

# THÈSES

PRÉSENTÉES  
A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LILLE  
POUR OBTENIR  
LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES  
PAR

**M. ARTHUR HIEULLE**

Assistant de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Lille

---

**PREMIÈRE THÈSE : RECHERCHES SUR L'ALDÉHYDE FORMIQUE, L'ACIDE  
GLYOXYLIQUE ET QUELQUES URÉIDES.**

**DEUXIÈME THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.**

*Soutenues le Janvier 1928, devant la Commission d'examen*

MM. MAIGE ..... , Président.  
FOSSE..... } Examinateurs.  
PAUTHENIER }

---

LIBRAIRIE MARQUANT, ÉDITEUR  
LILLE — 98, Rue Léon-Gambetta, 98 — LILLE



# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

**M. ARTHUR HIEULLE**

Assistant de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Lille

— — —  
**PREMIÈRE THÈSE** : RECHERCHES SUR L'ALDÉHYDE FORMIQUE, L'ACIDE  
GLYOXYLIQUE ET QUELQUES URÉIDES.

**DEUXIÈME THÈSE** : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

*Soutenues le Jancier 1928, devant la Commission d'examen*

MM. MAIGE ..... Président.  
FOSSE ..... } Examinateurs,  
PAUTHENIER }  
— — —  
— — —

LIBRAIRIE MARQUANT, ÉDITEUR  
LILLE — 98, Rue Léon-Gambetta, 98 — LILLE

1927

UNIVERSITÉ DE LILLE

---

FACULTÉ DES SCIENCES

---

---

MM.

Doyen. . . . . MAIGE. . . . . Botanique générale et appliquée.

Doyen honoraire. . . . . DAMIEN.

Professeurs honoraires . . . . . HALLEZ.

CHATELET . . . . . Recteur de l'Académie.

BARROIS . . . . . Membre de l'Institut.

BRUHAT. . . . . Professeur à la Sorbonne.

SWYNGEDAUW. . . Physique et Électricité industrielle

MALAQUIN . . . . Zoologie générale et appliquée.

PÉLABON. . . . . Chimie générale.

PASCAL. . . . . Chimie appliquée.

CHAZY. . . . . Calcul différentiel et intégral.

GAMBIER. . . . . Mathématiques générales.

BERTRAND . . . . . Paléo-botanique.

FOSSE. . . . . Chimie organique.

PAILLOT . . . . . Physique expérimentale

PARISELLE . . . . . Chimie physique.

PRUVOST . . . . . Géologie et Minéralogie.

BÉGHIN. . . . . Mécanique rationnelle et appliquée.

DEHORNE. . . . . Histologie comparée et Biologie maritime.

PAUTHENIER. . . . . Physique générale.

LERICHE . . . . . Géologie générale et Géographie physique

JOUNIAUX. . . . . Chimie appliquée.

CHAPELON . . . . . Mathématiques.

KAMPÉ DE FÉRIET Mathématiques.

LAGRANGE . . . . . Mathématiques.

DOLLE. . . . . Hydrologie.

FLEURY. . . . . Physique générale.

DUBOIS . . . . . Géologie.

MORAND . . . . . Physique.

Maîtres de Conférences. . . . . BOURY . . . . .

---

A MON CHER MAITRE

M. LE PROFESSEUR R. FOSSE

*Hommage de profonde reconnaissance  
et de respectueux dévouement.*



# PREMIÈRE THÈSE

---

## RECHERCHES

sur l'aldéhyde formique, l'acide glyoxylique  
et quelques uréides

---

## INTRODUCTION

---

Les recherches exposées dans cette thèse concernent :

- 1<sup>o</sup> L'aldéhyde formique ;
- 2<sup>o</sup> L'acide glyoxylique ;
- 3<sup>o</sup> Des uréides dérivés de l'acide carbonique ;
- 4<sup>o</sup> Des uréides dérivés de l'acide glyoxylique ;
- 5<sup>o</sup> Des bases pyrimidiques : uracyle et thymine.

**1<sup>o</sup> Aldéhyde formique.** — Pour beaucoup de physiologistes, l'acide cyanhydrique serait, chez les végétaux, le premier terme de l'assimilation de l'azote, et de ce nitrile dériveraient tous les protides. Il se formerait aux dépens de l'acide azotique et de l'aldéhyde formique par *phénomène de réduction*. M. Fosse a montré qu'un *processus d'oxydation* peut lui donner naissance à partir de l'ammoniac et de la formaldéhyde.

Nous avons démontré que l'aldéhyde formique présente une très grande aptitude à former de l'acide cyanhydrique. Des corps, appartenant à différentes fonctions, ont été étudiés au même point de vue.

**2<sup>o</sup> Acide glyoxylique.** — Nous avons constaté qu'une réaction colorée, supposée spécifique de la formaldéhyde, appartient également à l'acide glyoxylique, ce qui nous a conduit à rechercher une combinaison bien définie de cet acide pour les différencier l'un de l'autre.

**3<sup>o</sup> et 4<sup>o</sup> Uréides dérivés des acides carbonique et glyoxylique.** — Ils ont été caractérisés sous forme de composés xanthylés, qui ont servi à la recherche de l'allantoïne et de l'acide allantoïque dans des milieux biologiques.

**5<sup>o</sup> L'uracyle et la thymine** ont été identifiés d'une façon très nette par les actions successives de l'hydrazine et du xanthydrol.

Ce travail m'a été suggéré par M. le Professeur Fosse, et accompli au laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de Lille. J'ai pu le mener à bonne fin grâce aux conseils éclairés et aux encouragements bienveillants de M. Fosse, qui a mis à ma disposition une installation complète de microanalyse.

Que mon maître veuille bien me permettre de lui en exprimer toute ma reconnaissance et de l'assurer de mon respectueux attachement.

M. le Doyen Maige, qui m'a toujours réservé un bienveillant accueil, m'a prodigué de précieux encouragements. Qu'il m'autorise à lui offrir, avec l'hommage de mon profond respect, mes bien sincères remerciements.

Je suis très reconnaissant à M. le Professeur Pauthenier de l'intérêt qu'il me porte, et le prie de vouloir bien agréer mes sentiments respectueusement dévoués.



# PREMIÈRE PARTIE

---

## RECHERCHES SUR L'ALDÉHYDE FORMIQUE

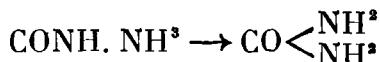
---

### CHAPITRE PREMIER

#### *Aptitude de cet aldéhyde à former l'acide cyanhydrique par oxydation en milieu argentico-ammonical*

---

1. — L'acide cyanique précède et engendre l'urée, comme dans la synthèse de Woehler lorsqu'on traite par



le permanganate de potassium, en présence d'ammoniaque, une foule de principes naturels ou artificiels : protides, acides aminés, glucides, glycérine, formaldéhyde, cétones, acides, amines, amides, nitriles et carbylamine (1).

Quel est le terme précurseur qui, dans ces expériences, produit l'acide cyanique ? Ce ne peut être que l'acide cyanhydrique.

On sait, en effet, avec quelle facilité les cyanures se transforment en cyanates, soit par voie sèche (Liebig, Woehler, Wurtz, Bell), soit par voie humide (Masson, Reyhler, Volhard, Ullmann, Paterno, etc.).

Tandis que l'acide cyanhydrique se forme souvent dans l'oxydation nitrique de substances non azotées (Gill et Meusel, Buols, Evans et Desch, Seyewetz et

---

(1) R. Fosse. Comptes rendus, t. 168, 1919, p. 320, 908, 1164 ; t. 169, 1919, p. 91 ; t. 171, 1920, p. 635, 722 ; t. 172, 1921, p. 161, 684, 1240 ; t. 173, 1921, p. 318.

Poyzat, etc.), on n'avait jamais pu, par contre, l'obtenir par l'action de réactifs oxydants sur l'ammoniaque et les corps sans azote.

M. Fosse, après de longues recherches, est parvenu à le déceler dans les réactions d'oxydation, productrices de carbimide et de carbamide. Après de nombreux essais infructueux, ce nitrile lui est apparu à l'état de traces, puis il a, enfin, découvert les conditions qui permettent de stabiliser, d'isoler aisément et de doser, parfois en quantités notables, ce terme intermédiaire, demeuré si longtemps insaisissable.

Pour atteindre ce but, M. Fosse a provoqué l'oxydation en présence d'un sel d'argent ou de mercure. En employant cette méthode, dont la technique sera exposée plus loin, il a pu obtenir ce nitrile dans les proportions suivantes : 0 gr. 8 à 1 gr. 7 pour 100 (glucose, sucre de canne, dextrine, amidon, cellulose) ; 3 gr. 6 pour 100 (glycérine) ; 8 gr. 58 pour 100 (aldéhyde formique) (1).

2. — *Cette aptitude de la formaldéhyde à former de l'acide cyanhydrique nous ayant frappé, nous nous sommes proposé de rechercher s'il n'était pas possible d'améliorer ce rendement.*

L'ACIDE CYANHYDRIQUE, TERME INTERMÉDIAIRE INSTABLE, PRÉCURSEUR DE L'ACIDE CYANIQUE ET DE L'URÉE, PEUT ÊTRE ISOLÉ AVEC DES RENDEMENTS DE 30 A 37 POUR 100, lorsqu'on traite par des doses massives de  $MnO_4K$  de très petites quantités de  $CH_3O$ , au sein de l'ammoniaque concentrée, en présence de sel d'argent et de  $NH_4Cl$ .

EXPÉRIENCE. — Un large tube à essais (diamètre : 22 à 25  $\text{mm}$ ) reçoit le polyoxyméthylène sec (environ

---

(1) R. FOSSE, Comptes rendus, t. 173, p. 1370.

0 gr. 01) pesé à la balance de précision, et de l'ammoniaque concentrée (10 cm<sup>3</sup>), ou bien la solution ammoniacale de ce corps à 1/1.000 (10 cm<sup>3</sup>) ; le chlorure d'ammonium (1 gr. 5 à 1 gr. 7) et, après dissolution, le nitrate d'argent (0 cm<sup>3</sup> 5 à 1 cm<sup>3</sup> de liqueur normale) ; puis, finalement, en une seule fois, le permanganate de potassium pulvérisé (5 gr.).

On rince les parois du vase avec de l'ammoniaque concentrée (10 cm<sup>3</sup>) et on triture la mixture avec la tige d'un thermomètre, en refroidissant par un courant d'eau, ou en laissant la température s'élever spontanément. La décoloration du persel est terminée en quelques minutes.

On essore et lave le précipité à l'eau ammoniacale chaude.

*Recherche de l'aciae cyanhydrique.* — Quelques centimètres cubes du filtrat sont acidulés avec de l'acide nitrique ; il se forme un précipité que l'on recueille, lave et chauffe avec une solution de chlorure de potassium ; la liqueur ainsi obtenue donne avec intensité les réactions du bleu de Prusse et du sulfocyanate ferrique.

*Dosages.* — L'acide cyanhydrique est titré par la méthode de Denigès (1) dans le produit de la distillation des liqueurs d'oxydation, additionnées d'acide sulfurique et de zinc.

Le tableau suivant indique les résultats de quelques expériences effectuées dans les conditions indiquées.

---

(1) DENIGÈS, Chimie analytique, 1920, p. 664.

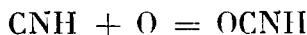
CH <sup>2</sup> O	Ammoniaque	Liqueur N/4 Ag	NH <sup>4</sup> Cl	MnO <sup>2</sup> K	Durée	Température	Liqueur N/10 Ag	Rendement HCN
gr.	cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>	gr.	gr.	min.		cm <sup>3</sup>	%
0,0105	15	0,5	1,7	5	7	67°	0,70	36,
0,01075	25	0,5	1,7	5	5	50°	0,60	30,1
0,0138	20	0,5	1,7	5	8	52°	0,78	30,5
0,0115	20	2	1,7	5	7	58°	0,80	37,5
0,01	10	1	1,7	5	6	55°	0,56	30,2
0,01	20	1	1,7	5	5	60°	0,63	34
0,01	20	1	1,7	5	6	55°	0,60	32
0,01	20	1	1,7	5	6	55°	0,56	30,2
0,01	20	1	1,7	5	6	55°	0,62	33,4
0,01	20	1	1,7	5	5	60°	0,66	35,6
0,01	20	1	1,7	5	5	62°	0,66	35,6
0,01	20	1	1,7	5	5	62°	0,67	36,1

3. — La majeure partie de l'oxygène du permanganate sert à oxyder de l'ammoniaque, qui passe à l'état d'acide nitreux et nitrique. La transformation de l'aldéhyde formique et de l'ammoniac en acide cyanhydrique :



n'en utilise qu'une proportion très faible.

D'autre part, la présence de sel d'argent dans le milieu oxydant ne permet pas d'immobiliser complètement l'acide cyanhydrique et de l'empêcher de se transformer en acide cyanique par oxydation :



**EXPÉRIENCE.** — Après avoir oxydé l'aldéhyde formique, en milieu argentico-ammoniacal, selon le mode opératoire indiqué plus haut, on chauffe le tube réactionnel une heure, vers 95°, avec du chlorure d'ammonium, afin de transformer en urée le cyanate d'ammonium.

nium, qu'il peut éventuellement contenir ; on ajoute de l'acide acétique (10 cm<sup>3</sup>), refroidit pour faire déposer les chlorures, essore et lave avec de l'acide acétique (17 cm<sup>3</sup>) et de l'eau (4 cm<sup>3</sup>). Le filtrat, additionné de 1 cm<sup>3</sup>,5 de solution de xanthydrol dans l'alcool méthylique à 1/10, abandonne la dixanthylurée, que l'on recueille le lendemain.

I. — CH<sup>2</sup>O : 0 gr. 013 ; urée dixanthylée : 0 gr. 0745.  
D'où urée ou cyanate d'ammonium pour 100 : 101 gr. 36.

IL — CH<sup>2</sup>O : 0 gr. 0102 ; urée dixanthylée : 0 gr. 0635. D'où urée ou cyanate d'ammonium pour 100 : 88 gr. 93.

Si on recherche l'urée contenue dans la liqueur argentico-ammoniacale d'aldéhyde, après oxydation et avant chauffage, on n'en trouve que des traces.

4. — Ainsi, la destruction par oxydation énergique, la combustion par voie humide, d'un composé naturel, oxygéné et sans azote, engendre une substance, *dépourvue d'oxygène et renfermant de l'azote*.

Pour expliquer la présence si souvent constatée de l'acide cyanhydrique dans les plantes (Robiquet, Bouthron-Charlard, Dunstan, Henry, Jorissen, Greshoff, Treub, Guignard, Bourquelot, Gabriel Bertrand, etc.), on n'a proposé que des phénomènes de *réduction*, en prenant comme source d'azote : les nitrates, et de carbone : soit la formaldéhyde (A. Gautier), soit les hydrates de carbone (Ravenna).

Nos expériences conduisent à penser que ce terme, intermédiaire entre l'azote minéral et l'azote organique, qui, d'après Gautier et Treub, engendre les protides végétaux, peut aussi se former dans la cellule de la plante, en dehors de l'acte chlorophyllien, aux dépens de la formaldéhyde d'une part, et de l'ammon-

*niaque ou de ses produits d'oxydation incomplète, d'autre part.*

La formation par la cellule végétale de l'ammoniaque, qu'on trouve d'ailleurs dans tous les tissus animaux, s'appuie sur les phénomènes de réduction, subis par les nitrates dans les plantes (Schloesing fils) et s'accorde, en outre, avec la propriété de ces êtres vivants, d'assimiler indifféremment l'azote nitrique ou l'azote ammoniacal (Muntz, Mazé).

*Puisque l'acide cyanhydrique est un produit instable de l'oxydation de l'ammoniaque et de l'aldéhyde formique, il est permis de se demander si ce puissant agent de synthèse ne prend pas transitoirement naissance dans les végétaux et les animaux, pour disparaître aussitôt en créant de nouveaux principes.*

---

## CHAPITRE II

**Synthèse de l'acide cyanhydrique par oxydation,  
en milieu argentico-ammoniacal, d'alcools, de phénols  
et d'amines**

---

Les hydrates de carbone, la glycérine et l'aldéhyde formique (1) ne sont pas les seuls corps susceptibles de produire l'acide cyanhydrique ; la même faculté appartient aussi à plusieurs représentants des fonctions : alcool, phénol et amine. Les rendements varient avec la nature des substances, les facteurs de la réaction, ainsi que, parfois, sous de très faibles influences.

