Triacétate. — 5 gr. de lévulosane sont dissous dans 40 cm³ de pyridine; on ajoute 8 gr. de chlorure d'acétyle, on laisse reposer quelques heures, puis on verse dans l'eau et on fait recristalliser le produit dans l'alcool étendu. Point de fusion 85°.

0,1205 gr. subst. ont donné 0,2204 gr. CO₂ et 0,0607 gr. H₂O

Calculé pour C₆H₇O₅(C₂H₃O)₃ C 49,98 H 5,60%

Trouvé „ 49,89 „ 5,64%

Tribenzoate. — Un mélange de 2 gr. de lévulosane, 15 cm³ de pyridine et 5 gr. de chlorure de benzoyle est abandonné à lui-même pendant une nuit. On verse dans l'eau et on fait recristalliser le précipité dans l'acide acétique glacial.

0,1034 gr. subst. ont donné 0,2590 gr. CO₂ et 0,0443 gr. H₂O

Calculé pour C₆H₇O₅(C₇H₅O)₃ C 68,33 H 4,68%

Trouvé „ 68,31 „ 4,79%

La tribenzoyllévulosane est en petites tables rectangulaires, qui fondent à 125—126°. Elle est très soluble, à froid, dans le chloroforme, le benzène, l'acétone et l'éther acétique, beaucoup moins dans les alcools méthylique et éthylique et dans le tétrachlorure de carbone, très peu soluble dans l'éther et insoluble dans l'éther de pétrole.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.

Sur la distillation des méthylcelluloses sous pression réduite

par

Joseph Reilly.

(24. V. 21.)

Tandisque la distillation de la cellulose et de l'amidon dans le vide a été étudiée d'une manière approfondie, il n'a pas été fait de recherche semblable sur les dérivés de ces hydrates de carbone. Une seule observation paraît avoir été enregistrée jusqu'ici à ce sujet: *K. Hess* et *W. Wittelsbach*¹⁾, ayant chauffé, sous la pression de 18 mm

¹⁾ Z. El. Ch. 26, 232 (1920).

de mercure, 5 gr. d'une cellulose partiellement éthyliée, disent avoir constaté une carbonisation presque complète de la substance, et la formation de 0,5 gr. seulement d'un produit volatil, se condensant en un goudron brun à odeur empyreumatique. L'éthylcellulose se comporte donc, à la distillation dans le vide, tout autrement que la cellulose elle-même, et *Hess* et *Wittelsbach* considèrent ce résultat comme étant en contradiction avec les idées que *Pictet* et *Sarasin*¹⁾ ont émises au sujet de la constitution de la cellulose. En effet, disent-ils, si le groupement atomique de la lévoglucosane préexistait dans la molécule cellulosique, ainsi que le prétendent ces auteurs, l'éthylcellulose devrait donner, par décomposition pyrogénée, aussi aisément et aussi abondamment une éthyl-lévoglucosane, que la cellulose fournit la lévoglucosane. Si tel n'est pas le cas, il faut admettre que la formation de la lévoglucosane n'est pas due à une sorte de dépolymérisation de la cellulose, mais à une réaction secondaire, dans laquelle les hydroxyles libres jouent un rôle, et qui ne peut plus avoir lieu dès que ces hydroxyles sont alcoylés.

Cherchant à apporter quelque nouvelle lumière sur ce point, j'ai, à l'instigation de M. le prof. *Pictet*, entrepris de répéter l'expérience de *Hess* et *Wittelsbach*, et de mieux définir, si possible, les produits de l'opération. J'ai cru, en outre, devoir m'adresser pour cela, non plus aux dérivés éthyliés de la cellulose, mais à ses dérivés méthylés, dont la nature et le mode d'obtention sont mieux connus. Je résumerai ici les premiers résultats de cette recherche.

