

*Bibliothèque numérique*

medic@

**Pougnet, Jean. - Utilisation des  
rayons ultraviolets en pharmacie  
chimique et en chimie végétale**

1913.

*Cote : BIU Santé Pharmacie Prix Flon 1913-3*

Prix Flm 1913 (3)

1913

3

Mémoire  
présenté pour le  
prix Flon (1913)

Jean Bouguet pharmacien  
Licencié en Sciences à Beaulieu (Corrèze)

## Utilisation des rayons ultraviolets en pharmacie chimique et en chimie végétale.

I. Obtention rapide et avantageuse de la Terpine par les ultraviolets

II. Action des ultraviolets sur l'eau de laurier-cerise.

III. Méthode rapide pour caractériser la présence dans les végétaux de glucosides dont le déboullement fournit un produit odorant.

### 1. Préparation rapide de la terpine.

La lumière étant un des facteurs qui entrent en jeu pour la formation de la terpine, j'ai essayé si les rayons ultraviolets permettraient d'obtenir dans de meilleures conditions cet hydrate de téribenthène.

J'avais en effet remarqué, dans des expériences j'usatant déjà de 3 ans<sup>(1)</sup>, que les vitesses de réaction étaient considérablement accélérées par ces radiations.

Les divers mélanges indiqués pour l'obtention de la terpine ont été soigneusement étudiés et je me suis enfin arrêté au mélange classique : (4 p. essence de téribenthène, 3 p. alcool à 80°, 1 p. N° 4.) comme donnant les meilleurs résultats avec les ultraviolets.

Le mode opératoire est le même que celui dont je me suis toujours servi dans mes précédentes recherches<sup>(2)</sup>.

Les liquides étaient placés dans des vases en quartz dont le bouchon était traversé par un long tube de verre qui servait de réfrigérant ; le tout était exposé sous le brûleur d'une lampe en quartz à vapeur de mercure

(1) J. de Pharm. et de Chimie 16 X<sup>e</sup> 1910

(2) Comptes rendus Acad. des Sciences 197<sup>e</sup> 1910 et 1<sup>er</sup> mai 1911

Comptes rendus de l'A.F.A.S. 1911  
— — — 1912





fonctionnant sous 110 volts et 4 ampères.

La liquide devient rapidement jaune, puis brune et laisse déposer des cristaux de terpine après un temps d'irradiation variant avec les distances des tubes au brûleur :

après 11 heures, à 20 centimètres du brûleur :

|   |   |   |      |   |   |   |
|---|---|---|------|---|---|---|
| - | 8 | - | à 15 | - | - | - |
| - | 5 | - | à 10 | - | - | - |

Si l'on s'approche davantage de la source d'ultraviolets, le mélange reçoit les radiations de plus courte longueur d'onde de l'ultraviolet extrême ( $0^{\text{h}}.2 > \lambda > 0^{\text{h}}.1$ ) et il prend feu instantanément et se résousifie en dégagent des torrents de vapeurs utiles.

Les radiations les plus favorables à la formation de la terpine sont celles de l'ultraviolet moyen. ( $0^{\text{h}}.3 > \lambda > 0^{\text{h}}.2$ )

En ayant soin de retirer de temps en temps les cristaux formés, le rendement est meilleur et, à la fin de l'opération, en neutralisant par la soude, il se dépose encore une petite quantité de terpine.

Conclusions. → Cette méthode est non seulement extrêmement rapide mais encore d'un rendement considérable : En opérant sur 80 gr. du mélange térébenthine, alcool, NOSTH, j'ai pu obtenir 68 gr. de terpine brute en gros cristaux. Je suis persuadé qu'on pourrait arriver, avec une mise au point, à un rendement théorique.

Ces expériences montrent de plus que l'action de la lumière est réelle dans la formation de la terpine, ce qui était contesté par quelques auteurs.



## II/ Action des rayons ultraviolets sur l'eau de laurier cerise . . -

Depuis longtemps on avait remarqué que l'eau de laurier cerise s'altérait à la longue et perdait de son acide cyanhydrique.

Plus récemment, Astrik et Lenormand ont étudié la variation du titre de cette eau, et ces deux auteurs, en concluant dans le même sens, font remarquer que la lumière intervient pour une grande part dans ce phénomène.

