyl carbinol n'a donné aucun résultat ; de même avec l'hydrate d'amylène.



Préparation effectuée sur 10 gr. de chlorure acide et 7 gr. d'alcool amylique racémisé.

Point d'ébullition $186^{\circ}\text{--}188^{\circ},5$, H = 726,8

Propriétés :

Réfraction moléculaire

$$t = 16^{\circ},2 \quad d_{16,2} = 0,8548 \text{ (obs.)} \quad n_D = 1,41527$$

R M observée	R M calculée
50,40	50,00

Volume moléculaire

Pour M = 172	Observé	Calculé
	201,2	197,9

Pouvoir rotatoire

$$t^{\circ} = 20^{\circ} \quad l = 0,5 \quad d_{16} = 0,8548 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_D = + 0,607 \quad [\alpha]_D = + 1,42$$

III. ÉTHERS ISOMÈRES DE L'ACIDE AMYLACÉTIQUE.

Pour les raisons développées plus haut à propos des éthers de l'acide valérique actif, la préparation des éthers de l'acide amylacétique a été effectuée par réaction du chlorure d'amylacétyle sur les alcools. Voici d'abord quelques détails sur la préparation de l'acide amylacétique et de son chlorure qui ont nécessité la mise en œuvre d'une assez grande quantité de bromure d'amyle actif; la préparation et les propriétés des éthers de l'acide amylacétique seront décrites plus loin.

Préparation du bromure d'amyle actif.

La préparation a été effectuée sur :

150 gr. d'alcool amylique actif,

138 gr. de brome,

15 gr. de phosphore rouge.

A l'alcool amylique placé dans un ballon convenablement refroidi avec de la glace et maintenu continuellement en agitation, on ajoute lentement la quantité indiquée de brome, puis la réaction s'achève d'elle-même. On distille sur un bain de sable ou un bain d'huile. Le bromure d'amyle brut est agité avec la soude caustique étendue (pas en excès), qui neutralise l'acide bromhydrique, et dissout le brome libre; après séparation de la couche aqueuse, on traite le bromure d'amyle avec l'acide sulfurique concentré qui dissout l'alcool amylique non transformé; le bromure d'amyle surnage; on le sépare au moyen de l'entonnoir à robinet. Après lavage à l'eau et dessiccation sur le chlorure de calcium, on le distille,

et l'on recueille la portion qui passe entre 116°-125° et pèse 117 gr.

Préparation de l'amylnalonate d'éthyle.



Nous avons obtenu cet éther à partir du bromure d'amyne et du malonate d'éthyle.

La préparation de cet éther a été effectuée sur :

107 gr. de bromure d'amyne actif,

100 » de malonate d'éthyle,

15 » de sodium,

180 » d'alcool éthylique absolu.

On dissout le sodium dans l'alcool. On verse cette solution dans un ballon contenant le malonate d'éthyle, et on ajoute, aussitôt après, le bromure d'amyne actif. Au bout de quatre heures d'ébullition, si le malonate donne encore une réaction alcaline, on distille une partie de l'alcool (100 gr. environ); on rajoute 10 gr. de bromure d'amyne et on chauffe de nouveau jusqu'à ce que la réaction ne soit plus alcaline. On distille et recueille la partie qui passe entre 240°-255°.

Préparation de l'acide amylnacétique.

On saponifie l'éther précédent par la potasse alcoolique. Les proportions employées sont :

86 gr. d'éther,

42 » de potasse caustique,

210 » d'alcool.

On chauffe environ 12 heures; au bout de ce temps la totalité de l'éther est saponifiée. On distille l'alcool, le

sel bibasique de sodium formé est décomposé par une solution d'acide sulfurique étendu. On extrait l'acide libre par l'éther éthylique. On distille l'éther. L'acide brut est chauffé pendant 4 heures à l'ébullition dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant ; il se décompose en CO^2 et $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$. On le sèche sur l'anhydride phosphorique pendant 15 minutes tout au plus. On distille et on recueille la partie qui passe entre 220° - 235° . On a obtenu ainsi 30 gr. d'acide. — Le même corps a été préparé antérieurement par Mlle Welt¹ à partir de l'amylacétylacétate d'éthyle.

Préparation du chlorure d'amylacétyle.



