

Comptes rendus
hebdomadaires des
séances de l'Académie
des sciences / publiés...
par MM. les secrétaires
perpétuels

Académie des sciences (France). Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des sciences / publiés... par MM. les secrétaires perpétuels. 1835-1965.

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF. Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :

*La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.

*La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer [ici](#) pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

*des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.

*des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

fournit pas un rendement en benzaldéhyde notablement supérieur à celui qu'on obtient avec l'acide-alcool.

Aldéhyde xylylique $1.4(\text{CH}_3)_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CHO}$. 2. — L'alcool trichloré correspondant se forme avec un rendement de 53 pour 100 quand on condense le dérivé magnésien de bromoparaxylène avec le chloral. C'est un liquide visqueux, légèrement jaune, bouillant à 158° sous 10^{mm} . Au cours de la condensation, une quantité notable de chloral est transformée en alcool trichloréthyle, fait déjà signalé par Jocitsch. L'ébullition prolongée du trichlorométhylxylylcarbinol avec une solution aqueuse de carbonate de potasse donne du chloroforme et de l'aldéhyde xylylique avec un rendement de 52 pour 100. On obtient, en même temps, l'acide-alcool correspondant (23 pour 100). Celui-ci, décomposé par la chaleur, donne à nouveau de l'aldéhyde.

L'aldéhyde xylylique a été déjà préparée par Harding et Cohen (*Am. Soc.*, t. XXIII, p. 594), et Bouveault (*Bull. Soc. chim.*, t. XVII, p. 941). Nous en avons préparé les dérivés suivants : semicarbazone, fines aiguilles blanches fondant à 217° ; *p*-nitrophénylhydrazone, petits cristaux rouges fondant à 182° ; *p*-xylylidène- β -naphtylamine, lamelles nacrées qui fondent à $86^\circ-87^\circ$; benzylphénylhydrazone, petites aiguilles légèrement jaunes qui fondent à 103° ; acide *p*-xylylidèncyanacétique, cristaux fondant à 174° .

CHIMIE ORGANIQUE. — *Action des alcools sur le benzylate de sodium.*
Note de M. MARCEL GUERBET, présentée par M. A. Haller.

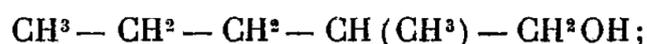
Dans une série de Notes présentées à l'Académie (*Comptes rendus*, t. CXXVIII, CXXXII, CXXXVII), j'ai déjà montré que les alcools primaires de la série grasse, chauffés à $220^\circ-230^\circ$ avec leurs dérivés sodés ou avec les dérivés sodés d'autres alcools, donnent naissance à des alcools plus condensés suivant la réaction



(m pouvant être égal à n).

La soude ainsi formée réagit ensuite sur les alcools présents dans le mélange pour les transformer partiellement en acides correspondants avec dégagement d'hydrogène.

C'est ainsi que l'alcool propylique $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{OH}$ et son dérivé sodé donnent l'alcool dipropylique



que l'alcool éthylique $\text{CH}_3 - \text{CH}_2\text{OH}$ et l'œnanthylalcoolate de sodium

$C^6H^5 - CH^2O Na$ donnent l'alcool nonylique normal



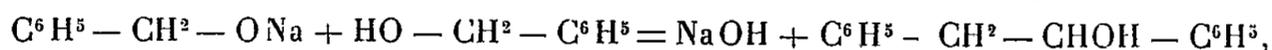
Dans le but d'étendre cette réaction à la série aromatique, j'ai condensé successivement le benzylate de sodium avec les alcools benzylique, éthylique et propylique.

Avec ces deux derniers alcools, la réaction s'effectue comme dans la série grasse et l'on obtient respectivement les alcools benzyléthylique $C^6H^5 - CH^2 - CH^2 - CH^2OH$, benzylpropylique $C^6H^5 - CH^2 - C^3H^6OH$ et les acides résultant de l'oxydation de ces alcools.