**Alcools.** — L'acide cyanhydrique formé par 100 cm<sup>3</sup> de méthanol atteint 0 gr. 2 à 0 gr. 5 (oxydant : MnO<sup>4</sup>K), 1 gr. 3 à 1 gr. 5 ( $[\text{MnO}_4^-]^2 \text{Ca}$ ), 2 gr. 4 (MnO<sup>4</sup>K + NH<sup>4</sup>Cl).

Avec l'éthanol, rendement maximum : 0 gr. 5 pour 100. L'acétamide, obtenue par oxydation électrolytique de l'éthanol et de l'ammoniaque (2), apparaît aussi dans nos expériences. Le butanol conduit à des rendements nuls ou extrêmement faibles : 0 gr. 05 pour 100.

**Phénols.** — L'oxydation du phénol, des ortho et para-crésols, de la résorcine, par MnO<sup>4</sup>K + NH<sup>4</sup>Cl peut donner 4 gr. 3 à 5 gr. 1 de CNH pour 100 ; celle des naphtols n'en produit dans les mêmes conditions, que 0 gr. 6 à 1 gr. 35.

**Amines.** — Tandis que l'acide cyanhydrique est engendré, en quantités notables ou considérables, aux

---

(1) R. FOSSE, Comptes rendus, t. 173, 1921, p. 1370.

(2) FICHTER, Zeitschrift fur Elektrochemie, t. 35, 1922, p. 652.

dépens de l'aniline (9 gr. 1 pour 100), de la méthylamine (28 gr. 5 pour 100) et de la diméthylamine (25 gr. 9 pour 100), ce corps n'apparaît, au contraire, qu'en très minime proportion (0 gr. 2), lorsqu'on oxyde l'éthylamine dans les mêmes conditions.

Les résultats des expériences sont consignés dans les tableaux suivants :

SUBSTANCE	Poids en gr. ou vol. en cm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O	NH <sub>3</sub> conc.	NH <sub>4</sub> Cl	MnO <sub>4</sub> K	(MnO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	NO <sub>3</sub> Ag	Temp. max. de l'oxydation	Liq. N/10 NO <sub>3</sub> Ag	HCl en gr. pour 100 gr. ou cm <sup>3</sup>
		cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup>		gr.	gr.	gr.		cm <sup>3</sup>	gr.

### ALCOOLS

1 Méthanol . .	1 <sup>cmc</sup>		20	10		0,5	50°	0,5	0,27	
2 " . .	0,5		50	10	20	1	27°	0,5	0,54	
3 " et CO <sub>3</sub> Cu	1		50		10	1	27°	1,5	0,81	
4 Méthanol . .	1		20			10	0,5	80°	2,1	1,13
5 " . .	1		20			10	0,5	56°	2,5	1,35
6 " . .	1		25			10	0,5	36°	3	1,62
7 " . .	0,1		15	2	6		0,6	58°	0,45	2,43
8 " . .	0,1		15	3	9		0,6	59°	0,45	2,43
9 " . .	0,1		15	2	6		0,6	21°	0,45	2,43
10 Ethanol . .	0,1	5	20	4	9		0,5	50°	0,6	0,32
11 " . .	0,1		15	2	6		0,3	62°	0,1	0,54
12 " et CO <sub>3</sub> Cu	0,1	10	15	2	6		0,3	72°	0	0
13 Butanol . .	0,1		15	2	6		0,3	70°	0	0
14 " . .	1		15	3	9		0,5	25°	0,1	0,054

### PHÉNOLS

15 Phénol . .	0,5 <sup>gr.</sup>	40	15			10	1	46°	0,6	0,64
16 " . .	0,5	20	10			10	1	43°	0,5	0,54
17 Pyrocatechine .	1	20	5			10	1	45°	2,2	1,18

SUBSTANCE	Poids en gr. ou vol. en cm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> O gr.	NH <sub>3</sub> conc. cm <sup>3</sup>	NH <sub>4</sub> Cl gr.	MnO <sup>4</sup> K gr.	(MnO <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Ca gr.	NO <sup>3</sup> Ag gr.	Temp. max. de l'oxy- dation	Liq. N/10 NO <sup>3</sup> Ag cm <sup>3</sup>	HCN en gr. pour 100 gr. ou cm <sup>3</sup>
	gr.									
18 Pyrocatechine .	1	10	10			10	1	55°	2,1	1,43
19 Résorcine .	1	10	10			10	1	50°	2,2	1,18
20 " .	0,5	10	10			10	1	40°	1,6	1,72
21 Hydroquinone .	1	10	10			10	1	49	0,9	0,48
22 Phénol . .	0,1		15	3	9		0,5	78°	0,95	5,13
23 " . .	0,1		15	2	6		0,3	81°	0,85	4,59
24 O. résol. .	0,1		15	3	9		0,5	71°	0,9	4,89
25 P. résol. .	0,1		15	3	9		0,5	81°	0,8	4,32
26 Résorcine .	0,1		15	3	9		0,6	87°	0,85	4,67
27 " . .	0,1		15	2	6		0,6	81°	0,9	4,86
28 Naphtol A. .	1		30	3	9		0,5	73°	1,15	0,61
29 " . .	0,1		15	2	6		0,5	73°	0,2	1,08
30 Naphtol B. .	1		15	3	9		0,5	91°	1,3	0,7
31 " . .	0,1		15	2	6		0,5	91°	0,2	1,08
32 " . .	0,1		15	3	9		0,5	93°	0,25	1,35

## AMINES

33 Méthylamine . .	0,052		15	3	9		0,5	77°	2,75	28,55
34 " . .	0,052		15	2	6		0,5	75°	2,5	25,9
35 Diméthylamine .	0,0928		15	3	9		0,5	91°	3,1	18,
36 " . .	0,0928		15	3	9		0,5	75°	3,95	22,9
37 Ethylamine . .	0,1		15	3	9		0,5	83°	0,05	0,27
38 Aniline . .	0,5		15	3	9		0,5	95°	2,9	3,43
39 " . .	0,1	5	15	39	9		0,5	89°	1,25	6,65
40 " . .	0,1	5	15	3	9		0,5	83°	1,7	9,18



## DEUXIÈME PARTIE

---

### RECHERCHES SUR L'ACIDE GLYOXYLIQUE

---

#### CHAPITRE PREMIER

##### Réaction colorée

---

De nombreux auteurs se sont efforcés de démontrer l'existence chez les végétaux de l'aldéhyde formique, qui, d'après la célèbre hypothèse de Baeyer, dérivée des travaux de Boussingault et de Berthelot (1), résulterait de l'action de la lumière et de la chlorophylle sur l'acide carbonique atmosphérique :



Plusieurs biochimistes pensent que tout le carbone des végétaux provient de l'aldéhyde formique, puisqu'on retrouve ce corps dans les feuilles, ainsi que l'atteste la réaction colorée de Schryver, spécifique de cet aldéhyde. Schryver (2) a découvert, en effet, qu'une belle coloration rouge fuchsine, intense, se déclare lorsque de très petites quantités de formaldéhyde sont mises en contact de chlorhydrate de phénylhydrazine, de ferricyanure de potassium et d'acide chlorhydrique concentré.

---

(1) MAQUENNE : Sur la théorie de la fonction chlorophylienne (Bull. Soc. Chimique, t. 35, juin 1924, p. 651).

(2) G. BERTRAND et THOMAS : Manipulations de chimie biologique, 3<sup>e</sup> édition, 1919, p. 441.

L'aldéhyde formique n'est pas le seul corps capable de donner la réaction de Schryver. Cette propriété appartient aussi à l'acide glyoxylique, dont on a depuis longtemps signalé la présence chez des végétaux (Brunner et Chuard (1), Lippmann).

A la réaction classique, production d'une coloration violette, avec l'acide glyoxylique, en milieu sulfurique, en présence des protéiques (Adamkiewicz, Hopkins et Cole) ou l'indol et ses dérivés (Eppinger, Dakin), nous pouvons en ajouter une autre beaucoup plus sensible.

*Une coloration rouge fuchsine intense apparaît lorsqu'on traite l'acide glyoxylique par le réactif employé par Schryver pour caractériser l'aldéhyde formique (5).*

Afin d'établir avec certitude que c'est bien l'acide glyoxylique pur, exempt de formol, qui produit cette réaction, nous opérons avec le glyoxylate de calcium pur :



décrit par Debus (2), Fischer et Geuther.

**EXPÉRIENCE.** — Si à 10 centimètres cubes de solution à 1/1000 d'acide glyoxylique pris sous la forme de son sel de calcium, ou à 10 cm<sup>3</sup> de solution de formol, contenant par litre la même proportion moléculaire, on ajoute les composants du réactif de Schryver :

Solution de chlorhydrate de phénylhydrazine à 1/100.	2 cm <sup>3</sup>
Solution de ferricyanure de potassium à 5/100 . . .	1 cm <sup>3</sup>
Acide chlorhydrique concentré. . . . .	5 cm <sup>3</sup>

la même coloration rouge fuchsine intense se déclare.  
Dans l'un et l'autre cas, l'éther, agité avec les liqueurs

---

(1) BRUNNER et CHUARD : Berichte, t. 19, 1886, p. 595.

(2) DEBUS : Liebigs Annalen, t. 100, 1856, p. 9.

(3) R. FOSSE et A. HIEULLE : C. R., t. 179, 1924, p. 636.

étendues d'eau, prend la base provenant de la dissociation de la couleur. Au contact de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, les solutions éthérées régénèrent la matière colorante rouge, ainsi que l'a fait connaître Schryver pour l'aldéhyde formique.

---

### Sensibilité de la réaction colorée

---

*Solution à 1/1000.* — 0 gr. 241 de glyoxylate de calcium (correspondant à 0 gr. 1 d'acide glyoxylique) est mis en suspension dans l'eau dans une fiole de 100 cm<sup>3</sup> et additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à dissolution (1 cm<sup>3</sup>) ; puis on complète à 100 cm<sup>3</sup> avec de l'eau.

Solution d'acide glyoxylique à 1/1000 . 1 cm<sup>3</sup> (soit 0 gr. 001)  
Solution de chlorhydrate de phénylhydrazine à 1/100 0 cm<sup>3</sup> 5  
Solution de ferricyanure de potassium à 5/100. . . 0 cm<sup>3</sup> 25

Le mélange se colore peu à peu en rouge, par addition de 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, on obtient une coloration rouge violacé très intense.

*Solution à 1/10.000* . . . . . 1 cm<sup>3</sup>

Solution de chlorhydrate de phénylhydrazine à 1/100 0 cm<sup>3</sup> 5  
Solution de ferricyanure de potassium à 5/100. . . 0 cm<sup>3</sup> 25  
Acide chlorhydrique concentré . . . . . 1 cm<sup>3</sup>

On obtient une coloration rouge grenat très intense.

*Solution à 1/100.000.* . . . . . 1 cm<sup>3</sup>

Solution de chlorhydrate de phénylhydrazine  
à 1/100. . . . . 2 gouttes.

Solution de ferricyanure de potassium à 5/100 . 1 goutte.  
 Acide chlorhydrique concentré . . . . . 1 cm<sup>3</sup>

On obtient une coloration rouge très nette.

*Solution à 1/1.000.000 . . . . . 1 cm<sup>3</sup>*

Solution de chlorhydrate de phénylhydrazine  
 à 1/100. . . . . 2 gouttes.  
 Solution de ferricyanure de potassium à 5/100 . 1 goutte.  
 Acide chlorhydrique concentré . . . . . 0 cm<sup>3</sup> 5

Une coloration rose faible, mais bien nette, se développe rapidement. Le milieu est dilué avec de l'eau et épuisé par l'éther. L'éther décanté et additionné de deux gouttes d'acide chlorhydrique concentré donne une coloration rouge nette.

*La nouvelle réaction colorée de l'acide glyoxylique, extrêmement sensible, se manifeste, même avec un millième de milligramme de ce corps, à la dilution du millionième.*

2. — Cette réaction colorée se produit même en présence d'une quantité notable d'acide acétique.

**EXPÉRIENCE.** — Dans deux tubes à essai on met deux gouttes d'une solution d'acide glyoxylique à 1/1.000, dans l'un 3 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, dans l'autre 3 cm<sup>3</sup> d'eau. A chacun des tubes on ajoute les mêmes proportions de réactifs ; on constate que la coloration rouge fuchsine est aussi intense pour l'un et l'autre tube.

---

## Résistance de l'acide glyoxylique à l'action des acides

---

- a) On porte à l'ébullition pendant dix minutes le mélange de 1 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide glyoxylique au 1/1.000 et de 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré ; puis on évapore à sec. On reprend par 1 cm<sup>3</sup> d'eau ; par addition de huit gouttes de chlorhydrate de phénylhydrazine, quatre gouttes de solution de ferricyanure de potassium, 0 cm<sup>3</sup> 5 d'acide chlorhydrique concentré, on obtient une coloration rouge intense.
- b) Un mélange de 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré et de 1 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acide glyoxylique à 1/1.000 est chauffé à l'ébullition dans une flamme pour chasser la presque totalité du liquide. Le résidu, formé de une ou deux gouttes, est additionné de 1 cm<sup>3</sup> d'eau et d'ammoniaque pour rendre le milieu alcalin, puis porté à l'ébullition pour chasser l'excès d'ammoniaque ; on refroidit et ajoute huit gouttes de solution de chlorhydrate de phénylhydrazine, quatre gouttes de solution de ferricyanure de potassium, 0 cm<sup>3</sup> 5 d'acide chlorhydrique. On obtient une coloration rouge intense comme ci-dessus.
- c) Mêmes expériences avec l'acide sulfurique : résultats identiques.

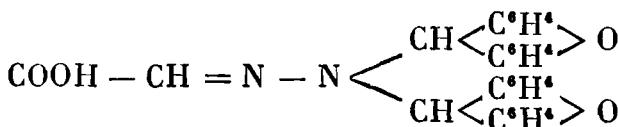
Dans les conditions expérimentales indiquées, l'acide glyoxylique est donc loin d'être complètement détruit par ces acides. Or, comme on le verra dans la suite de ce travail, les uréides glyoxyliques dans les mêmes conditions sous l'action des acides se scindent en urée et acide glyoxylique. Par suite, pour rechercher la présence de ces uréides dans les liquides à étudier,

il suffira de les traiter à l'ébullition par de l'acide chlorhydrique concentré et d'appliquer au liquide d'hydrolyse la réaction colorée. Suivant que celle-ci est positive ou négative, la recherche sera poursuivie ou abandonnée.

---

## CHAPITRE II

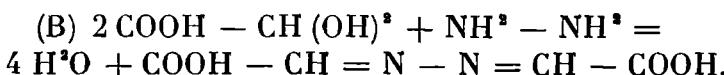
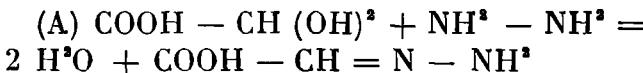
II. — Identification de l'acide glyoxylique par l'action de l'hydrazine et du xanthydrol. — Acide dixanthyl-hydrazone-glyoxylique :



Pour reconnaître sans erreur possible l'acide glyoxylique, il a fallu nécessairement préparer un de ses dérivés à l'état pur. L'identification de cet acide à l'aide des réactifs classiques des aldéhydes, manquant de sensibilité pour des recherches biologiques, on a cherché et réussi à précipiter, sous la forme d'une nouvelle combinaison définie, cristallisée, caractéristique, de très petites quantités de cet acide aldéhyde (1 milligr. à 1/10 de milligr.) pris à de très grandes dilutions (1 centigr. par litre).

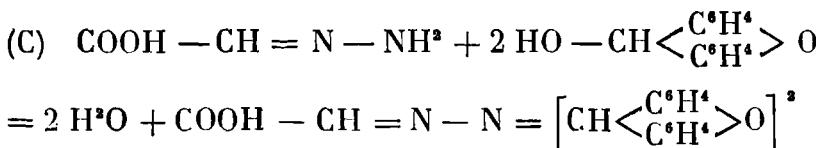
C'est à l'action du xanthydrol sur un mélange d'hydrazine et d'acide glyoxylique que l'on doit ces résultats.