À la suite de ces recherches, j'ai entrepris une étude méthodique de l'action des diverses régions du spectre solaire sur l'eau de laurier cerise, dans le but de chercher quelles radiations étaient les plus actives.

Tout-à-les rayons calorifiques ou les rayons lumineux ? et, dans ce dernier cas, quels rayons lumineux ?

Pour sélectionner les diverses radiations j'ai utilisé des écrans en forme de piétre triangulaire dont toutes les faces, sauf A.B.C.D, sont constituées par de doubles lames de verre entre lesquelles on peut verser les solutions colorées.

Je me suis servi des solutions suivantes pour colorer les écrans :

A Solution d'rose dans  $C_5^2$  qui intercepte la plus grande partie des rayons lumineux et laisse passer les rayons calorifiques.

B Solution de bichromate de potassium qui arrête les rayons les plus réfrangibles.

C Solution de  $10^4$  Cu ammoniacale qui retient les rayons jaunes et rouges.

D Solution avec hélianthine 2 gr., érythrosine 3 gr., dans eau distillée 1000. (dont la teinte est la meilleure pour la conservation de l'eau de laurier cerise)

J'ai utilisé aussi les solutions employées par M. Cianician de Bologne pour ses études célèbres de l'action de la lumière sur les végétaux :



- E Solution de fluorescine, pour les rayons rouges  
 F Solution de violet de gentiane, pour les rayons violets  
 G Solution de chlorure de cobalt pour les rayons bleus.

Si on expose l'eau de laurier ciree à l'abri de l'écran préparé avec la solution A, elle ne reaura que les rayons calorifiques avec une faible portion des rayons lumineux.

De temps en temps, on tira cette eau de laurier ciree abritée par l'écran, (un échantillon étant placé en vase ouvert, un autre dans un flacon bouché et plein.)

Parallèlement, on dose HCN dans un échantillon exposé directement à la lumière solaire.

On obtient les résultats suivants, pour une eau de codex (100 molles. HCN pour 100 gr.).

|                                      | Durées d'exposition. | Titres des échantillons exposés sous l'écran A |      | Pertes pour % | Titres des échantillons exposés direct à la lumière | Pertes pour % |
|--------------------------------------|----------------------|--|------|---------------|---|---------------|
|                                      |                      | titre primitif                                 | 100  |               |   |               |
| les flacons blancs bouchés et pleins | après 1 jour         | 100  | 0    | 100           | 0   |               |
|                                      | - 8 jours            | 99.2   | 0.8  | 97.4          | 2.6   |               |
|                                      | - 15 jours           | 98.3   | 1.7  | 95.8          | 4.1   |               |
|                                      | - un mois            | 97.1   | 2.9  | 93.3          | 6.7   |               |
|                                      | - 3 mois             | 96.1   | 3.9  | 91.7          | 8.3   |               |
|                                      | titre primitif       | 100  |      | 100           |   |               |
| en vases ouverts                     | après 1 jour         | 100  | 0    | 95.8          | 4.2   |               |
|                                      | - 8 jours            | 97.2   | 1.8  | 74.8          | 21.2  |               |
|                                      | - 15 jours           | 95.3   | 4.7  | 46.2          | 53.8  |               |
|                                      | - un mois            | 92.8   | 7.2  | 28.9          | 71.1  |               |
|                                      | - trois mois         | 89.6   | 10.4 | 6.4           | 93.6  |               |
|                                      | titre primitif       | 100  |      | 100           |   |               |

Les chiffres trouvés permettent de conclure que les rayons lumineux ont une action beaucoup plus puissante que les rayons calorifiques. On remarque, en outre, que la dégradation est plus rapide en vase ouvert qu'en vase fermé et plein.

Les radiations lumineuses sont donc celles qui agissent, mais quelle est la portion du spectre la plus active ?



En sélectionnant les radiations du spectre solaire au moyen des écrans colorés par les solutions indiquées (B. C. D. E. F. G) on observe, soit directement, soit par élimination, que l'abaissement du titre, insuffisant dans le rouge et dans l'orange, devient plus sensible dans le jaune, puis dans le bleu, et considérable dans le violet.

J'ai pensé que la répétition des tableaux de dosages, pour chaque cas, serait fastidieuse.

Action des ultraviolets. -

La marche des expériences m'a naturellement amené à essayer l'action des rayons ultraviolets.