L'alcool benzylique, au contraire, chauffé à 220° - 230° avec son dérivé sodé, donne non pas le phénylbenzylcarbinol $C^6H^5 - CHOH - CH^2 - C^6H^5$, mais du stilbène $C^6H^5 - CH = CH - C^6H^5$, du dibenzyle



du toluène et de l'acide benzoïque. Il est bien probable, cependant, qu'il s'est tout d'abord formé du phénylbenzylcarbinol suivant l'équation



et que le stilbène et le dibenzyle sont des produits secondaires issus de cet alcool.

MM. Limpricht et Schwanert (*Liebig's Annalen der Chemie*, t. CLV, p. 62) ont, en effet, montré que cet alcool perd 1^{mol} d'eau en donnant du stilbène, quand on le chauffe à 170° avec la potasse alcoolique.

Il est à supposer que cette même décomposition s'est effectuée en présence du benzylate de sodium, puis qu'une partie de stilbène, d'abord formé, a donné du dibenzyle sous l'action de l'hydrogène naissant. Je me suis, en effet, assuré que le stilbène, chauffé à 220° - 230° avec de l'éthylate de sodium, se transforme en dibenzyle.

Quant au toluène, formé dans l'action du benzylate de sodium sur l'alcool benzylique, il provient certainement d'une réaction analogue à celle qui donne ce même carbure quand on chauffe l'alcool benzylique avec la potasse alcoolique (CANNIZARO, *Liebig's Annalen der Chemie*, t. XCII, p. 114) et aussi, peut-être, se forme-t-il par la réduction du dibenzyle par l'hydrogène naissant.

Action de l'alcool benzylique sur son dérivé sodé. — Dans un ballon de cuivre, on chauffe à reflux 200^g d'alcool benzylique avec 14^g de sodium. Le métal se dissout rapidement en formant du benzylate de sodium, tandis qu'il se dégage de l'hydrogène en abondance. Bientôt, ce dégagement se ralentit beaucoup, la dissolution de sodium

est complète. On retourne alors le réfrigérant et l'on règle la chauffe pour maintenir le mélange à 225°. A cette température, le dégagement d'hydrogène continue lentement, indice de la réaction qui s'opère; les vapeurs d'alcool benzylique se condensent dans le col du ballon, tandis qu'un peu de toluène distille. Après 24 heures de chauffe, le dégagement d'hydrogène s'est beaucoup ralenti, on met fin à l'expérience et on laisse refroidir le mélange à l'abri de l'air. On traite la masse par l'eau, on fait passer dans le mélange un courant d'anhydride carbonique pour saturer la soude; on sépare la solution aqueuse de l'huile surnageante et on l'acidule par l'acide sulfurique; elle fournit ainsi 65^g d'acide benzoïque. On a recueilli, d'autre part, 15^g de toluène distillant de 108° à 115°.

Le composé huileux est desséché sur le carbonate de potasse, puis soumis à la distillation fractionnée sous 15^{mm} de mercure. On recueille les fractions suivantes: de 99° à 110°, 75^g formés surtout d'alcool benzylique; de 110° à 170°, 10^g; de 170° à 200°, 16^g; de 200° à 230°, 2^g; au-dessus de 230°, 5^g. Les fractions 110°-170° et 170°-200° sont solides. Elles fournissent par essorage un produit incolore qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. C'est un carbure d'hydrogène présentant la composition du dibenzyle C¹⁴H¹⁴, possédant l'odeur anisée de ce composé et fondant comme lui à 51°-52°.

La fraction 200°-230° et le résidu de la distillation sont liquides; ils laissent bientôt déposer des cristaux qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool. Ils forment alors des paillettes incolores, fusibles à 123°-124°, comme le stilbène C¹⁴H¹², dont ils possèdent d'ailleurs la composition.

Action des alcools éthylique et propylique sur le benzylalcoolate de sodium. — On prépare des tubes renfermant chacun 1^g,10 de sodium, environ 8^g d'alcool éthylique, 8^g d'alcool benzylique et on les scelle à la lampe après dissolution complète du sodium. On les chauffe ensuite à 220°-230° durant 24 heures. On traite ensuite le contenu des tubes comme il a été dit pour le produit de la réaction de l'alcool benzylique sur le benzylalcoolate de sodium, et l'on soumet à la distillation fractionnée le produit huileux obtenu. Le traitement de 104^g d'alcool benzylique a donné ainsi, comme fraction principale: 10^g de liquide renfermant du toluène et distillant avant 150°, 46^g d'alcool benzylique entre 200° et 210°; 12^g d'un liquide à odeur de storax, distillant de 232° à 238°; enfin 12^g de résidu liquide.