On avait vainement tenté jusqu'ici de condenser l'acide glyoxylique avec l'hydrazine dans le but d'obtenir l'une ou l'autre des réactions :



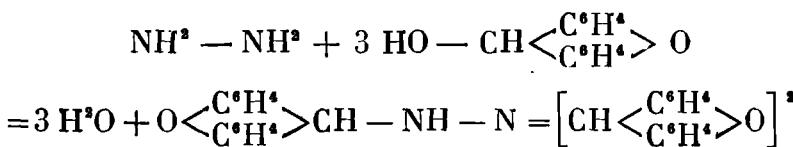
L'hydrazone inconnue, qui dérive de la première

équation, existe pourtant dans la solution aqueuse d'hydrazine et d'acide glyoxylique, puisque le xanthydrol acétique en précipite son dérivé dixanthylé résultant des deux réactions (A) et (C).



On sait que le xanthydrol possède la propriété de s'unir équimoléculairement, avec perte d'eau, à l'hydroxylamine, à la semicarbazine et à la phényl-hydrazine (1).

Au cours de ces recherches, l'occasion s'est présentée de constater que cet alcool réagit sur l'hydrazine elle-même, qui est transformée en dérivé trixanthylé :



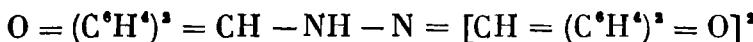
La trixanthylhydrazine apparaît en proportions plus ou moins importantes, selon les conditions expérimentales, dans l'action du xanthydrol sur le mélange d'hydrazine et d'acide glyoxylique.

Ce nouveau composé de l'hydrazine se sépare de l'acide dixanthylhydrazone-glyoxylique par l'action des alcalis alcooliques, qui ne dissolvent que ce dernier et le déposent cristallisé après addition d'acide acétique.

---

(1) R. FOSSE : C. R., t. 143, 1906, p. 749.

### Trixanthyl-hydrazine



*Préparation.* — À la solution : xanthydrol (2 gr.), hydrate d'hydrazine à 50/100 (0 cm<sup>3</sup> 5), alcool absolu (40 cm<sup>3</sup>), eau (20 cm<sup>3</sup>), on ajoute de l'acide acétique (6 cm<sup>3</sup>). La liqueur se prend bientôt en une bouillie de cristaux blancs qu'on essore et lave à l'alcool. On dissout le précipité dans du chloroforme chauffé légèrement et précipite par l'alcool absolu. La matière séchée au-dessous de 100° retient une molécule d'eau.

### ANALYSES

- |                             |                               |
|-----------------------------|-------------------------------|
| 1. — Substance : 0 gr. 2226 | Azote : 9 cm <sup>3</sup> 1   |
| H 769 $\frac{\%}{m}$ 7      | t : 15° 5                     |
| 2. — Substance : 0 gr. 1784 | CO <sup>2</sup> : 0 gr. 5205  |
|                             | H <sup>2</sup> O : 0 gr. 0844 |

d'où en centièmes :

Trouvé :		Calculé pour C <sup>38</sup> H <sup>28</sup> O <sup>8</sup> N <sup>2</sup> + H <sup>2</sup> O
1	2	
N 4,81		4,74
C	79,57	79,32
H	5,30	5,08

La substance perd cette molécule d'eau par chauffage prolongé à 100-105°. 0 gr. 3927 du corps précédemment analysé subit une perte de poids de 0 gr. 012, soit une perte d'eau pour cent de 3,05.

Théorie pour C<sup>38</sup> H<sup>28</sup> O<sup>8</sup> N<sup>2</sup> + H<sup>2</sup>O      H<sup>2</sup>O % : 3,05.

### ANALYSES DU CORPS SÉCHÉ A 105°

- |                             |                              |
|-----------------------------|------------------------------|
| 1. — Substance : 0 gr. 168  | CO <sup>2</sup> : 0 gr. 5042 |
|                             | H <sup>2</sup> O : 0 gr. 08  |
| 2. — Substance : 0 gr. 1948 | Azote : 8 cm <sup>3</sup> 4  |
| H : 761 $\frac{\%}{m}$ 3    | t : 15°                      |

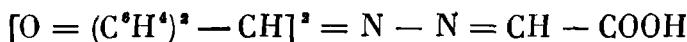
d'où en centièmes :

Trouvé :		Calculé pour C <sup>39</sup> H <sup>28</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> :	
1	2		
C . . .	81,85	81,81	
H . . .	5,3	4,89	
N . . . . .	5,03	4,89	

*Point de fusion.* — La substance chauffée en tube étroit fond de 159° à 162° en dégageant des bulles ; puis le liquide se solidifie, le solide fond de 167° à 175°.

---

### Préparation de l'acide dixanthyl-hydrazone-glyoxylique



On introduit peu à peu en agitant une solution de 1 gr. de xanthydrol dans 200 cm<sup>3</sup> d'acide acétique dans une solution contenant : 0 gr. 2 d'acide glyoxylique, 200 cm<sup>3</sup> d'eau, cinq gouttes d'hydrate d'hydrazine à 50/100 ; après addition d'eau jusqu'à ce qu'il ne se produise plus de précipité, on agite, essore les flocons blancs volumineux, les lave à l'eau et les exprime entre des feuilles de papier à filtre. La matière, délayée dans un tube à centrifuger avec de l'alcool à 96°, reçoit de la soude alcoolique N/1 jusqu'à faible réaction alcaline persistante. L'addition d'acide acétique à la liqueur centrifugée provoque la formation d'un abondant précipité cristallisé.

Le corps dissous dans du chloroforme, légèrement chauffé, est précipité par addition d'éther de pétrole ; séché au-dessous de 100°, il retient une molécule d'eau de cristallisation.

## ANALYSES



d'où en centièmes :

Trouvé :			Calculé pour C <sup>12</sup> H <sup>10</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup> + H <sub>2</sub> O :		
1	2	3			
C . . . . .	71,90	71,80	72,00		
H . . . . .	4,67			4,72	
N . . . . .		6,05			6,00

Le corps perd cette molécule d'eau de cristallisation par long chauffage dans le vide ou à 105°.

## ANALYSES

1. — Substance : 0 gr. 1867 CO<sub>2</sub> : 0 gr. 5146 H<sub>2</sub>O : 0 gr. 0857

d'où en centièmes :

Trouvé :	Calculé pour C <sup>28</sup> H <sup>20</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup> :			
	1	2	3	
C . . . . .	75,17			75,00
H . . . . .	5,14			4,49
N . . . . .	6,18	6,18		6,22

*Point de fusion.* — En tube étroit : 158-160°.

## CHAPITRE III

## Sels de l'acide dixanthyl-hydrazone-glyoxylique

**Sel de sodium.** — On dissout l'acide dans l'alcool absolu en présence d'alcool sodé en excès et on filtre aussitôt ; par agitation on obtient de très petits cristaux blancs, qu'on centrifuge, lave à l'alcool absolu et séche à 40°.

### *Dosage du sodium*

(1) Substance : 0 gr. 00886       $\text{SO}_4\text{N}^3\text{a}$  : 0 gr. 00126  
(2) Substance : 0 gr. 00903       $\text{SO}_4\text{N}^3\text{a}$  : 0 gr. 00130

d'où en centièmes :

Trouvé :		Calculé pour C <sup>28</sup> H <sup>19</sup> O <sup>4</sup> N <sup>3</sup> Na + H <sup>2</sup> O
1	2	4,71
Na . 4,60 . . .	4,66	

Le corps est séché à 100° pour lui faire perdre la molécule d'eau.

### Dosages du sodium et de l'azote

(3) Substance : 0 gr. 00904	SO <sub>4</sub> N <sub>2</sub> a : 0 gr. 00135
(4) Substance : 0 gr. 00793	SO <sub>4</sub> N <sub>2</sub> a : 0 gr. 00119
(5) Substance : 0 gr. 00508	Azote : 0 cm <sup>3</sup> 258
H : 752 $\frac{m}{m}$ .	t. : 10°
(6) Substance : 0 gr. 00585	Azote : 0 cm <sup>3</sup> 293
H : 750 $\frac{m}{m}$ .	t. : 90°.

d'où en centièmes :

Trouvé :	3	4	5	6	Calculé pour C <sup>28</sup> H <sup>10</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup> Na
Na.	4,83	4,85			4,89
N.			5,99	5,90	5,95

**Sel d'argent.** — On dissout l'acide dans l'alcool à 96° en ajoutant de l'ammoniaque sans rendre alcalin. On filtre et ajoute une solution d'azotate d'argent au 1/10. On obtient un précipité blanc grenu que l'on centrifuge, lave à l'alcool et sèche à 40°, puis à 100°.

### *Dosages de l'argent et de l'azote*

(1) Substance : 0 gr. 3421	Argent : 0 gr. 0666
(2) Substance : 0 gr. 3499	Argent : 0 gr. 0672
(3) Substance : 0 gr. 234	Azote : 10 cm <sup>3</sup> 2
H : 758 $\frac{m}{m}$ 2.	t. : 18°5.
(4) Substance : 0 gr. 2232	Azote : 10 cm <sup>3</sup>
H : 760 $\frac{m}{m}$ 3.	t. : 20°5.

d'où en centièmes :

Trouvé :				Calculé pour C <sub>28</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> Ag :			
1	2	3	4				
Ag. . . . .	19,46	19,20					19,44
N . . . . .		4,99	5,09				5,04

**Sel de calcium.** — On dissout l'acide dans l'alcool à 88°, on ajoute de l'alcool sodé en évitant d'arriver à réaction alcaline, on filtre ; par addition d'une solution aqueuse de chlorure de calcium on obtient un lait donnant par agitation des flocons blanches, qu'on centrifuge, lave deux fois à l'eau, une fois à l'alcool ; sèche à 40°, puis à 100°.

### *Dosages du calcium et de l'azote*

(1) Substance : 0 gr. 00955	SO <sub>4</sub> Ca : 0 gr. 00136
(2) Substance : 0 gr. 00967	SO <sub>4</sub> Ca : 0 gr. 00139
(3) Substance : 0 gr. 00505	Azote : 0 cm <sup>3</sup> 255
H : 750 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ .	t. : 10°
(4) Substance : 0 gr. 00531	Azote : 0 cm <sup>3</sup> 263
H : 758 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$ .	t. : 7°5

d'où en centièmes :

Trouvé :				Calculé pour $(C^{28}H^{18}O^4N^3)^2Ca$	
1	2	3	4		
Ca. .	4,19	4,23		4,29	
N . . . . .		5,93	5,94.	5,99	

---

**Sel de baryum.** — On dissout l'acide dans l'alcool à 88°, on ajoute de l'alcool sodé en évitant d'arriver à réaction alcaline, on filtre ; par addition d'une solution aqueuse de chlorure de baryum on obtient un lait donnant par agitation des flocons blancs, qu'on centrifuge, lave à l'eau, à l'alcool, sèche à 40°, puis à 100°.

*Dosages du baryum*

1. — Substance : 0 gr. 01092	SO <sup>4</sup> Ba : 0 gr. 00246
2. — Substance : 0 gr. 00940	SO <sup>4</sup> Ba : 0 gr. 00212

d'où en centièmes :

Trouvé :		Calculé pour $(C^{28}H^{18}O^4N^3)^2Ba$	
1	2		
Ba. .	13,20. . .	13,27	13,31

---

**Sel de magnésium.** — Dissolution de l'acide dans l'alcool à 88° et quelques gouttes d'alcool sodé sans arriver à réaction alcaline, par addition à la liqueur filtrée d'une solution aqueuse de chlorure de magnésium, obtention de flocons blancs, se formant peu à peu. Centrifugation, lavage à l'eau, à l'alcool ; dessiccation à 40°, puis à 100°.

*Dosages du magnésium*

1. — Substance : 0 gr. 00983	SO <sup>4</sup> Mg : 0 gr. 00129
2. — Substance : 0 gr. 00984	SO <sup>4</sup> Mg : 0 gr. 00134

d'où en centièmes :

Trouvé :			Calculé pour $(C_{28}H_{18}O_4N_2)_2Mg$
	1	2	
Mg. . .	2,65	2,75	2,64

---

**Sel de plomb.** — Dissolution de l'acide dans l'alcool à 88° et quelques gouttes d'alcool sodé sans arriver à réaction alcaline ; par addition à la liqueur filtrée d'une solution de nitrate de plomb, obtention immédiate d'une bouillie blanche formée de très petits cristaux ; centrifugation, plusieurs lavages à l'eau ; dessiccation à 40°, puis à 100°.

*Dosages du plomb*

1. — Substance : 0 gr. 01257	SO <sup>4</sup> Pb : 0 gr. 00349
2. — Substance : 0 gr. 00662	SO <sup>4</sup> Pb : 0 gr. 00183

d'où en centièmes.

Trouvé :			Calculé pour $(C_{28}H_{18}O_4N_2)_2Pb$
	1	2	
Pb. .	18,96	18,88 . . . . .	18,80

---



## TROISIÈME PARTIE

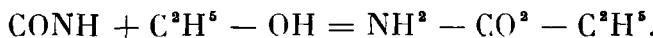
---

### URÉIDES DÉRIVÉS DE L'ACIDE CARBONIQUE

---

Pour caractériser les alcools liquides on a souvent proposé de les transformer soit en uréthanes, soit en éthers allophaniques (Béhal), corps bien cristallisés, ayant des points de fusion.

Dans l'alcool on fait arriver des vapeurs d'acide cyanique, provenant de la décomposition par la chaleur de l'acide cyanurique : une molécule d'acide cyanique s'unit à une molécule d'alcool pour donner une molécule de carbamate :

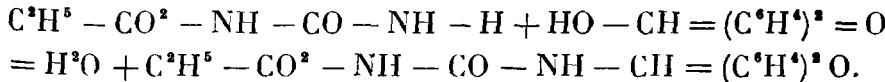


Le carbamate fixe très facilement une seconde molécule d'acide cyanique et se transforme en allophanate :



Les allophanates de méthyle et d'éthyle ont été préparés d'après la méthode indiquée ci-dessus.

Ces éthers allophaniques se combinent au xanthydrol avec perte d'eau pour former de nouveaux dérivés (1).



Ces combinaisons sont des corps bien cristallisés, ce

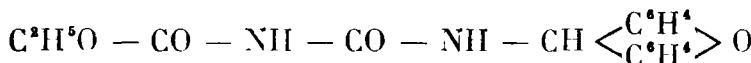
---

(1) R. FOSSE et A. HIEULLE, C. R., t. 176, 1923, p. 1719.

qui permet de caractériser les allophanates en n'opérant que sur de faibles quantités de matière et par suite d'alcool.

---

### I. — Xanthyl-allophanate d'éthyle



*Préparation.* — On dissout 1 gr. d'allophanate d'éthyle dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau et 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, en chauffant légèrement. A la liqueur limpide refroidie, on ajoute 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique contenant 2 gr. de xanthylol en dissolution.

Le mélange reste limpide un certain temps, puis se trouble lentement. Après douze heures de condensation, on obtient une bouillie blanche épaisse ; on essore et sèche à l'étuve. On obtient 2 gr. de produit brut.

Par dissolution dans l'alcool méthylique bouillant et refroidissement, il se dépose de longues et fines aiguilles soyeuses. On essore, lave à l'alcool méthylique et sèche à 100° plusieurs heures. Ce corps fond en tube étroit vers 230° en se décomposant.

#### *Dosages de l'azote*

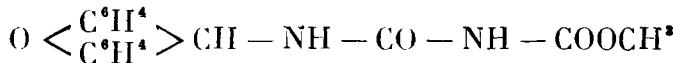
1. — Substance : 0 gr. 3677	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	N/5 : 11 cm <sup>3</sup> 5
2. — Substance : 0 gr. 3385	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	N/5 : 10 cm <sup>3</sup> 65.

d'où en centièmes

Trouvé			Calculé pour C <sup>12</sup> H <sup>16</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup> :
	1	2	
N. . .	8,75	8,80	8,97

---

## II. — Xantyl-allophanate de méthyle



*Préparation.* — A la solution de 1 gr. d'allophanate de méthyle dans 20 cm<sup>3</sup> d'eau et 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, on ajoute 2 gr. de xanthydrol en solution dans 20 cm<sup>3</sup> d'acide acétique. La liqueur reste limpide un certain temps, puis se trouble lentement ; après douze heures de condensation, elle forme une bouillie blanche épaisse ; on essore et sèche à l'étuve. Par recristallisation de l'alcool méthylique bouillant, on obtient de longues aiguilles soyeuses qu'on essore. lave à l'alcool méthylique et sèche à 100°.