On laisse réagir l'acide amylacétique (2 molécules), et le trichlorure de phosphore (1 molécule), pendant deux ou trois jours à la température ordinaire, et on achève la préparation comme celle du chlorure de valéryle actif.

Propriétés :

Réfraction moléculaire

$t^\circ = 17,5$	$d_{17,5} = 0,9787$ (obs.)	$n_D = 1,4283$
R M observée		R M calculée
39,07		38,92

Volume moléculaire

Pour M = 148,5	Observé	Calculé
	151,8	154,4

¹ Welt. *Bull. Soc. chim.* (3) t. 13, p. 186.

Pouvoir rotatoire

$$t^{\circ} = 20 \quad l = 0,5 \quad d_{17,5} = 0,9787 \text{ (obs.)}$$

$$\alpha_D = + 1,175 \quad [\alpha]_D = + 2,401$$

Ethers de l'acide amylacétique.

Tous ces éthers ont été préparés comme ceux de l'acide valérique par réaction du chlorure d'amylacétyle sur les alcools propylique, isopropylique, butylique normal, isobutylique, butylique secondaire. Afin d'opérer dans des conditions aussi comparables que possible, toutes les préparations ont été menées de front; les cinq appareils contenant chacun le mélange d'un de ces alcools et du chlorure acide, ont été chauffés ensemble pendant douze heures, dans le même bain d'huile, à l'ébullition. Les éthers bruts ont été purifiés comme les éthers de l'acide valérique actif; sans que nous en ayons bien reconnu la cause, toutes ces opérations ont donné un bien meilleur rendement que celles relatives à la préparation des valérates.

a) *Amylacétate de propyle normal.*

Préparation effectuée sur 6 gr. de chlorure acide et 3 gr. d'alcool.

Point d'ébullition : 198°-200° H = 722,66

Propriétés :

Réfraction moléculaire

$$t^{\circ} = 16^{\circ},2 \quad d_{16,2} = 0,8688 \text{ (obs.)} \quad n_D = 1,4190$$

R M observée	R M calculée
49,99	50,00

Volume moléculaire

Pour M = 172

Observé

Calculé

198,0

198

Pouvoir rotatoire

 $t^{\circ} = 20^{\circ}$ $l = 0,5$ $d_{16,2} = 0,8688$ (obs.) $\alpha_D = + 0,812$ $[\alpha]_D = + 1,87$

b) Amylacétate d'isopropyle.



Préparation effectuée sur 6 gr. de chlorure acide et
3 gr. d'alcool.

Point d'ébullition 184° - 186° , H = 722,66*Propriétés :*

Réfraction moléculaire

 $t^{\circ} = 16,2$ $d_{16,2} = 0,8650$ (obs.) $n_D = 1,4159$

R M observée

R M calculée

49,88

50,00

Volume moléculaire

Pour = M 172

Observé

Calculé

198,8

198

Pouvoir rotatoire

 $t^{\circ} = 18^{\circ}$ $l = 0,5$ $d_{16,2} = 0,8650$ (obs.) $\alpha_D = 0,910$ $[\alpha]_D = + 2,104$

c) Amylacétate de butyle normale.



Préparation effectuée sur 5 gr. de chlorure acide et
3 gr. d'alcool.

Point d'ébullition 215° , H = 722,66

Propriétés:

Réfraction moléculaire

$t^{\circ} = 16^{\circ}2$	$d_{16,2} = 0,8668$ (obs.)	$n_D = 1,41217$
R M observée		R M calculée
54,49		54,60

Volume moléculaire

Pour M = 186	Observé	Calculé
	214,6	214,1

Pouvoir rotatoire

$t^{\circ} = 20^{\circ}$	$l = 0,5$	$d_{16,2} = 0,8668$ (obs.)
$\alpha_D = + 0,698$		$[\alpha]_D = + 1,61$

d) *Amylacétate d'isobutyle.*

Préparation effectuée sur 5 gr. de chlorure d'acide et
3 gr. d'alcool.