La fraction 232°-238°, rectifiée de nouveau, distille pour la plus grande partie de 235° à 237°. Elle possède le point d'ébullition, l'odeur et la composition de l'alcool phénylpropylique C⁶H⁵ — CH² — CH² — CH²OH. Oxydé par l'acide chromique en dissolution dans l'acide acétique, ce composé fournit d'ailleurs, comme cet alcool, l'acide hydrocinnamique fusible à 47°-48°.

En faisant réagir sur le benzylalcoolate de sodium l'alcool propylique normal, comme il vient d'être dit pour l'alcool éthylique, j'ai obtenu de même un alcool bouillant à 244°-246° et répondant à la formule C¹⁰H¹⁴O. Sa constitution n'a pas encore été établie par l'expérience; mais, d'après ce que nous savons sur l'enchaînement des molécules dans cette réaction des alcools sur les alcoolates de sodium (*Annales de Chimie et de Physique*,

7^e série, t. XXVII, p. 67), il est bien probable que cet alcool a pour formule $C^6H^5 - CH^2 - CH(CH^3) - CH^2OH$.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Constitution chimique et propriétés biologiques du protoplasma du bacille de Koch.* Note de MM. JULES AUCLAIR et LOUIS PARIS, présentée par M. Armand Gautier.

On connaît jusqu'ici deux variétés de poisons tuberculeux : des poisons solubles, dont l'effet est surtout général (*tuberculines*); des poisons insolubles lentement et difficilement résorbables, dont l'action se fait principalement sentir au point même où ils ont été déposés (*substances adipo-cireuses*).

Nous avons isolé et étudié une troisième variété de poisons tuberculeux, dont les effets sont à la fois locaux et généraux; ces poisons représentent la matière protoplasmique du bacille de Koch.

La séparation de cette protéine est réalisée au moyen d'épuisements fractionnés du bacille de Koch. Il faut avoir soin de ne faire agir sur le bacille, au cours de cette opération, que des réactifs sans action sur l'édifice moléculaire de la protéine étudiée, même après contact prolongé.

Les acides minéraux et les alcalis caustiques doivent être évités; le choix des liquides extracteurs reste limité aux solutions diluées de sels neutres à réaction alcaline, et à l'acide acétique concentré. C'est à ce dernier que nous nous sommes arrêtés, après essai comparatif.

Les bacilles tuberculeux débarrassés de leurs protéines solubles et de leurs substances adipo-cireuses, ne contiennent plus que la substance qui fait l'objet de ce travail, et une petite quantité d'une matière soluble, probablement en se modifiant, dans la potasse caustique étendue; sans doute une nucléine difficilement soluble. Elle est accompagnée d'un peu de cellulose.

La masse bacillaire est chauffée à 80° au bain-marie, avec de l'acide acétique pur et concentré pendant 1 heure; on décante l'acide surnageant qui est devenu visqueux et a pris une teinte jaune. Après avoir répété cette opération jusqu'à épuisement complet, les liqueurs sont réunies et abandonnées au repos. Le liquide ne tarde pas à laisser déposer, par refroidissement, des flocons qui deviennent plus abondants par addition d'eau. On sature avec une solution étendue de soude caustique de façon à conserver une légère acidité. La protéine précipite et se rassemble en flocons épais; après repos, on siphonne avec précaution le liquide et on lave à l'eau chaude jusqu'à disparition de réaction acide. Après lavage à l'alcool à 80°, on recueille le précipité dans un vase contenant de l'alcool à 95°; il blanchit et se rassemble en grumeaux. Au bout de 1 heure, on jette sur un filtre, on lave à l'éther, puis on abandonne à la dessiccation dans le vide.