	Synthetisch	Natürlich
Siedepunkt . .	86—88° (13) 194—197° (720)	86—87° (14) ¹⁾ ca. 198° (760)
Spez. Gew. . .	d ₁₅ = 0,8649 und 0,8654 ²⁾	d ₂₀ = 0,8622 ¹⁾ (daraus ber. f. d ₁₅ = ca. 0,8660)
Smp. des Phenyl- urethans . .	63—65°	inaktiv 63—64° ³⁾ . aktiv 65—66°

Zürich, Chemisches Institut
der Eidgenössischen Technischen Hochschule.

Sur la distillation de l'ovalbumine sous pression réduite

par

Amé Pietet et Marc Cramer.

(22. I. 19.)

La distillation sèche des matières animales, telle qu'elle est pratiquée industriellement, fournit, à côté de beaucoup de produits gazeux et d'un fort résidu de charbon (noir animal), une petite quantité d'un goudron spécial. L'étude de ce goudron, connu sous le nom d'huile animale de *Dippel*, n'a jamais été faite d'une manière complète; néanmoins, grâce à deux séries de recherches qui sont dues, l'une à *Anderson* ⁴⁾, l'autre à *Weidel* et *Ciamician* ⁵⁾, on en connaît les constituants principaux: ce sont

¹⁾ Nach den Angaben *Tiemanns* für ein besonders reines Produkt. B. **31**, 834 (1898).

²⁾ Bei zwei verschiedenen Darstellungen bestimmt.

³⁾ J. pr. [2] **67**, 323 (1908). Beim Destillieren der wässrigen Lösung des geranylphtalestersäuren Natriums ist alkalische Lösung zu vermeiden, da sonst durch Verseifung Geraniol regeneriert wird und das Linalool verunreinigt.

⁴⁾ Ph. Mag. [3] **33**, 174 (1849); [4] **9**, 145, 214 (1855); Trans. royal Soc. Edinburgh **16—21** (1846—1858).

⁵⁾ B. **12**, 1989 (1879); **13**, 65 (1880).

des nitriles de la série grasse (propionitrile et homologues), le pyrrol, la pyridine et leurs premiers homologues, quelques amines aliphatiques; on y trouve aussi de petites quantités d'aniline, de quinoléine, de phénol, de benzène, de toluène, et de quelques autres hydrocarbures aromatiques encore indéterminés.

Ces corps résultent en première ligne de la décomposition pyrogénée des substances protéiques qui forment la partie essentielle des matières animales. On retrouve, en effet, chez la plupart d'entre eux les groupements atomiques que la méthode plus fructueuse de l'hydrolyse a décelés dans la molécule albuminique, et qui s'en séparent sous la forme des nombreux amino-acides dont la nature a été magistralement établie par *Emile Fischer*. Toutefois quelques-uns de ces produits de décomposition, tels que les bases pyridiques, la quinoléine, l'aniline, sont sans relation constitutionnelle aucune avec ces amino-acides. Faut-il en conclure qu'il existe dans le complexe protéique des groupements d'atomes encore ignorés? Ou doit-on plutôt penser que, dans la distillation sèche des matières animales, comme dans celle des charbons fossiles, certains produits primaires de la décomposition subissent, du fait de la haute température à laquelle ils sont portés, des transformations ou des condensations diverses qui empêchent que l'on puisse tirer de leur structure chimique aucune indication sur celle de la substance dont ils sont issus?

Ces considérations nous ont engagés à soumettre une albumine déterminée (nous avons choisi celle de l'oeuf) à la distillation sous pression réduite. Nous espérions parvenir ainsi à isoler, ainsi que cela avait été le cas pour la houille et la cellulose, certains produits primaires ou intermédiaires de la pyrogénéation, dont l'étude aurait pu fournir quelques renseignements propres à résoudre les questions que nous venons de poser.