Point d'ébullition 208° - 210° , H = 722,66

Propriétés:

Réfraction moléculaire

$t^{\circ} = 16^{\circ}2$	$d_{16,2} = 0,8653$ (obs.)	$n_D = 1,41969$
R M observée		R M calculée
54,36		54,60

Volume moléculaire

Pour M = 186	Observé	Calculé
	214,5	214,1

Pouvoir rotatoire

$t^{\circ} = 20$	$l = 0,5$	$d_{16,2} = 0,8653$ (obs.)
$\alpha_D = + 0,553$		$[\alpha]_D = + 1,28$

e) *Amylacétate de butyle secondaire.*

Préparation effectuée sur 5 gr. de chlorure d'acide et 3 gr. d'alcool.

Point d'ébullition $190^\circ\text{--}200^\circ$, $H = 722,66$

Propriétés:

Réfraction moléculaire

$t^\circ = 16,2$	$d_{16,2} = 0,8656$	$n_D = 1,41748$
R M observée		R M calculée
54,10		54,00

Volume moléculaire

Pour M = 186	Observé	Calculé
	214,9	214,1

Pouvoir rotatoire

$t^\circ = 20^\circ$	$l = 0,5$	$d_{16,2} = 0,8656$ (obs.)
$\alpha_D = + 0,812$		$[\alpha]_D = + 1,88$

II^e PARTIE

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Les données expérimentales réunies dans la 1^{re} partie de ce travail permettent de comparer les isomères propyliques, et les isomères butyliques, au point de vue de leur action sur la lumière polarisée.

Isomères propyliques.

Les éthers propyliques dérivés de l'acide valérique

actif et de l'acide caproïque actif sont caractérisés par les pouvoirs rotatoires suivants :

	Acide valérique	Acide caproïque
éthers propyliques	+ 1.99	+ 1.87
» isopropyliques	+ 2.54	+ 2.10
» butyliques n.	+ 1.86	+ 1.61

Dans les deux séries, l'éther isopropylique est plus actif que l'éther propylique ; mais dans chacune d'elles, les pouvoirs rotatoires vont en décroissant lorsqu'on passe du terme propylique au terme butylique normal, c'est-à-dire lorsque le groupe variable devient plus lourd ; le radical isopropyle se comporte donc comme s'il était plus léger que le radical propyle. Ceci est la confirmation d'un résultat déjà signalé par l'un de nous et dont on trouve plusieurs autres vérifications dans les travaux de M. Freundler et de MM. Frankland et Mac Gregor. Lorsqu'on considère les éthers isomères propyliques étudiés par ces expérimentateurs on constate qu'ils se comportent comme ceux que nous avons étudiés plus haut, ce qui permet de formuler les deux règles suivantes :

1^o *Dans les séries homologues à pouvoirs rotatoires croissants, l'éther isopropylique est plus actif que son isomère propylique.*

2^o *Inversement dans les séries homologues à pouvoirs rotatoires décroissants, l'éther isopropylique est toujours moins actif que son isomère propylique.*

Ces règles paraissent générales.

Éthers butyliques.

Les éthers butyliques isomères donnent lieu à des

¹ Guye. *Bull. Soc. chim.* (3) t. 11, p. 1110.

remarques analogues aux précédentes. Voici nos mesures relatives à ce groupe d'éthers :

	Ethers amyliques ¹	Acide valérique	Acide caproïque
éther butylique n.	+ 2.99	+ 186.	+ 1.61
» isobutylique	+ 2.69	+ 1.41	+ 1.28
» butylique sec ^{re}	+ 3.02	+ 2.12	+ 1.88

Dans chaque série l'éther butylique secondaire est plus actif que le butylique normal, et celui-ci plus que l'isobutylique; d'autre part, dans chaque série les pouvoirs rotatoires vont en décroissant; on peut donc dire que le groupe butyle secondaire se comporte comme s'il était plus léger que le groupe butyle normal, et celui-ci, comme plus léger que l'isobutyle.

Dans les séries à pouvoirs rotatoires croissants, les radicaux butyliques isomères se comportent de même; par suite les éthers isobutyliques doivent être plus actifs que les isomères butyliques normaux; c'est en effet ce que l'on observe dans plusieurs séries étudiées par M. Freundler, notamment chez les dérivés des acides diacétyltartrique, dipropionyltartrique et dibutyryltartrique (voir plus loin un résumé de ces observations).