Dans leurs travaux sur l'hydrolyse des méthylcelluloses, *Woodhouse* et *Denham*²⁾ ont préparé, par l'action répétée du sulfate de méthyle et de la soude sur la cellulose, une série de produits contenant de 23,6 à 44,6% de groupes méthoxyles. Ces produits sont évidemment des mélanges; sous l'influence de l'acide chlorhydrique concentré, ils fournissent, non-seulement des mono-, di- et triméthylglucoses, mais aussi du glucose non méthylé. On peut cependant admettre que, dans chacun d'eux, un des degrés de méthylation prédomine, et qu'en particulier celui qui contient 44,6% de méthoxyle est presque entièrement constitué par une triméthylcellulose (j'appelle ainsi par abréviation une cellulose contenant trois méthoxyles par groupe de six atomes de carbone), pour laquelle la teneur théorique en méthoxyle est de 45,6%.

J'ai moi-même préparé une série de produits semblables en soumettant la cellulose du coton, selon les indications de *Woodhouse* et

¹⁾ *Helv.* **1**, 87 (1918).

²⁾ *Soc.* **103**, 1735 (1913); **105**, 2357 (1914); **119**, 80 (1921).

Denham, à des méthylations répétées (jusqu'à six fois). Je me suis arrêté aux quatre types suivants, dans lesquels j'ai dosé les méthoxyles par la méthode connue¹⁾:

Premier type: teneur en méthoxyles: 25,3%	} Calculé pour la diméthyl-cellulose: 32,6
Deuxième type: teneur en méthoxyles: 28,1%	
Troisième type: teneur en méthoxyles: 33,4%	
Quatrième type: teneur en méthoxyles: 43,7%	Calculé pour la triméthyl-cellulose: 45,6

J'ai soumis chacun de ces types de produits à la distillation sèche sous pression réduite, en suivant exactement les prescriptions données par *Pictet* et *Sarasin* pour la distillation de la cellulose et de l'amidon. J'ai recueilli, comme eux, les produits volatils dans deux récipients successifs, dont le premier était maintenu à la température de 60° et le second refroidi par un mélange de glace et de sel.

1ère Expérience.

26 gr. de méthylcellulose contenant 25,3% de méthoxyle. Pression 10—15 mm. Durée de la distillation: une demi-heure.

Produit pâteux dans le 1 ^{er} récipient	51%
Produit aqueux dans le 2 ^d récipient	32%
Résidu	7%
Gaz et pertes	10%

Le produit pâteux, faiblement coloré, est facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. Après l'avoir débarrassé, par un courant de vapeurs d'eau, de quelques impuretés volatiles donnant les réactions du furfurol, j'y ai dosé les méthoxyles.

0,1925 gr. subst. ont donné 0,3542 gr. AgI
 Trouvé CH₃O 24,3%

Je l'ai soumis ensuite à l'hydrolyse au moyen de l'acide sulfurique étendu. Le produit de cette opération réduit la liqueur de *Fehling* et donne une osazone colorée en rouge foncé. Le dosage des méthoxyles m'a donné:

0,2827 gr. subst. ont donné 0,4151 gr. AgI
 Trouvé CH₃O 19,4%

¹⁾ Les données analytiques sont consignées dans ma *thèse* de doctorat, Genève 1921.

2^{me} Experience.

25 gr. de méthylcellulose contenant 28,1% de méthoxyle. Pression 10—15 mm.

Le produit pâteux du 1^{er} récipient est recueilli en trois fractions successives:

a = 21,1%	} 51,2%
b = 22,2%	
c = 7,9%	
Produit aqueux dans le 2 ^d récipient	32,5%
Résidu	9,4%
Gaz et pertes	6,9%

Chacune des fractions du produit pâteux est dissoute dans l'eau, la solution soumise à une purification par les vapeurs d'eau, puis évaporée à sec et le résidu séché dans le vide. Le dosage des méthoxyles a donné:

fraction a:	0,2013 gr. subst.;	0,4359 AgI;	28,6% CH ₃ O
fraction b:	0,1932 gr. subst.;	0,3731 „	; 25,5% „
fraction c:	0,2075 gr. subst.;	0,3331 „	; 21,2% „

J'ai examiné seulement la fraction a, qui était la plus méthylée. Je l'ai soumise à une nouvelle distillation fractionnée à une pression inférieure à 10 mm. (pompe de *Geryk*) et j'ai de nouveau dosé les méthoxyles dans chacune des quatre fractions que j'ai séparées:

La première fraction m'a donné 0,4652 gr. de AgI pour 0,1902 gr. de substance, soit 32,3% de CH₃O. Les autres fractions m'ont donné 31,4; 30,6 et 28,3% de CH₃O.