L'expérience n'a répondu que dans une faible mesure à notre attente. Nous avons trouvé que dans le vide aussi bien qu'à la pression atmosphérique, la molécule si complexe et si délicate de l'albumine subit, sous l'action de la chaleur, une dislocation complète; l'ammoniac, le gaz carbonique, l'hydrogène sulfuré, la vapeur d'eau et le charbon en sont toujours les produits principaux; il ne se forme qu'une petite quantité de goudron, et celui-ci n'est qu'un mélange de composés relativement simples; il n'est cependant pas identique à l'huile animale, et

nous avons pu en retirer quelques corps qui n'ont pas été signalés dans celle-ci, et qui doivent bien être regardés comme des produits de décomposition pyrogénée moins avancée. C'est à ce titre qu'ils peuvent présenter quelque intérêt, et que nous en faisons ici l'objet d'une courte description.

Nous avons chauffé graduellement, dans une cornue en cuivre, et sous une pression de 20—22 mm de mercure, 4 kilogr. d'ovalbumine du commerce. Jusqu'à 70° il ne passe que de l'eau; à partir de 150° on observe un violent dégagement de gaz, qui sont en grande partie absorbables par la soude ou par l'acide sulfurique étendu. Vers 220° une huile épaisse, de couleur jaune, commence à distiller. L'opération est interrompue à 350°, température à laquelle rien ne passe plus. Il reste un coke très léger et poreux.

Les proportions relatives de ces différents produits sont approximativement les suivantes:

Eau	30%
Matières organiques dissoutes dans cette eau . .	6
" " insolubles	9
Coke résiduel	32
Produits gazeux et pertes	23

La quantité des produits organiques condensables n'excède donc pas le 15% du poids de l'albumine. Ces produits sont entièrement solubles dans l'éther. En agitant cette solution successivement avec de la soude diluée et avec de l'acide sulfurique étendu, nous avons divisé le produit total de la distillation en trois parties, acide, basique et neutre, que nous avons examinées séparément.

Partie acide.

En neutralisant la solution sodique par l'acide sulfurique, en évaporant à sec et en épuisant le résidu par l'alcool et l'éther, nous avons obtenu un mélange d'acides liquides et volatils, bouillant de 115 à 200°, et que nous avons fractionné à la pression ordinaire. Il ne nous a pas été possible d'opérer de cette manière une séparation complète des acides; nous nous sommes bornés à les caractériser, dans les diverses fractions, par leurs

réactions usuelles. Nous avons constaté ainsi, dans les trois premières fractions, la présence des acides acétique, propionique et butyrique normal, et dans le résidu celle de l'acide succinique. Nous n'avons rencontré aucun acide aromatique.

Partie basique.

La solution sulfurique est concentrée et sursaturée par la potasse solide. Une couche huileuse vient surnager; on la sépare, sèche et fractionne. Le liquide passe entre 150 et 300°; la fraction principale est celle que l'on recueille dans le voisinage de 175°.

Les fractions supérieures sont de nature pyrrolique; elles possèdent l'odeur des pyrrolines, rougissent en solution acide, s'oxydent et se résinifient rapidement à l'air. Nous avons dû renoncer, après bien des tentatives, à en retirer des composés définis.

Il en est autrement de la fraction qui passe vers 175°. La base qui y est contenue est de nature très différente des précédentes, et présente tous les caractères d'un corps homogène. Son analyse conduit à la formule C_6H_9N :

0,0976 gr substance ont donné	0,2699 gr CO_2	et	0,0838 gr H_2O
0,1738 gr substance ont donné	23,4 cm ³ N_2	à 15°	et 719 mm
Calculé pour C_6H_9N	C 75,72	H 9,54	N 14,74 %
Trouvé	„ 75,42	„ 9,61	„ 14,93 %

Additionnée d'acide picrique en solution alcoolique, elle donne un abondant précipité, qui cristallise dans l'alcool chaud en aiguilles jaunes fusibles à 185°.

0,1260 gr substance ont donné	0,2037 gr CO_2	et	0,0395 gr H_2O
Calculé pour $C_6H_9N \cdot C_6H_3N_3O_7$	C 44,43	H 3,73 %	
Trouvé	„ 44,09	„ 3,51 %	

La base C_6H_9N est un liquide incolore, très mobile, volatil avec l'eau. Elle possède une odeur vireuse et une réaction fortement alcaline. Elle n'appartient pas à la série pyrrolique, car ses solutions acides ne deviennent pas rouges lorsqu'on les chauffe, et son chlorhydrate, distillé avec de la poudre de zinc, dégage des vapeurs qui colorent le bois de sapin, non pas en rouge, mais en jaune.