On peut donc formuler les règles suivantes :

1° *Dans les séries homologues à pouvoirs rotatoires croissants, l'éther butylique secondaire est moins actif que l'éther butylique normal, et celui-ci, moins actif que l'éther isobutylique;*

2° *Inversément, dans les séries homologues à pouvoirs rotatoires décroissants, l'éther butylique secondaire est plus*

¹ Ces éthers sont : le valérate n., l'isovalérate et le valérate racémique d'amyle que l'on peut regarder comme des butylformiates isomères d'amyle.

actif que l'isomère butylique normal, et celui-ci, plus actif que l'éther isobutylique.

Ces règles paraissent générales, comme celles relatives aux éthers propyliques. Elles démontrent en outre que chaque radical ou groupement d'atomes exerce sur le pouvoir rotatoire une influence spécifique déterminée, — difficile à dégager, il est vrai, des autres causes qui produisent l'activité optique, — mais que les faits établis plus haut ne permettent pas de méconnaître.

Cas général.

Nous n'avons considéré jusqu'à présent que les séries homologues à pouvoirs rotatoires croissants ou décroissants. Ces deux cas ne sont pas les seuls qui se produisent, puisque l'on rencontre de nombreuses séries homologues de corps actifs dans lesquelles le pouvoir rotatoire suit une allure différente ; indépendamment des séries à pouvoirs rotatoires croissants ou décroissants, on connaît plusieurs exemples de corps homologues dont les pouvoirs rotatoires commencent par croître, passent par un maximum, puis décroissent. Dans un travail publié par l'un de nous en collaboration avec M. Chavanne¹, on a relevé seize séries de corps actifs présentant ce caractère. On connaît d'autre part quelques séries homologues dont les pouvoirs rotatoires décroissent, passent par un minimum pour reprendre des valeurs croissantes ; nous mentionnerons à ce sujet un groupes d'éthers tartriques² ainsi que les éthers de l'acide β -méthyladipique ; comme

¹ Guye et Chavanne. *Bull. soc. Chim.* (3) t. 15, p. 276.

² Guye et Fayollat. *Idem.* (3) t. 13, p. 19.

on l'a fait observer¹, ce dernier cas paraît se produire lorsque les substitutions successives s'opèrent simultanément dans deux groupements liés au carbone asymétrique.

Il résulte de là que les règles données plus haut au sujet des éthers isomères propyliques et butyliques ne constituent que des cas très particuliers et que si l'on se place dans le cas général des diverses allures que peut prendre la courbe des pouvoirs rotatoires chez des corps homologues, l'influence spécifique propre aux divers groupements isomères sera parfois masquée par la forme de cette courbe. Voici les considérations qui nous paraissent de nature à faire néanmoins ressortir cette action spécifique :

Nous constatons d'abord que dans la série des éthers de l'acide valérique, les pouvoirs rotatoires des dérivés propyliques et butyliques vont en décroissant dans l'ordre suivant :

Éthers :	Isopro- pylique.	Butylique sec ^{re} .	Propyl. norm.	Butyl. norm.	Isobutyl.
[α]	+ 2,54	+ 2,12	+ 1,99	+ 1,86	+ 1,41

Si les radicaux isomères propyliques et butyliques exercent réellement sur le pouvoir rotatoire une action spécifique, appartenant en propre à chacun de ces radicaux, et si l'on range dans le même ordre toutes les séries homologues de corps actifs, l'allure des pouvoirs rotatoires devra toujours remplir l'une des quatre conditions suivantes : pouvoirs rotatoires décroissants, croissants, passant par un maximum, ou par un minimum.

¹ Guye et Chavanne. *Loc. cit.* p. 179. Dans ce dernier cas, il est bon de noter que la formule du produit d'asymétrie prévoit pour les termes élevés des séries le passage par un maximum.

Dans le tableau qui suit, nous avons réuni les principales données qui permettent de faire cette vérification.