*Dosages de l'azote*

1. — Substance : 0 gr. 3193	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	N/5 : 10 cm <sup>3</sup> 55
2. — Substance : 0 gr. 4128	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	N/5 : 13 cm <sup>3</sup> 65

d'où en centièmes

Trouvé :	Calculé pour C <sup>16</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup> N <sup>2</sup>	
1	2	
N. . 9,25 9,26 . . . . .		9,39

---



## QUATRIÈME PARTIE

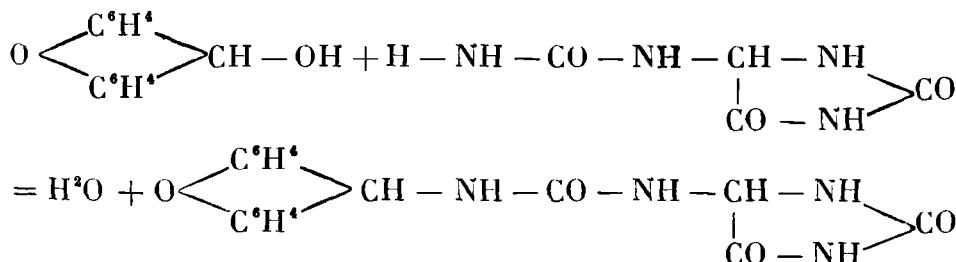
## URÉIDES GLYOXYLIQUES

## CHAPITRE PREMIER

## ALLANTOINE

## I. — Action du xanthydrol sur l'allantoine

Par action du xanthydrol sur l'allantoine (1) on obtient un nouveau dérivé, résultant du remplacement d'un atome d'hydrogène du groupement  $\text{NH}_2$  par le radical xanthyle :



## Préparation de la xanthyl-allantoine

A la solution d'allantoine (1 gr.) dans l'eau chaude (20 cm<sup>3</sup>), on ajoute de l'acide acétique (20 cm<sup>3</sup>). La liqueur limpide refroidie reçoit du xanthydrol (2 gr.).

(1) R. FOSSE et A. HIEULLE : C. R., t. 176, 1923, p. 1719.

dissous dans l'acide acétique (20 cm<sup>3</sup>). Il se forme aussitôt une bouillie blanche épaisse, qu'après 30 minutes d'abandon on essore à la trompe, lave soigneusement à l'eau et sèche à l'étuve à 100°.

Ces cristaux sont soumis à deux cristallisations dans l'alcool méthylique et séchés soit dans le vide sur l'acide sulfurique, soit à l'étuve à 100°.

#### ANALYSES :

1. — Substance : 0 gr. 22	CO <sub>2</sub> : 0 gr. 463	H <sub>2</sub> O : 0 gr. 0995
2. — Substance : 0 gr. 2175	CO <sub>2</sub> : 0 gr. 4577	H <sub>2</sub> O : 0 gr. 0973
3. — Substance : 0 gr. 2149	Azote : 28 cm <sup>3</sup> 2	
H : 767 $\frac{\%}{m}$ 1		t : 13°5
4. — Substance : 0 gr. 2574	Azote : 35 cm <sup>3</sup> 4	
H : 755 $\frac{\%}{m}$		t : 18°

d'où en centièmes

Trouvé :				Calculé pour C <sup>17</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup> N <sup>4</sup> + H <sub>2</sub> O :
1	2	3	4	
C . 57,39	57,39	. . . . .	. . . . .	57,30
H . 5,06	5,01	. . . . .	. . . . .	4,49
N . . . . .	15,55	15,70	. . . . .	15,73

La xanthyl-allantoine retient une molécule d'eau qui, stable dans le vide ou à 100°, disparaît lentement par chauffage entre 120-135°.

#### ANALYSES DU CORPS CHAUFFÉ À 120-135°

1. — Substance : 0 gr. 2325	CO <sub>2</sub> : 0 gr. 514	H <sub>2</sub> O : 0 gr. 0976
2. — Substance : 0 gr. 3114	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup>	N/5 : 18 cm <sup>3</sup> 1

d'où en centièmes

Trouvé :		Calculé pour C <sup>17</sup> H <sup>14</sup> O <sup>4</sup> N <sup>4</sup>
1	2	
C . 60,29	. . . . .	60,35
H . 4,70	. . . . .	4,14
N . . . . .	16,27	16,56

La xanthyl-allantoine cristallisée de l'alcool méthylique se présente sous forme de tablettes losangiques, caractéristiques au microscope.

Chaussée en tube étroit, le corps jaunit vers 210° et fond à 214-215° en un liquide rouge foncé.

2. — *Le xanthydrol permet de précipiter, sous forme de son dérive xanthylé, de très faibles quantités d'allantoine.*

*A. Si au milieu contenant :*

Allantoine . . . . .	0 gr. 005
Acide acétique . . . . .	1 cm <sup>3</sup>
Eau . . . . .	0 cm <sup>3</sup> 25

on ajoute :

Xanthydrol pur . . . . .	0 gr. 02
--------------------------	----------

on voit, après dissolution du réactif, par légère agitation, se déposer, en trois minutes environ, la xanthyl-allantoine, formée au microscope de fines aiguilles groupées en étoiles, éventails ou gerbes, rappelant la xanthylurée, recristallisée de l'alcool. La liqueur témoin sans allantoine demeure indéfiniment limpide.

*B. La solution :*

Allantoine . . . . .	0 gr. 002
Acide acétique . . . . .	1 cm <sup>3</sup>
Eau . . . . .	0 cm <sup>3</sup> 5

additionnée de

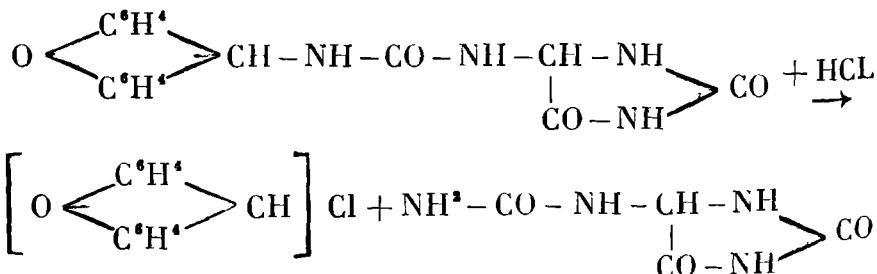
Xanthydrol . . . . .	0 gr. 01
----------------------	----------

dépose, en vingt minutes environ, des cristaux caractéristiques. Le même précipité apparaît encore, mais plus lentement, après plusieurs heures, en ne prenant qu'un

milligramme d'allantoine. La solution témoin, limpide dix-sept heures après sa préparation, abandonne ensuite un peu de xanthane et de xanthone.

3. *La xanthyl-allantoine ne peut être confondue avec la xanthyl-urée.* — Elle s'en distingue non seulement par l'analyse quantitative, la détermination du point de fusion-décomposition, la solubilité, la forme cristalline, mais aussi par son attitude à l'égard des alcalis et par d'autres réactions caractéristiques. L'alcool méthylique bouillant au reflux ne dissout qu'une quantité extrêmement faible d'urée-xanthylée. Par concentration et refroidissement, il se dépose une trace de matière floconneuse, formée de filaments microscopiques, généralement groupés, fondant avec décomposition, en tube étroit, après plusieurs minutes de séjour dans la vapeur d'oxyde de phényle en ébullition (261° n. c.). Dans les mêmes conditions, la xanthyl-allantoine entre plus abondamment en solution et cristallise en lamelles losangiques, fondant à 214°-215°, après coloration vers 210°.

4. *Caractérisation de la xanthyl-allantoine par la réaction colorée de l'acide glyoxylique.* — Si on chauffe, au bain marie bouillant, ce corps (0 gr. 1) avec de l'acide chlorhydrique fumant (5 cm<sup>3</sup>), il se colore et se dissout en formant le chlorure de xanthyle et l'allantoine :

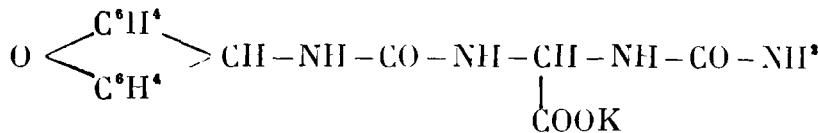


Puis le sel de pyrrole et l'allantoine se décomposent à leur tour et l'acide glyoxylique prend naissance. Pour caractériser cet acide, on évapore à sec, reprend le résidu par l'eau (5 cm<sup>3</sup>), triture et filtre. Le filtrat traité successivement par le chlorhydrate de phényl-hydrazine, le ferricyanure de potassium et l'acide chlorhydrique fumant donne la coloration rouge fuchsine intense.

---

## CHAPITRE II

## Xanthyl-allantoate de potassium



*Fixation de potasse par la xanthyl-allantoine en suspension dans une solution de cet alcali.* — Au contact de la liqueur N/1 de potasse, cet uréide-xanthylé ne disparaît pas et semble même sans action, comme la xanthylurée dans les mêmes conditions. Cette inertie n'est qu'apparente, car la xanthyl-allantoine, quoique insoluble dans l'eau, triturée avec la potasse normale, la détire en lui prenant de l'alcali, qu'elle fixe à l'état de combinaison très peu soluble.

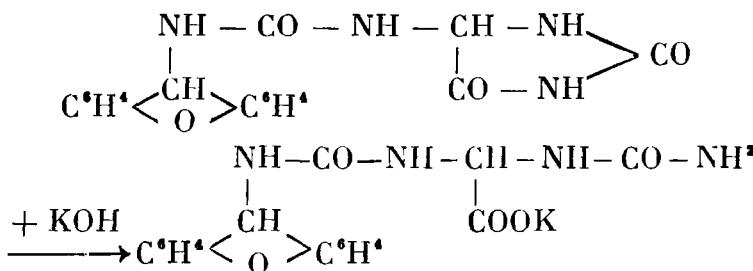
*Dissolution de la xanthyl-allantoine dans la potasse, régénération de ce corps de sa solution alcaline.*

EXPÉRIENCE I. — La xanthyl-allantoine, insoluble ou extrêmement peu soluble dans la potasse N/1, peut se dissoudre dans cet alcali à une plus grande dilution, si on opère ainsi qu'il suit. On triture 0 gr. 1 de matière avec 1 cm<sup>3</sup> de potasse N/1. La dissolution ne se produit pas ; elle a lieu, si l'on dilue le mélange avec une grande quantité d'eau : 30 cm<sup>3</sup>. Au contact de la potasse N/1, on obtient une combinaison potassique, insoluble ou extrêmement peu soluble dans cette liqueur N/1, soluble au contraire dans la potasse 20 à 30 fois plus étendue.

EXPÉRIENCE 11. La solution alcaline, préparée d'après l'expérience 1, légèrement acétiфиée, abandonne un précipité volumineux, ressemblant à de l'hydrate

d'alumine. En le dissolvant dans l'alcool méthylique bouillant, après expression entre des feuilles de papier à filtrer, on obtient, par refroidissement, des lamelles losangiques de xanthyl-allantoine. De là résulte donc la possibilité de séparer la xanthyl-urée de la xanthyl-allantoine.

### *Transformation de la xanthyl-allantoine en xanthyl-allantoate de potassium :*



Il suffit d'abandonner un ou deux jours à la température ordinaire ou de chauffer légèrement la solution alcaline de xanthyl-allantoine. Le sel de potassium, en petits cristaux brillants, argentés, très peu soluble, commence à apparaître presque aussitôt après la préparation de la solution. Recueilli par centrifugation, lavé, séché jusqu'à poids constant, d'abord à 40°, puis vers 100°, il répond à la formule indiquée.

## ANALYSES

1. — Substance : 0 gr. 2252	SO <sup>4</sup> K <sup>2</sup> : 0 gr. 0456
2. — Substance : 0 gr. 2222	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> N/5 : 11 cm <sup>3</sup> 15
3. — Substance : 0 gr. 248	SO K <sup>2</sup> : 0 gr. 0508
4. — Substance : 0 gr. 2163	SO <sup>4</sup> H <sup>2</sup> N/5 : 10 cm <sup>3</sup> 85

d'où en centièmes

Trouvé :	Calculé pour C <sup>17</sup> H <sup>16</sup> O <sup>6</sup> N <sup>4</sup> K				
	1	2	3	4	
K. .	9,08		9,19		9,92
N. .		14,05		14,04	14,21

## Action de l'acide acétique sur le xanthyl-allantoate de potassium

I. — Le xanthyl-allantoate de potassium est trituré avec de l'acide acétique cristallisable, sous l'action de la chaleur tout se dissout ; dans la liqueur filtrée, on constate que, par refroidissement et addition d'eau, il se forme des cristaux. Ces cristaux essorés sont redis- sous dans l'acide acétique cristallisable à chaud ; la liqueur filtrée, par addition d'eau et refroidissement, laisse déposer des cristaux que l'on essore et lave à l'eau.

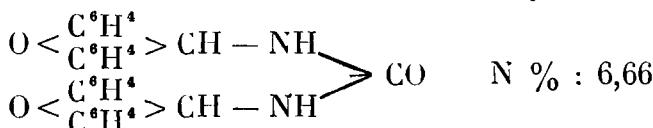
### *Dosage de l'azote de ces cristaux séchés à 100° :*

Substance : 0 gr. 00421      Azote : 0 cm<sup>3</sup> 235  
H : 756 %      t : 7°5

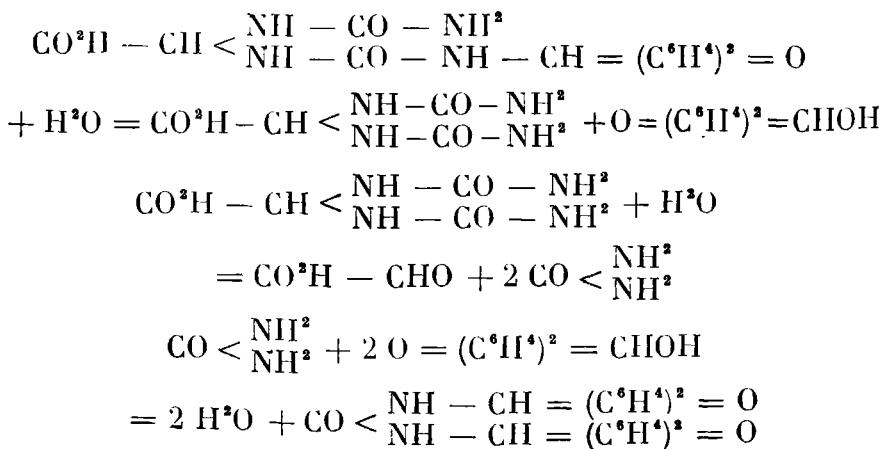
d'où en centièmes

Trouvé pour N : 6.70

Ces cristaux sont donc de la dixanthyl-urée :



Cette formation s'explique de la façon suivante :



Les eaux mères contiennent en effet :

1<sup>o</sup> De l'urée,

2<sup>o</sup> De l'acide glyoxylique.

Elles donnent avec une solution de xanthydrol dans l'acide acétique un précipité abondant de dixanthyl-urée, caractérisée, après recristallisation de la pyridine bouillante, par sa forme cristalline et son point de fusion-décomposition. La liqueur provenant de l'essorage de la dixanthyl-urée, produit avec intensité la réaction colorée de l'acide glyoxylique; additionnée de quelques gouttes d'hydrate d'hydrazine et de xanthydrol en solution acétique, elle se trouble par agitation au bout de quelques minutes, puis forme des flocons jaunâtres. Ces flocons essorés, lavés à l'eau, exprimés entre des feuilles de papier à filtre, sont délayés dans un tube à centrifuger avec de l'alcool à 96° et additionnés de soude alcoolique N/1 jusqu'à faible réaction alcaline persistante. L'addition d'acide acétique à la liqueur centrifugée limpide provoque la formation d'un précipité cristallisé blanc, comme dans le cas de l'acide dixanthyl-hydrazone-glyoxylique.

II. — Le xanthyl-allantoate de potassium est dissous dans l'eau bouillante, le liquide filtré limpide reçoit quelques gouttes d'acide acétique et on refroidit aussitôt sous un courant d'eau ; par agitation on obtient une bouillie blanche formée de très petits cristaux. On centrifuge, lave à l'eau, essore, fait cristalliser de la pyridine.