Elle constitue une base *primaire*, soit $C_6H_7 - NH_2$; chauffée avec du chloroforme et de la potasse, elle répand une odeur in-

tense de carbylamine. Elle donne des dérivés acétylé et benzoylé que nous n'avons pas réussi à obtenir à l'état cristallisé. Sa solution chlorhydrique, additionnée à 0° de nitrite de soude, ne donne ni nitrosamine, ni sel diazoïque (absence de précipité ou de coloration par addition de β -naphtol), mais dès que le mélange se réchauffe il y a abondant dégagement d'azote, et lorsqu'on le porte à l'ébullition, on perçoit très nettement l'odeur du benzène.

On expliquerait tous ces faits en admettant que la base $C_6H_7-NH_2$, est une *dihydro-aniline* de la formule suivante :

Cette formule rendrait aussi très bien compte de la présence de l'aniline et du benzène dans l'huile animale. Nous n'avons malheureusement pas réussi jusqu'ici à en donner une preuve définitive en transformant la base (ou son dérivé acétylé), par bromuration ou nitration, en un composé aromatique connu.

Partie neutre.

Après avoir été traitée par la soude et par l'acide sulfurique, la solution étherée du produit brut de la distillation est séchée sur du chlorure de calcium; l'éther est ensuite chassé au bain-marie et le résidu, qui possède une forte odeur d'acétamide, est fractionné de 10 en 10 degrés à la pression ordinaire. Il commence à bouillir à 210°; les premières fractions (jusqu'à 260°) cristallisent en grande partie. On sépare les cristaux par un lavage à l'éther de pétrole, dans lequel ils sont fort peu solubles, et on les purifie par sublimation à la température du bain-marie. On obtient ainsi de belles paillettes incolores, qui fondent à 120°, et qui se dissolvent assez facilement dans l'eau, avec une réaction neutre.

Ce corps est de beaucoup le produit le plus abondant de la distillation de l'ovalbumine dans le vide. Son analyse conduit à la formule $C_6H_{13}NO$:

0,1579 gr substance ont donné 0,3629 gr CO₂ et 0,1603 gr H₂O
 0,1240 gr substance ont donné 13,4 cm³ N₂ à 10° et 721,5 mm
 Calculé pour C₆H₁₃NO C 62,55 H 11,38 N 12,17 %
 Trouvé „ 62,68 „ 11,36 „ 12,38 %

La composition, le point de fusion et les autres caractères de ce corps correspondent à ceux de l'*isocapronamide* ou *amide isobuty lacétique*

qui a été obtenue par *Hofmann*¹⁾ et par *Aschan*²⁾ à partir de l'acide correspondant. Afin de nous assurer de l'identité éventuelle des deux substances, nous avons préparé l'*isocapronamide* en traitant l'acide *isobuty lacétique* successivement par le trichlorure de phosphore et par l'ammoniaque. Nous avons remarqué la même facilité de sublimation du produit, grâce à laquelle on peut aisément le purifier. Nous avons obtenu des paillettes d'aspect identique à celui de notre composé, fusibles comme lui à 120° et possédant toutes ses autres propriétés. Le mélange des deux échantillons ne provoque aucun abaissement du point de fusion. Il est ainsi prouvé que le corps que nous avons obtenu est bien l'*isocapronamide*.

Ce résultat nous semble entraîner les deux conséquences que voici :

1° *Weidel* et *Ciamician* ont constaté que le nitrile *isobuty lacétique*

est l'un des constituants principaux de l'huile animale, mais ils attribuent sa formation (ainsi que celle des autres nitriles) à une réaction de l'ammoniac sur les graisses contenues dans les matières animales. Notre expérience montre qu'il est bien un produit de la décomposition des albumines, mais un produit secondaire; le produit primaire est l'amide, que l'on peut isoler sous une pression réduite, mais qui, à une pression et à une température plus élevées, perd une molécule d'eau.