Acides :	Isopro- pylique.	Butylique sec ^{re} .	Propyl. norm.	Butyl. norm.	Isobutyl.
I. Valérique.	+ 2,54	+ 2,12	+ 1,99	+ 1,86	+ 1,41
II. Caproïque.	+ 2,10	+ 1,88	+ 1,87	+ 1,61	+ 1,28
III. (Éthers amy- litiques ¹).	+ 3,05	+ 3,02	+ 2,76	+ 2,99	+ 2,69 (+ 2,52)
IV. Diacet-tartrique ²	+ 5,9	—	+ 7,0	+ 8,8	+ 11,8
V. Diprop. tartrique ²	—	—	+ 5,6	+ 6,9	+ 11,4
VI. Dibutyr. tartr. ²	—	—	+ 5,2	+ 6,0	+ 8,5
VII. Diacétylgly- rique ³ .	— 17,97	—	— 19,47	—	— 20,48
VIII. Acide mali- que ⁴ .	— 10,41	—	— 11,62	—	— 11,14
IX. Acide glycé- rique ⁵ .	— 11,82	— 10,58	— 12,94	— 13,19	— 14,23
X. Acide mathoxy- succinique ⁵ .	+ 53,00	—	+ 51,25	+ 46,43	+ 53,00

N.-B. — Ce tableau serait complet si nous y avions fait figurer les éthers tartriques simples et ceux de l'acide β -méthyladipique; nous avons écarté les premiers parce qu'ils se comportent comme des mélanges variables de deux corps actifs, ainsi que cela résulte d'observations qui seront prochainement publiées; quant aux éthers adipiques, les valeurs de leurs pouvoirs rotatoires sont jusqu'à présent si peu con-

¹ Ces éthers sont: isobutyrate, valérate racémique, butyrate valérate normal, isovalérate d'amyle, qu'on peut regarder comme dérivant du formiate d'amyle dans lequel on aurait remplacé successivement un atome H par les groupements isopropyle, butyle secondaire, propyle, butyle normal, isobutyle.

² Freundler, Thèse, Paris 1894. *Ann. Chim. Phys.*

³ Frankland et Mac Gregor. *Journ. of. chem. Soc.*, t. 63, p. 1415 et 1430.

⁴ Walden. *Zeitchr. f. phys. Chem.*, t. 17, p. 248.

⁵ Purdie et Williamson. *Journ. of. chem. Soc.*, t. 67, p. 979 (1895).

cordantes¹ que nous avons cru bien faire d'attendre que ces constantes soient mieux déterminées.

Malgré de nombreuses lacunes, — que nous nous occupons actuellement à combler, — il est aisé de constater que les divers groupes de corps étant rangés dans le même ordre que les éthers valériques, les pouvoirs rotatoires suivent toujours l'une des allures prévues : ils sont décroissants dans les séries I, II et III, croissants dans les séries IV, V, VI, VII, passent par un maximum dans la série VIII, et par un minimum dans les séries IX et X.

Nous nous empressons de reconnaître que la complexité du problème exigerait un plus grand nombre de vérifications que celles transcrites dans le tableau ci-dessus et qu'en particulier toutes les séries incomplètes devraient être terminées. Néanmoins, eu égard aux analogies que l'on rencontre dans l'étude d'autres propriétés physico-chimiques, et après avoir comparé nos expériences avec celles d'autres expérimentateurs, nous croyons pouvoir résumer les principaux résultats de nos recherches dans les conclusions suivantes :

1° Les groupements isomères propyliques et butyliques exercent sur le pouvoir rotatoire des corps dans la composition desquels ils entrent, une action spécifique propre, toujours la même dans des séries à pouvoirs rotatoires de même allure.

2° Cette action spécifique des divers groupements propyliques et butyliques se produit en sens inverse lorsqu'on

¹ Voir les observations de M. Freundler *Bull. Soc. chem.* (3), t. 13, p. 6 et 823) et celles de MM. Guye et Melikian *Comptes Rendus*, t. 123, p. 1291).

considère des séries homologues à pouvoirs rotatoires d'allures inverses.

3° Lorsqu'on veut conserver, aux courbes des pouvoirs rotatoires les formes générales qu'elles affectent dans chaque série homologue, les divers radicaux propyliques et isopropyliques doivent toujours être rangés dans le même ordre, qui est le suivant : Isopropyle, Butyle secondaire, Propyle, Butyle, Isobutyle.

4° Si l'on s'appuie sur la formule du produit d'asymétrie, cette dernière conclusion revient à dire qu'au point de vue optique tout se passe comme s'il existait entre les moments de ces radicaux les relations suivantes : Isopropyle < Butyle secondaire < Propyle < Butyle < Isobutyle.

Laboratoire de Chimie physique de l'Université de Genève,
juin 1897.

Genève. — Impr. REY & MALAVALLON, Pépissérie, 18