*Dosage de l'azote de ces cristaux séchés à 100° :*

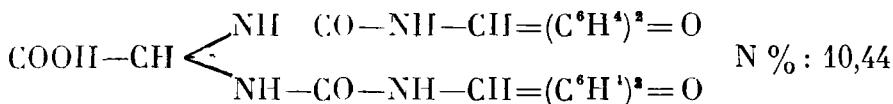
Substance : 0 gr. 00391      Azote : 0 cm<sup>3</sup> 341

H : 756  $\frac{\%}{m}$       t : 8°

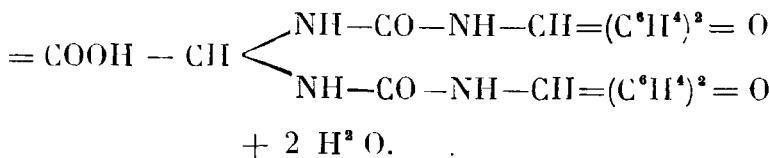
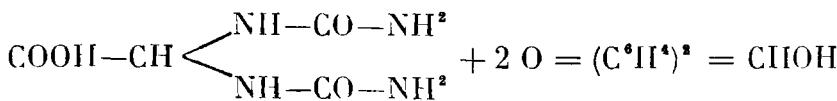
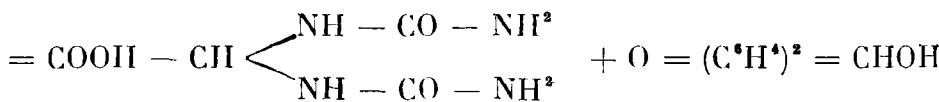
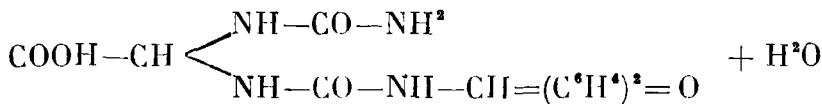
d'où en centièmes

Trouvé pour N : 10,42

Ces cristaux sont donc de l'acide dixanthyl-allantoïque :

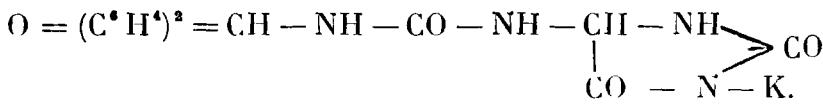


Cette formation s'expliquerait de la façon suivante :



### Recherche du terme précurseur du xanthyl-allantoate de potassium

#### XANTHYL-ALLANTOINE POTASSÉE



La solution de xanthyl-allantoine dans la potasse N/20 à la température ordinaire ne louchit que lentement et après quelques heures ne contient en suspension qu'une quantité assez faible de très petits cristaux, qui, par agitation, présentent de très jolis reflets argentés.

Au bout de quelques jours, le nombre des cristaux est beaucoup plus considérable ; si on recueille ces cristaux par centrifugation, les eaux mères à peine louches, abandonnées à elles-mêmes, se troublent de nouveau et après quelques heures on constate à nouveau la présence de cristaux brillants argentés, dont le nombre va en augmentant avec le temps.

La formation lente de ces cristaux de xanthyl-allantoate de potassium laisse supposer l'existence d'un terme intermédiaire que nous nous sommes proposés de rechercher.

**EXPÉRIENCE I.** — En chauffant presque à l'ébullition la xanthyl-allantoine avec de la potasse N/1 et un peu d'eau, elle se dissout complètement ; le liquide, filtré bouillant, laisse déposer aussitôt par léger refroidissement de nombreux cristaux blancs et, après refroidissement complet, on obtient *un corps qui, essoré, se redissout en totalité dans une faible quantité d'eau*. La liqueur limpide ainsi obtenue ne tarde pas à loucher et on constate la formation de cristaux brillants argentés de xanthyl-allantoate de potassium très peu soluble. Ce corps serait donc un terme intermédiaire ; il se formerait aussitôt et au sein de l'eau se transformerait lentement en donnant le second. Il faut donc essayer de l'obtenir dans des conditions le laissant stable.

**EXPÉRIENCE II.** — On chauffe de la xanthyl-allantoine avec de l'alcool absolu et quelques gouttes de potasse N/1, tout se dissout ; on filtre bouillant et par refroidissement il se forme de petits cristaux blancs, qu'on centrifuge, lave à l'alcool froid plusieurs fois, essore et sèche à 100°.

*Ces cristaux sont complètement solubles dans l'eau et la solution ne tarde pas à se troubler en donnant les cristaux brillants argentés.*

*Dosage du potassium*Substance : 0 gr. 00973       $\text{SO}^4\text{K}^2$  : 0 gr. 00223

d'où en centièmes

Trouvé :	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^4\text{K}$ :
K. . . 10,26	10,39

*Préparation de la xanthyl-allantoine potassée.* — On dissout la xanthyl-allantoine dans la pyridine, liquide dans lequel elle est très soluble ; la solution filtrée, additionnée d'environ le tiers de son volume d'alcool absolu, reçoit goutte à goutte une solution alcoolique de potasse jusqu'à réaction alcaline à la phtaléine, il se forme aussitôt un précipité gélatineux très volumineux, qu'on essore à fond à la trompe, lave plusieurs fois à l'alcool absolu et sèche à 100-105°.

*Dosages du potassium*

1. — Substance : 0 gr. 0082	$\text{SO}^4\text{K}^2$ : 0 gr. 00190
2. — Substance : 0 gr. 00878	$\text{SO}^4\text{K}^2$ : 0 gr. 00203

d'où en centièmes

Trouvé :	Calculé pour $\text{C}^{17}\text{H}^{18}\text{O}^4\text{N}^4\text{K}$ :
1                            2	
K. . . . 10,39    10,37	10,39

---

*Sel d'argent de la xanthyl-allantoine*

La xanthyl-allantoine potassée est dissoute dans l'alcool, la liqueur filtrée reçoit une solution aqueuse de nitrate d'argent ; aussitôt apparaissent des flocons blancs volumineux que l'on centrifuge, lave à l'alcool, essore et sèche à 40°.

*Dosages de l'argent*

1. — Substance : 0 gr. 00553      Ag : 0 gr. 00134  
2. — Substance : 0 gr. 01089      Ag : 0 gr. 00264

d'où en centièmes

Trouvé :

1	2
Ag. . .	24,23
	24,24

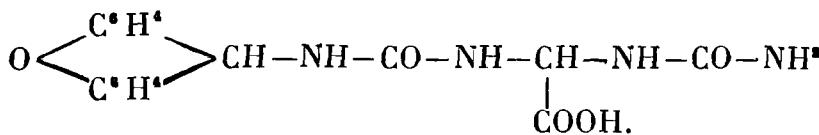
Calculé pour  $C^{17}H^{13}O^4N^4Ag$  :

24,24

=====

## CHAPITRE III

## Sels de l'acide monoxanthyl-allantoïque



**Sel de potassium.** — Étudié précédemment (voir page 42).

**Sel d'argent.** — On dissout le xanthyl-allantoate de potassium dans l'eau à 50° et reçoit la liqueur filtrée dans un vase contenant une solution aqueuse étendue de nitrate d'argent ; on obtient aussitôt des flocons blancs volumineux formés de très petites aiguilles, on essore, lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther ; on obtient une masse volumineuse d'apparence gélatineuse, qu'on sèche à 40°, puis à 100°. Le corps se présente alors sous la forme d'une poudre très fine à peine colorée en brun.

### *Dosages de l'argent et de l'azote*

1. — Substance : 0 gr. 00927	Ag : 0 gr. 00208
2. — Substance : 0 gr. 00990	Ag : 0 gr. 00221
3. — Substance : 0 gr. 00695	Azote : 0 cm <sup>3</sup> 705
H : 750 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	t : 14°5
4. — Substance : 0 gr. 0503	Azote : 0 cm <sup>3</sup> 501
H : 759 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	t : 13°5

d'où en centièmes

Trouvé :				Calculé pour C <sup>17</sup> H <sup>15</sup> O <sup>5</sup> N <sup>4</sup> Ag + H <sup>2</sup> O			
1	2	3	4				
Ag.	22,38	22,32			22,47		
N		11,68	11,66			11,64	

**Sel de plomb.** — On met en suspension dans l'eau le xanthyl-allantoate de potassium et on laisse en contact vingt-quatre heures pour en obtenir une solution saturée ; on centrifuge et filtre le liquide limpide dans une solution aqueuse étendue de nitrate de plomb, il se produit immédiatement un précipité gélatinieux très volumineux. Ce précipité est essoré, lavé à l'eau et à l'éther, séché à 40°.

*Dosages du plomb*

1. — Substance : 0 gr. 01255	SO <sup>4</sup> Pb : 0 gr. 00412
2. — Substance : 0 gr. 00755	SO <sup>4</sup> Pb : 0 gr. 00249

d'où en centièmes

Trouvé :	Calculé pour (C <sup>17</sup> H <sup>16</sup> O <sup>5</sup> N <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Pb :
1	
2	
Pb. . . 22,42 22,53	22,58

---

**Sel de baryum.** — Le xanthyl-allantoate de potassium est dissous dans l'eau au bain-marie bouillant et abandonné à la cristallisation. Les eaux mères filtrées sont versées dans une solution aqueuse étendue de chlorure de baryum, aussitôt il se forme des flocons blancs volumineux, constitués par de très petites aiguilles, qu'on essore, lave à l'eau, à l'alcool et à l'éther. Le produit gélatinieux est séché à 40° (1), puis à 100° (2).

*Dosages du baryum de (1) et (2)*

1. — Substance : 0 gr. 01033	SO <sup>4</sup> Ba : 0 gr. 00263
2. — Substance : 0 gr. 00773	SO <sup>4</sup> Ba : 0 gr. 00198

d'où en centièmes

Trouvé :	Calculé pour (C <sup>17</sup> H <sup>16</sup> O <sup>5</sup> N <sup>4</sup> ) <sup>2</sup> Ba + 4 H <sup>2</sup> O :
1	
2	
Ba. . . 15,02 15,07	14,94

---

## CHAPITRE IV

**Recherche de l'allantoine  
chez les animaux et chez les végétaux**

Cet uréide, découvert en 1799 par Vauquelin et Buniva dans le liquide amniotique de la vache, a été ensuite rencontré dans l'urine de plusieurs animaux (Liebig, Wiechowski, Salkowski, Langstein et Wiener, Ascher, Underhill et Kleiner, Mendel et Brown) et aussi chez quelques végétaux (Schultze et ses élèves, Lippmann, Richardson et Crampton, etc.).

*Pour rechercher cet uréide, qui n'existe qu'en quantités très minimes dans les liquides étudiés, il était nécessaire, faute de connaître des composés caractéristiques de ce corps, de l'isoler à l'état pur.* Ce qui exigeait toute une série de traitements et de précautions à prendre. C'est ainsi que :

**La méthode de Wiechowski** (1) pour la recherche de l'allantoine dans l'urine des animaux comporte les manipulations suivantes :

- 1<sup>o</sup> Précipitation par l'acide phosphotungstique d'une partie des substances en solution dans l'urine diluée.
- 2<sup>o</sup> Traitement du filtrat par le carbonate de plomb.
- 3<sup>o</sup> Elimination des sels de plomb insolubles par filtration à la trompe.
- 4<sup>o</sup> Précipitation par l'acétate de plomb.
- 5<sup>o</sup> Traitement du filtrat par l'hydrogène sulfuré.
- 6<sup>o</sup> Elimination du sulfure par filtration et de l'hydrogène sulfuré par un courant d'air.
- 7<sup>o</sup> Précipitation des chlorures par l'acétate d'argent en milieu acétique.

---

(1) *Der Harn von NEUBERG*, p. 648.

8<sup>o</sup> Elimination dans le filtrat de l'argent en solution par l'hydrogène sulfuré, du sulfure d'argent par filtration et de l'hydrogène sulfuré par un courant d'air.

9<sup>o</sup> S'assurer que les réactions précédentes sont complètes.

10<sup>o</sup> Neutralisation exacte par une solution de soude exempte de chlore et division de la liqueur en deux parties aliquotes : A et B.

11<sup>o</sup> Précipitation complète de l'allantoine dans A et B par l'acétate mercurique en présence d'acétate de soude.

12<sup>o</sup> Filtration des deux précipités et lavage à l'eau à fond.

13<sup>o</sup> Dosage par Kjeldahl de l'azote du précipité mercurique A.

14<sup>o</sup> Décomposition du précipité mercurique B, mis en suspension dans l'eau et à chaud par l'hydrogène sulfuré.

15<sup>o</sup> Evaporation à sec au bain-marie.

16<sup>o</sup> Epuisement du résidu par l'eau et filtrations répétées jusqu'à obtention d'un liquide clair (volume déterminé).

17<sup>o</sup> Evaporation d'un volume connu dans une capsule tarée ; après dessiccation à 100<sup>o</sup>, pesée de l'allantoine.

18<sup>o</sup> Recherches sur la pureté du corps avec le reste du filtrat :

a) Pas de trouble avec l'acide phosphotungstique, le nitrate d'argent, l'acétate de plomb, le nitrate mercurieux.

b) Précipité blanc floconneux avec le nitrate mercurique, avec l'acétate mercurique-acétate de sodium.

c) Précipité floconneux par addition d'ammoniaque très diluée à la solution d'allantoine traitée par le

nitrate d'argent, soluble dans un excès d'ammoniaque, reprécipité par addition de nitrate d'argent.

19<sup>o</sup> Détermination du point de fusion de la substance séchée.

On est obligé de reconnaître que l'application de cette méthode, longue et laborieuse, exige une grande habileté.

**Principe d'une méthode d'analyse qualitative de l'allantoine basée sur l'emploi du xanthydrol.**

Cette méthode, qui utilise les intéressants travaux de Wiechowski, ne comporte plus que les manipulations suivantes :

1<sup>o</sup> Précipitation par le nitrate mercurique.

2<sup>o</sup>. Décomposition par l'hydrogène sulfuré du précipité, essoré et lavé, mis en suspension dans l'eau et élimination du sulfure par filtration et de l'hydrogène sulfuré par un courant d'air.

3<sup>o</sup> Traitement du liquide, alcalinisé par la potasse N/1, par l'acétate de mercure en présence d'acétate de sodium et décomposition par l'hydrogène sulfuré du précipité, essoré et lavé, mis en suspension dans l'eau suivie de l'évaporation à sec au bain-marie du filtrat.

*Du résidu ainsi obtenu, qui renferme presque tout l'uréide, auquel peut se trouver mélangé, sans inconvénients, un certain nombre de substances minérales ou organiques, nous en retirons directement et presque totalement l'allantoine sous la forme d'une combinaison définie, cristallisée, caractéristique, d'un poids moléculaire élevé : la xanthyl-allantoine, précédemment décrite.*

La méthode est aisément applicable aux liquides biochimiques, non seulement à l'urine des animaux, mais aussi, ainsi que nous avons pu l'établir, aux végétaux, préalablement déféqués.

Dans n'importe quel cas, l'obtention de cette combinaison spécifique de l'allantoine, pure à l'analyse, ne

nécessite que quelques heures d'un travail très simple. Sans même avoir recours au plus sûr des critéums, l'analyse organique élémentaire, il suffit d'étudier ses propriétés physiques et chimiques pour baser l'identification de ce corps, comme on va s'en rendre compte dans les cas suivants :

Urine de chien, urine de lapin, feuilles de platane.

---

### Urine de chien

I. — L'urine fraîche (50 cm<sup>3</sup>) est additionnée de nitrate mercurique au 1/5 jusqu'à ce qu'elle ne précipite plus. On traite la combinaison mercurique, préalablement essorée et lavée, par l'hydrogène sulfuré en présence d'eau ; on filtre et on chasse l'hydrogène sulfuré par un courant d'air ; on alcalinise faiblement avec de la potasse N/1, puis on précipite par la liqueur acétate de mercure-acétate de sodium de Wiechowski (30 cm<sup>3</sup>). Le précipité essoré, lavé, délayé dans l'eau, privé de mercure par l'hydrogène sulfuré, donne un filtrat, qui est évaporé à sec au bain-marie.

2. — *Précipitation de l'allantoine par le xanthydrol.* — La moitié environ du résidu est dissoute dans 1 cm<sup>3</sup> d'eau et 2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique, en chauffant très légèrement. A la solution froide on ajoute 2 cgr. de xanthydrol et on agite à l'aide d'une baguette de verre ; la liqueur limpide qui en résulte se trouble presque aussitôt en produisant un magma de fines aiguilles blanches groupées, qu'on essore, lave à l'acide acétique à 50/100 et à l'eau.

3<sup>o</sup> *Cristallisation de la xanthyl-allantoine.* — Une partie du précipité xanthylé est dissoute dans l'alcool méthylique chaud. La solution abandonne, après filtration et refroidissement, les tablettes losangiques, caractéristiques de la xanthyl-allantoine.