¹⁾ B. 15, 983 (1882); 17, 1411 (1884).

²⁾ B. 31, 2348 (1898).

2° Si l'on rapproche la formule de l'isocapronamide de celle de la leucine

qui forme, elle aussi, le produit le plus abondant de la décomposition hydrolytique des matières protéiques, on trouve entre elles une certaine analogie. Les deux substances ne sauraient cependant dériver l'une de l'autre; mais il devient probable qu'elles proviennent toutes deux d'un même groupement atomique, fortement représenté dans le complexe albuminique. Cette source commune s'explique fort bien, croyons-nous, si le groupement en question est constitué, ainsi que les recherches synthétiques d'E. Fischer le rendent extrêmement probable, par un noyau dicétopipérazique (substitué dans le cas particulier par un radical isobutyle). Rompu par l'hydrolyse suivant la ligne ab, par la chaleur suivant la ligne cd, ce noyau peut fournir, en effet, soit la leucine, soit l'isocapronamide:

L'éther de pétrole qui a servi au lavage des cristaux d'isocapronamide, laisse par évaporation un résidu huileux qui est un mélange d'autres amides de la série grasse. Il contient en particulier de l'acétamide et de la propionamide, mais en quantité beaucoup plus faible. Nous n'avons pas réussi jusqu'ici à séparer ces deux composés d'une manière satisfaisante.

Les fractions supérieures à 260° ne renferment plus d'amides, mais des composés du groupe de l'indol. Nous en avons retiré l'indol lui-même, que nous avons caractérisé par le point de fusion (175°) et par l'analyse de son picrate.

0,1280 gr substance ont donné 0,2295 gr CO_2 et 0,0360 gr H_2O
 Calculé pour $\text{C}_8\text{H}_7\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$ C 48,54 H 2,91 %
 Trouvé " 48,90 " 3,14 %

L'indol prend naissance, on le sait, dans la putréfaction des albumines, ainsi que dans leur décomposition au moyen des alcalis en fusion. Il n'a pas été signalé dans l'huile animale.

Nous espérons enfin que la distillation dans le vide pourrait apporter quelque éclaircissement dans la question encore controversée de l'existence d'un groupe de glucose ou de glucosamine dans la molécule de l'ovalbumine. Ce groupe aurait pu se révéler par la présence, dans les produits solubles de la distillation, d'une petite quantité de lévoglucosane, qu'il aurait été facile de déceler. Nous avons examiné à ce point de vue la partie aqueuse du distillat, et nous n'y avons trouvé aucune trace de ce corps.

Genève, Laboratoire de chimie organique de l'Université,
janvier 1919.

Untersuchungen über Saponine.

Erste Abhandlung

von

E. Winterstein und M. Maxim.

(31. I. 19.)

Die Saponine¹⁾ sind eine Gruppe von Glykosiden, die im Pflanzenreich bisher in etwa 70 mono- und dikotylen Pflanzenfamilien aufgefunden wurden; sie finden sich auch in manchen als Nahrungsmittel benützten Pflanzen, z. B. in verschiedenen Spinaten, in der Zuckerrübe etc. *Kobert* nennt sie Nahrungsmittelsaponine. Die oft beobachtete Schädigung der Fischereizucht durch die Abwässer der Rübenzuckerfabriken erklärt sich nach *Kobert* durch das Vorhandensein von Saponinsubstanzen in diesen Gewässern, denn Saponine sind spezifische Fischgifte. Der Saponingehalt in den Pflanzen schwankt zwischen 4 bis 24 %.

¹⁾ Ausführliche Literatur über die Saponine: *R. Kobert*, Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen, Stuttgart 1903, 1904, 1916, 1917; *H. Blau*, Beiträge zur Kenntnis der Saponinsubstanzen, Dissertation Zürich 1911; *A. Bossard*, Saponine der Roskastanie, Dissertation Zürich 1916; *E. Abderhalden*, Biochemisches Handlexikon, 7, 145—228 (1912); *Tschirch*, Handbuch der Pharmakognosie, 2, 1497.