Je ne me suis occupé de nouveau que de la fraction la plus méthylée, qui, après dessiccation dans le vide, formait une masse solide, vitreuse et incolore. On a vu que sa teneur en méthoxyle correspondait presque exactement à celle d'une *diméthyl-lévoglucosane* (pour laquelle on calcule 32,6%). J'en ai fait l'analyse élémentaire complète, et obtenu des chiffres concordant de même à peu de chose près avec ceux qu'exige la formule

0,1140 gr. subst.	ont donné	0,2125 gr. CO ₂	et	0,0718 gr. H ₂ O
Calculé pour C ₈ H ₁₄ O ₅	C	50,50	H	7,42%
Trouvé	„	50,84	„	7,05%

Enfin j'ai hydrolysé une partie de cette même fraction par l'acide sulfurique à 1%. Après saturation par le carbonate de baryte et évapo-

ration dans le vide, j'ai obtenu un sirop qui se convertit bientôt en une masse solide, dure et friable, ayant une composition très voisine de celle d'un *diméthylglucose*:

0,1075 gr. subst. ont donné	0,2378 gr. Ag I			
0,0963 gr. subst. ont donné	0,1618 gr. CO ₂ et	0,0607 gr. H ₂ O		
Calculé pour C ₆ H ₁₀ O ₄ (OCH ₃) ₂	CH ₃ O	29,8	C 46,12	H 7,75%
Trouvé	„	29,2	„ 45,82	„ 7,05%

L'étude de ces produits demande à être complétée, et je ne manquerai pas de le faire. Je crois néanmoins que, dès maintenant, les résultats que j'ai obtenus peuvent présenter quelque intérêt. Ils montrent, en effet, qu'une cellulose méthylée contenant 28,1% de méthoxyle, et que l'on peut par conséquent regarder comme formée essentiellement de *diméthylcellulose*, donne à la distillation 50%, d'un produit formé entièrement de dérivés méthylés; et que la partie la plus volatile de ce produit, convenablement purifiée, a la composition d'une *diméthyl-lévoglucosane*, et donne par hydrolyse un sucre de la formule d'un *diméthylglucose*.

Ce résultat est, on le voit, bien différent de celui qu'ont obtenu *Hess* et *Wittelsbach* avec la cellulose éthylée; de sorte que l'argument qu'ils ont tiré de leur expérience se retourne en faveur de l'opinion contraire, c'est-à-dire de la préexistence du groupement atomique de la lévoglucosane dans la molécule cellulosique, conformément aux idées de *Pictet* et *Sarasin*.

3^{me} Expérience.

Méthylcellulose contenant 33,4% de méthoxyle. Résultats très semblables à ceux de la 2^{me} expérience. Le contenu du premier récipient est dissous dans l'eau, porté quelques instants à l'ébullition, puis évaporé dans le vide.

0,1835 gr. de subst. ont donné	0,4322 gr. AgI
Trouvé	CH ₃ O 31,1%

4^{me} Expérience.

5 gr. de méthylcellulose contenant 43,7% de méthoxyle. Pression 1—2 mm. Durée de la distillation: 1½ heure.

Le contenu du 1^{er} récipient constitue les 55% de la substance mise en œuvre. Après purification par la vapeur et dessiccation dans le vide, j'y dose les méthoxyles:

0,1145 gr. subst. — 0,3321 gr. AgI — 38,3% CH₃O

et après une rectification à la même pression:

0,0992 gr. subst. — 0,3178 gr. AgI — 42,3% CH₃O

Calculé pour triméthyl-lévoglucosane 45,6%

Dans cette expérience, j'ai recueilli et analysé les gaz produits pendant la distillation. Leur volume est monté seulement à 6,5 cm³ par gramme de produit pâteux. Je leur ai trouvé la composition suivante:

CO ₂	43,4%
CO	28,9%
O ₂	0,15%
hydrocarbures non saturés	3,1%
hydrocarbures saturés	23,2%

Ces derniers semblent être, d'après le résultat de leur explosion avec l'oxygène, être formés de méthane pur.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université.