Ces cristaux essorés et séchés à 100°, chauffés en tube étroit, fondent à 214-215° en un liquide rouge foncé.

*Dissolution de la xanthyl-allantoine dans la potasse et sa transformation en xanthyl-allantoate de potassium.* La deuxième portion du produit xanthylé brut, broyé avec un peu de potasse N/20, se dissout presque entièrement. La solution placée vingt minutes au bain-marie à 60°, se trouble par refroidissement et dépose de petits cristaux brillants argentés de xanthyl-allantoate de potassium.

*4<sup>o</sup> Caractérisation de la xanthyl-allantoine par la formation d'acide glyoxylique et d'urée.*

On chauffe quelques minutes ce corps avec de l'acide chlorhydrique fumant dans un tube à centrifuger. Puis on ajoute de l'eau, neutralise par du carbonate de soude et centrifuge.

Une partie de la liqueur, soumise à la réaction hydrazinique, donne une coloration rouge intense.

L'autre partie par addition de xanthydrol acétique donne un abondant précipité de xanthylurée.

---

### Urine de lapin

L'urine prise dans la vessie, après la mort de l'animal, est additionnée de nitrate mercurique en excès. Le précipité lavé, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré ; le filtrat, privé de l'hydrogène sulfuré par un courant d'air, très légèrement alcalinisé par de la potasse N/1, est traité par la liqueur acétate de mercure-acétate de sodium de Wiechowski. La combinaison mercurique mise en suspension dans l'eau est décomposée par l'hydrogène sulfuré et le filtrat évaporé à sec au bain-marie. On dissout le résidu dans 1 cm<sup>3</sup> d'eau et 2 cm<sup>3</sup> d'acide acétique en chauffant légèrement. La

liqueur centrifugée limpide (1 cm<sup>3</sup> 7) cristallise peu après l'avoir pourvue de 0 gr. 014 de xanthydrol pur.

Après lavage des aiguilles groupées, ainsi formées, avec de l'acide acétique à 50/100, puis avec de l'eau, on les dissout dans l'alcool méthylique chaud. On obtient par refroidissement des tables losangiques, qui se dissolvent complètement dans la potasse N/20. Une partie de la solution chauffée 15 minutes à 60° donne par refroidissement des cristaux brillants argentés caractéristiques de xanthyl-allantoate de potassium. L'autre partie conservée à la température ordinaire se trouble et dépose les mêmes cristaux brillants argentés.

---

### Feuilles de platane

600 gr. de jeunes feuilles sont broyées et épuisées par l'eau à l'ébullition. Le liquide d'expression à travers une toile est déféqué par l'acétate basique de plomb. Après précipitation du plomb contenu dans le filtrat par l'hydrogène sulfuré, on filtre à nouveau, concentre au bain-marie et traite par le nitrate mercurique. La combinaison mercurique est décomposée par l'hydrogène sulfuré en présence d'eau ; le filtrat, privé d'hydrogène sulfuré par ébullition et refroidi, est traité par l'acétate mercurique-acétate de sodium. Le nouveau précipité mercurique est décomposé de la même manière. Le filtrat, évaporé à sec, laisse un résidu, qui, dissous dans l'acide acétique à 66/100 (3 cm<sup>3</sup>) et additionné de xanthydrol, dépose la xanthyl-allantoine. Le corps, recristallisé de l'alcool méthylique, se présente sous forme de tablettes losangiques, fondant en tube étroit à 214-215°, se dissolvant complètement dans la potasse N/20 et donnant par abandon les petits cristaux brillants argentés de xanthyl-allantoate de potassium.

---

## Identification de l'allantoine dans le haricot vert

Au cours de recherches sur le jus d'expression de ce légume, il nous a été possible de caractériser cet uréide d'une façon encore plus simple que précédemment.

Ce légume, préalablement lavé à l'eau courante, est broyé au hache-viande, et le suc est recueilli par expression à la presse. Le suc est déféqué par addition d'acétate basique de plomb (le 1/20 de son volume) ; dans le liquide centrifugé on précipite l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, on filtre et chasse l'excès d'hydrogène sulfuré par un courant d'air. Au liquide, ainsi obtenu, on ajoute le tiers de son volume d'une solution acétique de xanthydrol à 1/200.

Le précipité xanthylé est essoré, lavé à l'eau et à l'alcool, et épuisé par la pyridine à l'ébullition au reflux ; la solution, filtrée chaude à la trompe, dépose une matière volumineuse, ressemblant à de l'hydrate d'alumine. Une nouvelle cristallisation dans le même solvant conduit à l'obtention de la xanthyl-allantoine, pure à l'analyse.

### *Dosage de l'azote*

Substance : 0 gr. 00408

H : 758  $\frac{\text{m}}{\text{m}}$

Azote : 0  $\text{cm}^3$  535

t : 9°

d'où en centièmes

Trouvé :  
N. . . . 15,64

Calculé pour :  $\text{C}^{17}\text{H}^{14}\text{O}^4\text{N}^4 + \text{H}_2\text{O}$   
15,73

II. — Le suc, préparé comme précédemment, est déféqué par l'acétate basique de plomb et centrifugé. Mais cette fois au lieu de précipiter le plomb en excès par l'hydrogène sulfuré, on lui ajoute aussitôt le tiers de son volume de xanthydrol acétique à 1/200.

Le précipité xanthylé essoré, lavé à l'eau et à l'alcool, séché à 40°, est épuisé à l'ébullition au reflux par l'alcool méthylique. La liqueur alcoolique, abandonnée à elle-même, laisse déposer une matière blanche, qui, redissoute dans le même solvant, se présente sous la forme de cristaux possédant toutes les propriétés et la même teneur en azote que la xanthyl-allantoine.

#### ANALYSE DE CE CORPS

Substance : 0 gr. 00687

Azote : 0 cm<sup>3</sup> 915

H : 760 %

t : 8° 5

d'où en centièmes

Trouvé :

Calculé pour C<sup>17</sup>H<sup>14</sup>O<sup>6</sup>N<sup>4</sup> + H<sub>2</sub>O

N. . 15,97

15,73

*Propriétés* : I. — La matière, chauffée en tube étroit, se colore en jaune vers 213°, puis fond avec décomposition en un liquide rougeâtre vers 218°.

La xanthyl-allantoine pure se colore vers 210° et fond en se décomposant à 214-215° en donnant un liquide rougeâtre.

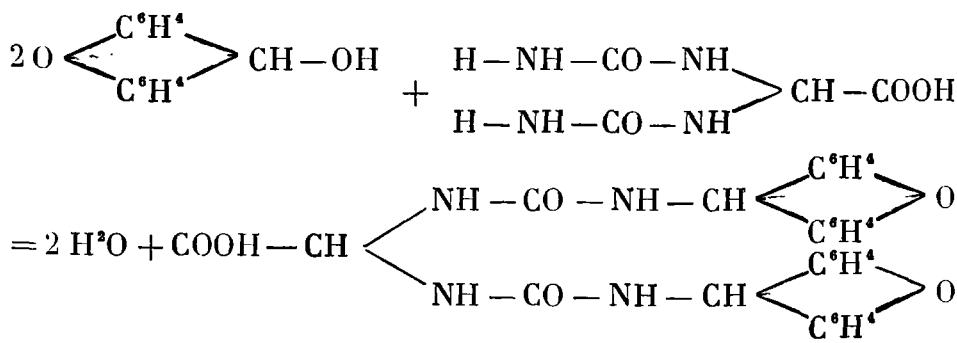
II. — De même que la xanthyl-allantoine, des cristaux de ce corps, broyés avec quelques gouttes de potasse N/1, par addition d'eau se dissolvent. Si à une partie de la solution on ajoute quelques gouttes d'acide acétique, il se dépose de volumineux flocons de xanthyl-allantoine, ressemblant à l'hydrate d'alumine. L'autre partie de la solution, abandonnée à elle-même, se trouble et il se forme de très petits cristaux brillants argentés, caractéristiques du xanthyl-allantoate de potassium.

## CHAPITRE V

## ACIDE ALLANTOIQUE

## I. — Action du xanthydrol sur l'acide allantoïque

Par l'action du xanthydrol sur l'acide allantoïque (1) M. Fosse a obtenu un nouveau dérivé, résultant du remplacement d'un atome d'hydrogène de chaque groupement  $\text{NH}_2$  par le radical xanthyle :



## Préparation de l'acide dixanthyl-allantoïque

Si à une solution de cet uréide (0 gr. 3) dans l'eau (1 litre), on ajoute le tiers de son volume de xanthydrol acétique à 1/200, le mélange abandonne presque aussitôt un précipité floconneux, insoluble dans les alcalis, extrêmement peu soluble dans les dissolvants ordinaires à chaud. Ce précipité, essoré à la trompe, lavé à l'eau, est dissous dans la pyridine bouillante ; par refroidissement de cette solution, il se dépose sous forme

(1) R. Fosse C. R., t. 182, 1926, p. 889.

d'une matière volumineuse, d'aspect gélatineux. Ce corps est obtenu à l'état pur après plusieurs cristallisations dans la pyridine, où il est un peu soluble. Essoré, lavé à la pyridine et ensuite à l'alcool, il est séché à l'étuve à 110°.

#### ANALYSES

1. — Substance : 0 gr. 154	CO <sub>2</sub> : 0 gr. 3776	H <sup>2</sup> O : 0 gr. 0693
2. — Substance : 0 gr. 00573		Azote : 0 cm <sup>3</sup> ,51
	H : 763 %	t : 18°5
3. — Substance : 0 gr. 00497		Azote : 0 cm <sup>3</sup> ,454
	H : 762 %	t : 19°5

d'où en centièmes

Trouvé :			Calculé pour C <sup>38</sup> H <sup>44</sup> O <sup>6</sup> N <sup>4</sup> :	
1	2	3		
C . . . 66,87			67,16	.
H . . . 5,00			4,47	.
N . . . 10,25 10,45			10,44	

#### II. — Formation de l'acide dixanthyl-allantoïque à partir de la xanthyl-allantoine

La xanthyl-allantoine est transformée en xanthyl-allantoate de potassium (se reporter au chapitre 2 p. 42).

On dissout 0 gr. 05 de xanthyl-allantoate de potassium dans 90 cm<sup>3</sup> d'eau ; à la solution à peine louche on ajoute 10 cm<sup>3</sup> d'acide acétique contenant en solution 0 gr. 05 de xanthydrol. La liqueur louchit aussitôt et par agitation il se forme des flocons d'aspect gélatineux, qui se rassemblent à la surface.

Le précipité, essoré, lavé à l'eau, séché entre des doubles de papier filtre, est soumis à une cristallisation de la pyridine bouillante, dans laquelle ce corps est peu soluble. Après vingt-quatre heures, les flocons

gélatineux obtenus sont essorés, lavés à l'alcool et séchés à 110°.

### *Dosages de l'azote*

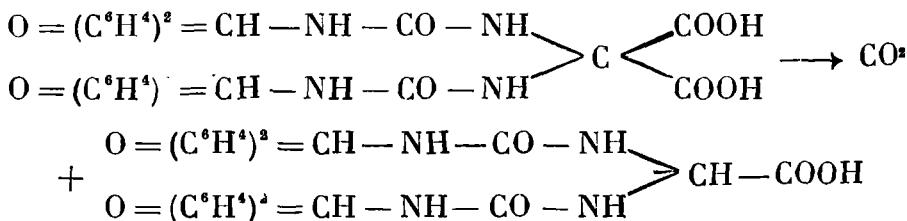
1. — Substance : 0 gr. 00518	Azote : 0 $\text{cm}^3$ 441
H : 762 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	t : 8°
2. — Substance : 0 gr. 00391	Azote : 0 $\text{cm}^3$ 338
H : 756 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	t : 8°

d'où en centièmes

Trouvé :		Calculé pour C <sup>13</sup> H <sup>24</sup> O <sup>6</sup> N <sup>4</sup> :
	1	2
N. . . 10,27	10,33	10,44

### III. — Formation de l'acide dixanthyl-allantoïque à partir de l'acide dixanthyl-uroxanique

Quand on essaie d'obtenir pur ce dernier corps par cristallisation de la pyridine à chaud, on constate un dégagement de gaz carbonique et le produit cristallisé obtenu répond à la formule du premier corps.



## ANALYSES

1. — Substance : 0 gr. 00418	Azote : 0 cm <sup>3</sup> 365
H : 758 $\frac{m}{m}$	t : 6° 5
2. — Substance : 0 gr. 00453	Azote : 0 cm <sup>3</sup> 400
H : 752 $\frac{m}{m}$	t : 7°

d'où en centièmes

Trouvé :		Calculé pour C <sup>30</sup> H <sup>24</sup> O <sup>6</sup> N <sup>4</sup>
	1	2
N. . . 10,52	10,54	10,44

*D'où la nécessité, quand on recherche la présence de l'acide allantoïque dans les liquides biologiques, de s'assurer que le produit xanthylé obtenu ne provient pas de cette décarboxylation de l'acide uroxanique par le dissolvant employé.*

Or, il est possible de différencier les acides allantoïque et uroxanique xanthylés bruts :

1<sup>o</sup> Par leur rupture moléculaire en sel de pyryle et uréide ;

2<sup>o</sup> Par la propriété que possède seul l'acide uroxanique de donner un sel de plomb cristallisé, très peu soluble, caractéristique.

Nous reviendrons sur cette différenciation lors de la recherche de l'acide allantoïque chez les végétaux.

---

#### IV. — Hydrolyse de l'acide allantoïque et production simultanée d'urée et d'acide glyoxylique

---

Quatre tubes à essai reçoivent chacun 2 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'acide allantoïque à 1/2000.

Deux de ces tubes (E<sub>1</sub> et E<sub>2</sub>) sont portés cinq minutes au bain-marie bouillant, puis refroidis.

L'un E<sub>1</sub>, reçoit 4 cm<sup>3</sup> d'acide acétique cristallisable et 0 cm<sup>3</sup> 3 d'une solution méthylique de xanthydrol au 1/10 ; après une à deux minutes, le contenu se trouble et il se forme des flocons de dixanthyl-urée.

Tandis qu'un tube témoin T<sub>1</sub>, ayant reçu les mêmes quantités de réactifs, demeure absolument limpide.

L'autre,  $E_2$ , additionné de quatre gouttes d'une solution à 1/100 de chlorhydrate de phényl-hydrazine, de deux gouttes d'une solution à 5/100 de ferricyanure de potassium, puis de 1 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique concentré, prend une belle coloration rouge cerise intense.

Alors qu'un tube témoin  $T_2$ , traité dans les mêmes conditions, ne se colore pas.

---

## CHAPITRE VI

**Recherche de l'acide allantoïque chez les végétaux**

*Feuilles d'Acer pseudoplatanus (cueillies le 25 mai 1927).* — Les feuilles sont broyées, soumises à la presse ; le résidu est délayé avec de l'eau et pressé de nouveau. L'opération est répétée de manière à obtenir 1 litre de liquide pour 1 kilo de feuilles fraîches.

La réaction hydrazinique effectuée sur quelques centimètres cubes de liquide à froid est négative.

Si pendant quelques minutes on chauffe à l'ébullition 3 à 4 cm<sup>3</sup> du liquide et qu'on effectue sur le liquide refroidi la réaction hydrazinique, on obtient une belle coloration rouge.

Cette coloration laissant supposer dans le suc la présence d'un uréide glyoxylique, on prend 1.000 cm<sup>3</sup> du suc refroidi à la glacière et à ce liquide, trouble et verdâtre, on ajoute pour le déféquer 100 cm<sup>3</sup> d'une solution d'acétate d'urane à 1/10. On filtre à la glacière et on obtient 900 cm<sup>3</sup> d'un liquide limpide légèrement teinté en rouge ; on les verse dans 200 cm<sup>3</sup> d'acide acétique tenant en dissolution 1 gramme de xanthydrol. Après quinze heures à la glacière, on essore, lave à l'eau et sèche à 50°. On obtient un corps couleur lie de vin.

*Rupture moléculaire du précipité xanthylé brut.* — La matière très finement pulvérisée (0 gr. 1), contenue dans un tube Pyrex à centrifuger de 20 cm<sup>3</sup>, placé dans un mélange de glace et de sel, additionnée d'éther anhydre (2 cm<sup>3</sup>), est triturée avec de l'alcool absolu, saturé de gaz chlorhydrique sec (40 gouttes). Après deux à trois minutes, le mélange délayé dans de l'éther

absolu (15 cm<sup>3</sup>), est centrifugé. On lave le résidu ainsi obtenu avec de l'éther jusqu'à ce que ce dernier ne trouble plus le nitrate d'argent.

*Recherche de l'acide uroxanique.* — Le filtrat, provenant de l'action de l'eau glacée (3-4 cm<sup>3</sup>) sur le résidu de la centrifugation, additionné d'une solution à 30/100 d'acétate neutre de plomb (2 gouttes) reste limpide, tandis que le produit résultant de l'hydrolyse, dans les mêmes conditions, de 2 centigrammes d'acide xanthyl-uroxanique donne naissance à des cristaux brillants argentés d'uroxanate de plomb. La liqueur plombique limpide, provenant de l'hydrolyse du précipité xanthylé de l'acer, privé de plomb par l'hydrogène sulfuré et de ce gaz par chauffage, donne avec intensité la réaction colorée glyoxylique, et de l'urée, précipitable par le xanthydrol.

*Transformation du composé xanthylé brut en acide dixanthyl-allantoïque, pur à l'analyse.* — La matière (0 gr. 2) triturée dans un tube à centrifuger avec de la pyridine, colore ce solvant en rouge vineux, elle augmente de volume en prenant l'aspect de l'hydrate d'alumine. Après plusieurs lavages et centrifugations, le dépôt blanc est dissous dans la pyridine au voisinage de l'ébullition.

La solution, filtrée, aussi chaude que possible, à la trompe, cristallise aussitôt.

Les cristaux essorés, lavés à la pyridine, puis à l'alcool sont séchés plusieurs heures à 110-113°.

#### ANALYSE DE LA SUBSTANCE

Substance : 0 gr. 00464

Azote : 0 cm<sup>3</sup> 428

H : 752 %

t : 19°

d'où en centièmes

Trouvé N : 10,44

Calculé pour C<sup>30</sup>H<sup>24</sup>O<sup>6</sup>N<sup>4</sup>, . . . N : 10,44

## CHAPITRE VII

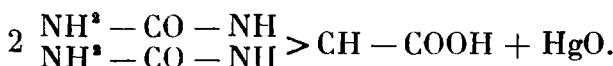
**Sur une combinaison mercurique de l'acide allantoïque, permettant d'identifier cet uréide dans le légume vert de *Phaseolus vulgaris* (1).**

1. Dans le but d'établir une deuxième méthode d'identification de l'acide allantoïque, ne nécessitant pas, comme la première, la cristallisation de l'acide dixanthyl-allantoïque dans la pyridine, qui offre des inconvénients, nous avons soumis à de nombreuses analyses le précipité que provoque l'acétate mercurique dans les solutions de ce principe azoté des végétaux, un corps de composition constante n'a pu être obtenu.

Après nombre d'essais infructueux, la formation d'une combinaison définie, caractéristique a pu enfin être réalisée en employant le nitrate mercurique.

Ce nouveau composé de l'acide allantoïque se présente, au microscope, sous la forme de cristaux réunis en houppes.

Il résulte de l'union de deux molécules d'acide allantoïque à une molécule d'oxyde mercurique :



Sa formule est donc la même que celle de l'allantoate de mercure inconnu, avec une molécule d'eau en plus :



2. *Préparation de l'allantoate de mercure, cristallisé, pur à l'analyse.* — De l'allantoate de potassium (0 gr. 1),

---

(1) R. FOSSE et A. HIEULLE : C. R., t. 185, 1927, p. 800.

dissous dans de l'acide nitrique N/10 préalablement refroidi (20 cm<sup>3</sup>), reçoit, entouré de glace, goutte à goutte, en agitant, du nitrate acide de mercure froid (15 gouttes), obtenu en dissolvant du nitrate mercurique (20 gr.) dans de l'eau (90 cm<sup>3</sup>) et de l'acide nitrique (10 cm<sup>3</sup>).

Après trente minutes, le dépôt cristallin, blanc et lourd, essoré, lavé avec très peu d'acide nitrique N/10 refroidi, puis successivement à l'alcool et à l'éther, est séché à 50°.

#### *Dosages du mercure et de l'azote*

1. — Substance : 0 gr. 00826	HgS : 0 gr. 00336
2. — Substance : 0 gr. 00825	HgS : 0 gr. 00336
3. — Substance : 0 gr. 00473	Azote : 0 cm <sup>3</sup> 83
H : 756 ‰.	t : 22°5
4. — Substance : 0 gr. 00452	Azote : 0 cm <sup>3</sup> 794
H : 754 ‰.	t : 22°5

d'où en centièmes

Trouvé :				Calculé pour 2 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub> N <sub>4</sub> + HgO
1	2	3	4	
Hg. 35,06	35,11			35,21
N. . . . .	19,62	19,59		19,71

3. *Préparation de l'allantoate de mercure en partant de l'acide dixanthyl-allantoïque.* — Dans un tube à centrifuger Pyrex, refroidi par un mélange de glace et sel, contenant de l'acide dixanthyl-allantoïque, brut, sec, finement pulvérisé (2 décigr.), recouvert d'éther absolu (2 cm<sup>3</sup>), on introduit peu à peu, en trituant, de l'alcool absolu saturé de gaz chlorhydrique sec (40 gouttes). On ajoute de l'éther (15 cm<sup>3</sup>), on triture et l'on centrifuge. Après trois traitements semblables à l'éther, le résidu est broyé avec de l'eau glacée (3 cm<sup>3</sup>) et de la potasse N/10 jusqu'à réaction alcaline à la phtaléine. Après

centrifugation, filtration et refroidissement, la liqueur reçoit six gouttes d'acide nitrique N/1, puis quelques gouttes de la solution de nitrate mercurique. Le précipité, essoré, lavé avec de l'acide nitrique N/10 froid puis à l'alcool absolu et à l'éther, séché à 50°, donne à l'analyse les résultats suivants :

*Dosage de l'azote*

Substance : 0 gr. 00494  
H : 758  $\frac{m}{m}$

Azote : 0 cm<sup>3</sup> 867  
t : 23°

d'où en centièmes

Trouvé :	Calculé pour $2 C^4H^8O^4N^4 + HgO$
N . . . . . 19,62	19,71

4. *Préparation de l'allantoate de mercure en partant de l'acide dixanthyl-allantoïque précipité du suc de haricot vert.* — Le suc d'expression de ce légume vert, frais, provenant de la plante préalablement refroidie et broyée, légèrement alcalinisé par du carbonate de soude, est chauffé quelques minutes au bain-marie bouillant afin de détruire les ferment et de coaguler les protides. Le filtrat refroidi reçoit son volume d'acide acétique et du xanthydrol méthylique à 1/10, dans la proportion de 2,5 pour 100 du volume total. Après une nuit à la glacière, le dépôt est essoré, lavé et séché à 50°.

En soumettant à l'expérience 3 ce produit brut (2 décigrammes), on isole l'allantoate de mercure pur, comme le montre l'analyse suivante :

*Dosage de l'azote*

Substance : 0 gr. 00550  
H : 756  $\frac{m}{m}$

Azote : 0 cm<sup>3</sup> 967  
t : 23°5

d'où en centièmes

Trouvé :	Calculé pour $2 C^4H^8O^4N^4 + HgO$
N . . . . . 19,57	19,71



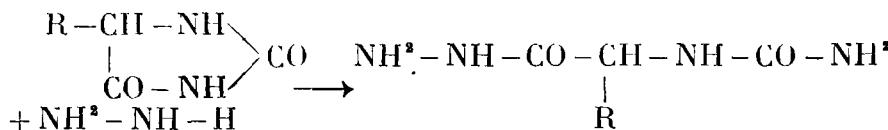
## CINQUIÈME PARTIE

### BASES PYRIMIDIQUES

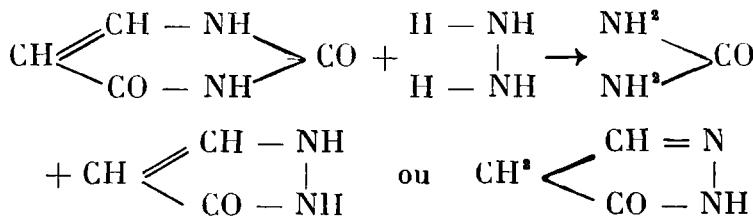
#### CHAPITRE PREMIER

##### Uracyle

Tandis que l'hydrazine se fixe sur l'hydantoïne ou l'allantoïne en ouvrant la chaîne fermée pour donner l'hydrazide de l'acide hydantoïque ou allantoïque (1) :



*Elle réagit par substitution sur le noyau pyrimidique de l'uracyle en produisant de l'urée et un autre composé hétérocyclique : la pyrazolone (2). Dans cette curieuse réaction nouvelle, le radical de la base de Curtius NH — NH déplace le radical de l'urée NH — CO — NH.*

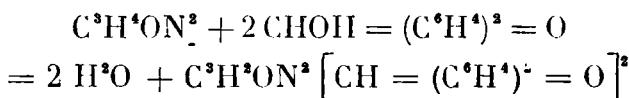


A. — *Le xanthydrol transforme la pyrazolone, comme l'urée, en dérivé dixanthylé, cristallisé, spécifique, résul-*

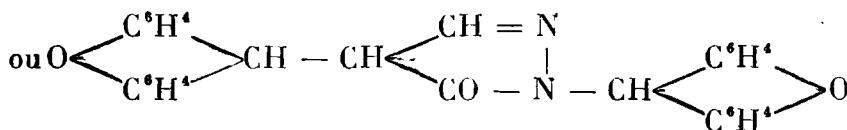
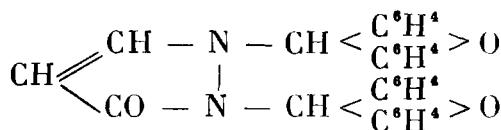
(1) R. Fosse : C. R., t. 177, 1923 p. 331.

(2) R. Fosse, A. Hieulle, I. W. Bass, C. R., t. 178, 1924, p. 811.

tant de l'élimination de deux molécules d'eau entre une molécule de pyrazolone et deux molécules de xanthydrol :



La dixanthyl-pyrazolone répond à l'une ou l'autre des formules :



## B. — Séparation de l'urée et de la pyrazolone sous la forme de leurs dérivés xanthylés

On chauffe une heure au bain-marie bouillant l'uracyle (0 gr. 1) et l'hydrate d'hydrazine (0 cm<sup>3</sup> 3). Le mélange additionné d'eau (10 cm<sup>3</sup>) et d'acide acétique (10 cm<sup>3</sup>), reçoit goutte à goutte et en agitant, une solution acétique de xanthydrol à 1/10. Le précipité blanc casseux, qui se produit presque aussitôt, essoré le lendemain, lavé à l'alcool, est épuisé à plusieurs reprises avec de l'acétone, à l'ébullition, au reflux. Le résidu non dissous est formé de xanthyl-urée, qu'on obtient pure par dissolution dans la pyridine bouillante, d'où elle cristallise en filaments, fondant après quelques minutes de chauffage au sein de la vapeur d'oxyde de phényle en ébullition.

Les liqueurs acétoniques, concentrées et abandonnées, déposent la dixanthyl-pyrazolone, qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans le même solvant.

*Dosages de l'azote*

1. — Substance : 0 gr. 2011	Azote : 11 cm <sup>3</sup>
H : 770 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	t : 16°
2. — Substance : 0 gr. 2092	Azote : 11 cm <sup>3</sup> 4
H : 758 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	t : 16°

d'où en centièmes

Trouvé :		Calculé pour C <sup>29</sup> H <sup>20</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> :
1	2	
N. .	6,43	6,42

*Point de fusion.* — Par très lent chauffage en tube étroit, la substance jaunit vers 195° et fond en un liquide rouge foncé de 210 à 213°.

**C. — Préparation de la dixanthyl-pyrazolone en partant de la pyrazolone**

La pyrazolone découverte par Ruhemann (1), a été préparée d'après la méthode de Knorr (2). Elle forme avec le xanthydrol une combinaison identique avec le corps précédemment décrit, ainsi qu'en témoignent les analyses et la détermination du point de fusion.

*Dosages de l'azote*

1. — Substance : 0 gr. 2018	Azote : 11 cm <sup>3</sup>
H : 770 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	t : 16°5
2. — Substance : 0 gr. 2006	Azote : 11 cm <sup>3</sup>
H : 769 $\frac{\text{m}}{\text{m}}$	t : 16°,5

d'où en centièmes

Trouvé :		Calculé pour C <sup>29</sup> H <sup>20</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> :
1	2	
N. .	6,44	6,42

*Point de fusion* : coloration vers 195°, fusion 210-213°.

(1) RUHEMANN : Berichte, t. 27, p. 1666.

(2) KNORR : Berichte, t. 29, p. 253.

**D. — Isolement de la pyrazolone formée par l'action de l'hydrazine sur l'uracyle**

Le produit résultant du chauffage de l'uracyle (2 gr.) et de l'hydrate d'hydrazine (3 cm<sup>3</sup> 5), 1 h. 30 au bain-marie bouillant, additionné ensuite d'alcool absolu (30 cm<sup>3</sup>) reçoit de l'acide sulfurique à 1/20 dans le même solvant, jusqu'à ce qu'il ne précipite plus de sulfate d'hydrazine. Le filtrat est débarrassé de l'excès d'acide sulfurique par du gaz ammoniac sec à reflux. On filtre, puis évapore à sec dans le vide sur l'acide sulfurique. Il en résulte des cristaux blancs, souillés d'un peu d'huile. Par épuisement de cette matière à l'aide d'éther absolu, à l'ébullition, au reflux, on obtient, après concentration, des cristaux blancs, groupés, possédant toutes les propriétés de la pyrazolone de Ruhemann.

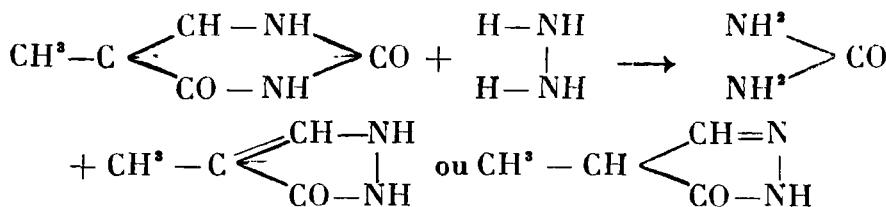
---

## CHAPITRE II

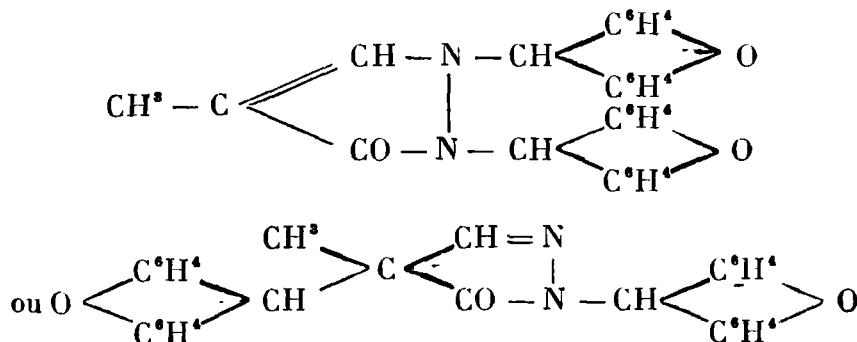
## Thymine

Si on traite la thymine (0 gr. 1), successivement par l'hydrate d'hydrazine (0 cm<sup>3</sup> 6) quatre heures au bain-marie bouillant, et par le xanthydrol en milieu acétique, on obtient, comme pour l'uracyle, deux composés dixanthylés, dérivant, l'un de l'urée, l'autre d'un corps possédant la formule de la méthyl-pyrazolone inconnue.

Le schéma suivant représente la formation de l'urée et de la méthyl-pyrazolone.



La dixanthyl-méthyl-pyrazolone peut, à priori, être représentée par l'une ou l'autre des deux formules, la première étant, cependant, la plus vraisemblable :



*A.* — Le produit brut de l'action du xanthydrol, exactement préparé comme celui de l'uracyle, soigneusement privé d'acide acétique par lavage avec de l'eau, épuisé par l'acétone à l'ébullition, au reflux, se dissout partiellement en laissant la dixanthyl-urée, qu'on obtient pure par cristallisation de la pyridine. La solution acétonique, concentrée, abandonne des cristaux groupés, fondant après deux nouvelles cristallisations vers 202° en un liquide à peine coloré en jaune.

#### ANALYSES DE LA DIXANTHYL-MÉTHYLPYRAZOLONE

1. — Substance : 0 gr. 2023	CO <sup>2</sup> : 0 gr. 5812	H <sup>2</sup> O : 0 gr. 0954
2. — Substance : 0 gr. 2183	Azote : 11 cm <sup>3</sup> 5	
H : 761 % 7	t : 15°	
3. — Substance : 0 gr. 2110	Azote : 11 cm <sup>3</sup> 2	
H : 765 % 3	t : 15°5	

d'où en centièmes

Trouvé :				Calculé pour C <sup>3</sup> H <sup>22</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> :
	1	2	3	
C. . . . 78,35				78,60
H. . . . 5,2				4,80
N. . . . . 6,15 6,21				6,11

#### ANALYSE DE LA DIXANTHYL-URÉE

Substance : 0 gr. 2911	Azote : 16 cm <sup>3</sup> 9
H : 749 % 5	t : 16°

d'où en centièmes

Trouvé :				Calculé pour C <sup>3</sup> H <sup>20</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> :
	1	2	3	
N. . . . 6,64				6,66

*B.* — La dixanthyl-méthylpyrazolone a été également préparée par l'action successive de l'hydrazine sur le formylpropionate d'éthyle et du xanthydrol sur le produit résultant. Après plusieurs cristallisations de l'acétone on obtient le corps pur.

## ANALYSES

1. — Substance : 0 gr 2068	Azote : 10 cm <sup>3</sup> 7
H : 762 % 9	t : 14°
2. — Substance : 0 gr. 2251	Azote : 11 cm <sup>3</sup> 8
H : 754 % 7	t : 15°5

d'où en centièmes

Trouvé :	Calculé pour C <sup>20</sup> H <sup>22</sup> O <sup>3</sup> N <sup>2</sup> :
N. 6,08 6,25	6,11

*Point de fusion : 202°.*



## CONCLUSIONS

---

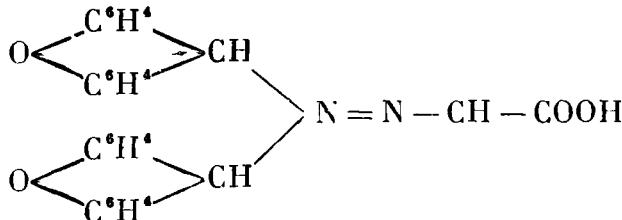
I. — Nos recherches confirment, comme l'a constaté M. Fosse, que l'aldéhyde formique, par oxydation en présence d'ammoniaque et d'un sel d'argent, donne naissance à l'acide cyanhydrique : il s'en produit des quantités considérables, puisque *le rendement atteint parfois jusqu'à 37 pour 100 de la masse d'aldéhyde.*

Ces expériences, faites in-vitro, laissent supposer que ce nitrile, considéré comme terme intermédiaire entre l'azote minéral et l'azote organique, peut se former dans la cellule de la plante par oxydation de la formaldéhyde et de l'ammoniaque.

II. — Nous montrons qu'une réaction colorée, supposée spécifique de l'aldéhyde formique, s'applique également à l'acide glyoxylique : *elle est sensible au millième de milligramme et à la dilution du millionième.*

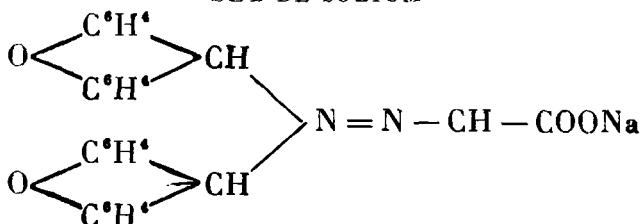
Pour isoler cet acide nous le transformons en un composé bien défini :

### L'ACIDE DIXANTHYL-HYDRAZONE-GLYOXYLIQUE

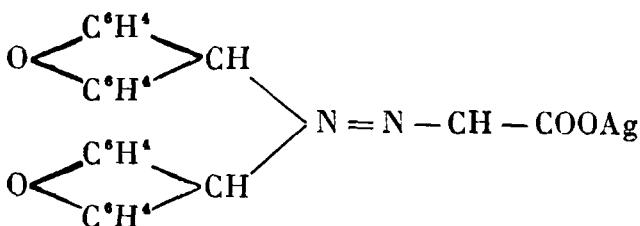


dont nous décrivons les propriétés et les sels suivants :

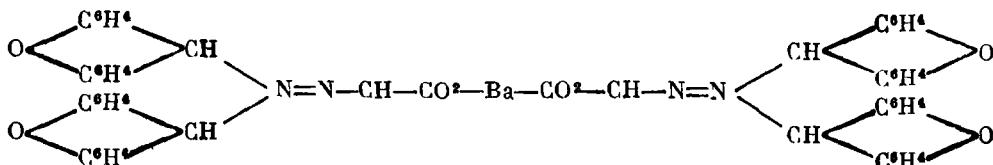
SEL DE SODIUM



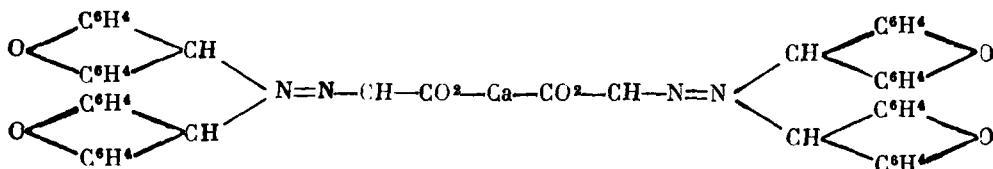
SEL D'ARGENT



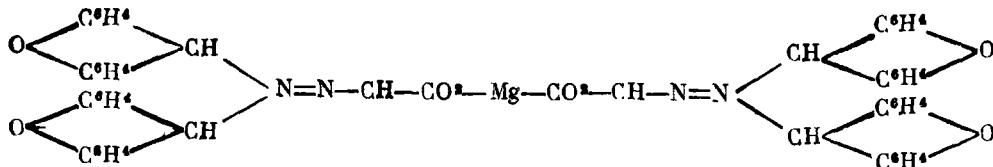
SEL DE BARYUM



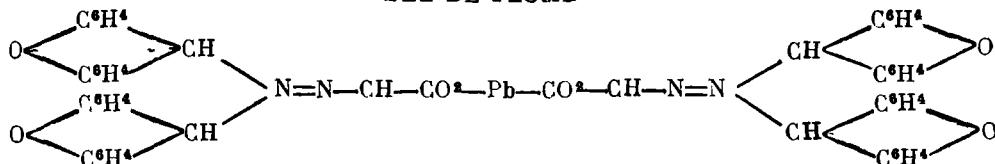
SEL DE CALCIUM



SEL DE MAGNÉSIUM

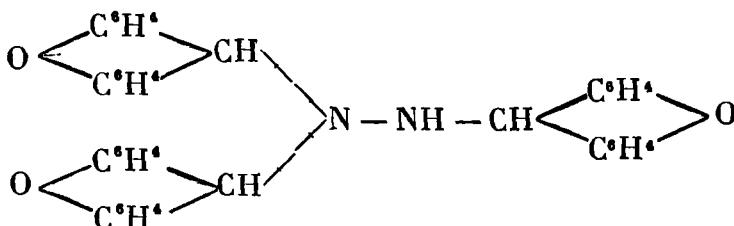


## SEL DE PLOMB



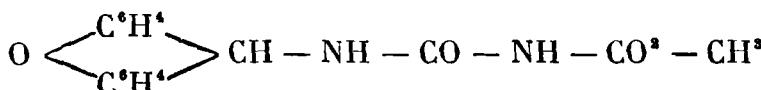
Au cours de ces recherches nous avons découvert une curieuse combinaison de l'hydrazine et du xanthydrol :

## LA TRIXANTHYL-HYDRAZINE

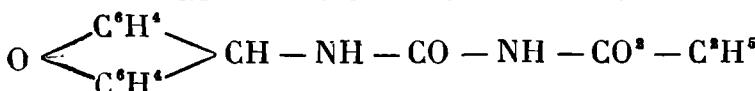


III. — Passant à des uréides dérivés de l'acide carbonique, nous caractérisons sous forme de composés xanthylés, les allophanates de méthyle et d'éthyle :

## XANTHYLALLOPHANATE DE MÉTHYLE :

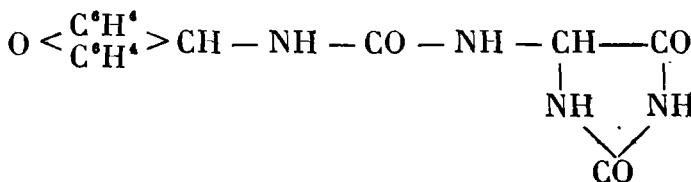


## XANTHYLALLOPHANATE D'ÉTHYLE :

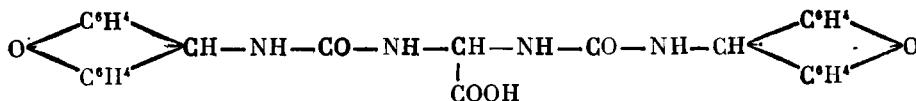


IV. — Comme les uréides précédents, l'allantoine et l'acide allantoïque se combinent au xanthydrol pour donner deux corps bien définis :

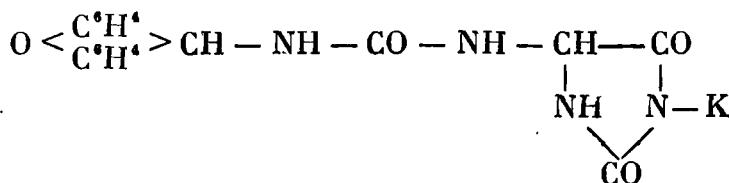
## LA XANTHYL-ALLANTOINE



## ET L'ACIDE DIXANTHYL-ALLANTOÏQUE

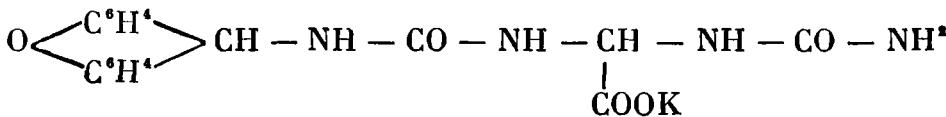


L'étude de la xanthyl-allantoine nous amène à constater que, comme l'uréide lui-même, ce corps fixe du potassium en donnant le dérivé :



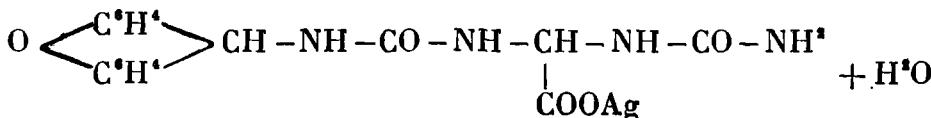
qui, sous l'action de l'acide acétique régénère la xanthyl-allantoine ; ce qui permet de séparer les dérivés xanthylés de l'allantoine et de l'urée.

Par abandon à la température ordinaire, la solution aqueuse de ce dérivé potassé se trouble peu à peu et laisse déposer des cristaux brillants argentés de mono-xanthyl-allantoate de potassium, résultant de l'ouverture du noyau hétérocyclique de l'uréide :

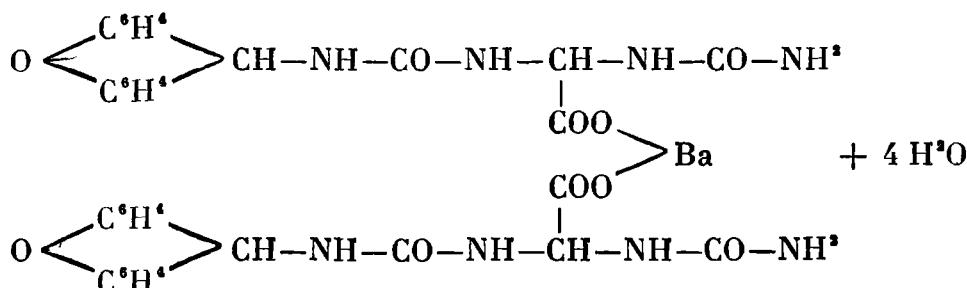


De cet acide monoxanthyl-allantoïque nous décrivons les sels suivants :

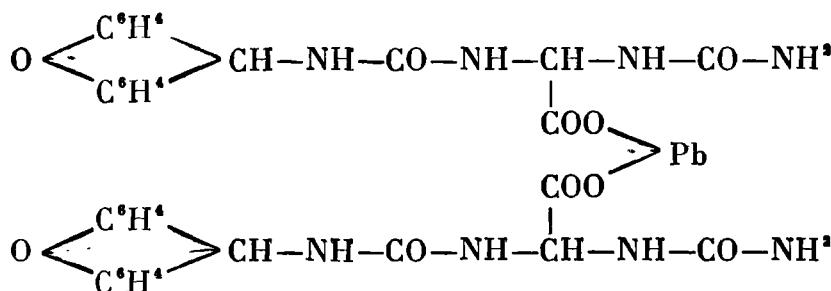
## SEL D'ARGENT



## SEL DE BABYUM

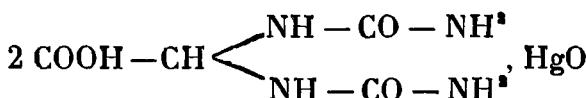


## SEL DE PLOMB



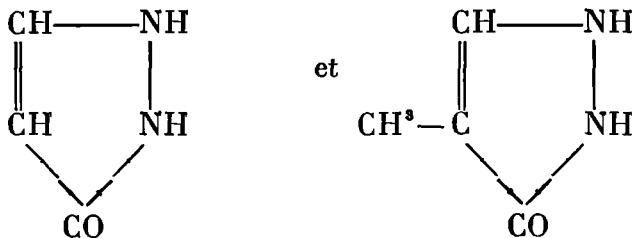
Grâce à cette combinaison xanthylée de l'allantoïne, nous substituons à la méthode d'identification de cet uréide basée sur son obtention à l'état pur, une méthode, qui paraît plus simple et plus sensible, et que nous appliquons à l'urine de chien, l'urine de lapin, aux feuilles de platane.

De même la combinaison dixanthylée de l'acide allantoïque facilite la recherche de cet acide chez les végétaux. Nous transformons ce composé, difficile à obtenir pur, en une combinaison mercurique de l'acide allantoïque bien définie :



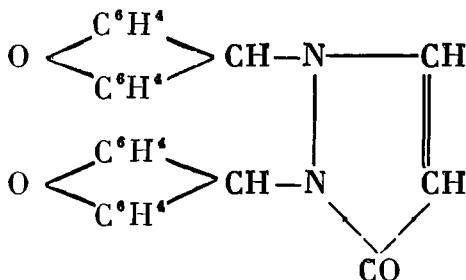
qui nous sert pour le caractériser chez les plantes.

5. — Nous montrons que l'uracyle et la thymine se transforment sous l'action de l'hydrazine en PYRAZOLONE et MÉTHYL-PYRAZOLONE :

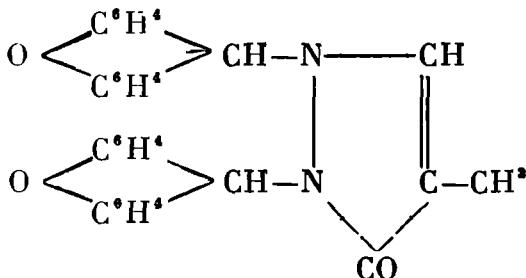


Celles-ci se combinent au xanthydrol pour donner :

LA DIXANTHYL-PYRAZOLONE



ET LA DIXANTHYL-MÉTHYL-PYRAZOLONE



Ces bases, étant des produits de dédoublement des acides nucléiniques, cette nouvelle réaction est importante pour ses applications en chimie physiologique.

## SECONDE THÈSE

---

### PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

---

*Physique* : Les microbalances.

*Chimie biologique* : La synthèse chlorophyllienne des composés hydro-carbonés.

---

*Vu et approuvé* :

Lille, le 20 Décembre 1927.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
A. MAIGE.

*Vu et permis d'imprimer* :

Lille, le 20 Décembre 1927.

LE RECTEUR DE L'ACADEMIE DE LILLE,  
A. CHATELET.



---

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE O. MARQUANT, LILLE. 46748

---