La source ultraviolette et la façon d'opérer sont les mêmes que ceux que j'ai indiqués plus haut pour la serpentine. Les échantillons d'eau de laurier-cerise étaient exposés à 20 centim. du brûleur ~~du~~ vase ouvert et dans des vases en quartz bouchés. (On se placant à cette distance du brûleur, on perd une grande partie des radiations les plus actives absorbées par l'air). Mais on évite l'objection qui pourrait accuser la chaleur de la lampe d'intervenir dans le phénomène.

Chaque fois je dosais HCN libre et HCN total, ce dernier par le procédé Denigé et l'acide libre en précipitant par une quantité connue de  $\text{NO}_3\text{Ag}$  et titrant l'excès par le sulfocyanure d'ammonium.<sup>(1)</sup>

En opérant sur une eau titrant 108 milligr. d'HCN par 100 gr. j'ai obtenu les résultats suivants : (Voir Tableau ci-après)

Les rayons ultraviolets abaissent donc rapidement le titre de l'eau de laurier-cerise qui tombe à zéro après quelques heures d'exposition en vase ouvert et après 3 jours en vase fermé.

J'ai remarqué aussi que, si l'on soustrait à l'action des ultraviolets une eau de laur. cerise irradiée pendant un seul jour, le phénomène se continue seul, comme si l'il suffisait de l'ancrer mais la dégradation en HCN se fait moins vite.

(1) Méthode Myttenaere. -



Tableau des titrages de l'eau de laurier cerise exposée aux ultraviolets

|                | titres d'exposition | Titrages à HCN total pour % | Perdes % | Titrages à HCN libre pour % |
|----------------|---------------------|-----------------------------|----------|-----------------------------|
| En vase ouvert | titre primitif      | 108 m                       |          | 0,026                       |
|                | après 1 heure       | 89,1                        | 17,5     | 0,017                       |
|                | - 2 heures          | 75,6                        | 30,0     | 0,0118                      |
|                | - 3 heures          | 62,1                        | 42,5     | 0,0072                      |
|                | - 4 heures          | 47,2                        | 56,8     | 0,0033                      |
|                | - 5 heures          | 18,9                        | 82,5     | 0,00                        |
|                | - 6 heures          | 14,3                        | 86,7     |                             |
|                | - 7 heures          | 10,8                        | 90,0     |                             |
|                | - 16 heures         | 0,0                         | 100 ..   |                             |
|                |                     |                             |          |                             |
| En vase fermé  | après 2 heures      | 97,1                        | 10,09    | 0,0229                      |
|                | - 4 heures          | 83,7                        | 22,5     | 0,0211                      |
|                | - 5 heures          | 75,3                        | 30,2     | 0,0212                      |
|                | - 6 heures          | 69,2                        | 35,9     | 0,0205                      |
|                | - 7 heures          | 63,6                        | 40,1     | 0,0193                      |
|                | - 26 heures         | 19,1                        | 82,3     | 0,00                        |
|                | - 27 heures         | 17,9                        | 83,4     |                             |
|                | - 28 heures         | 16,8                        | 84,4     |                             |
|                | - 63 heures         | 0,0                         |          |                             |
|                |                     |                             |          |                             |

L'acide libre a complètement disparu après 5 heures d'irradiation en vase ouvert et 16 heures en vase fermé. La combinaison HCN - aldéhyde benzique a été facilitée par les rayons ultraviolets.

D'après M. de Myttenaere le rapport  $\frac{\text{HCN libre}}{\text{HCN total}}$  est de 1 à 5 pour l'eau de laurier cerise, soit 0,20 centigrade HCN libre par litre d'eau de laurier cerise du Codex.

A partir du moment où il n'existe plus d'HCN libre dans l'eau de laurier cerise, on remarque que le titre diminue bien plus lentement.

On observe, en outre, la formation d'un précipité blanc adhérant aux parois des tubes en quartz contenants l'eau de laurier cerise et sur la face opposée à la lunette ultraviolette. La trop petite quantité de cette substance ne m'a pas permis de la caractériser. Mais elle pourrait être un produit de polymérisation de  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$  ou de la combinaison HCN,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$

(1) Cette accélération de la formation des produits d'addition HCN + aldéhydes et étones par les ultraviolets est générale. Je publierai bientôt peu une Note à ce sujet.



## Conclusions.

De ces quelques recherches on peut conclure que la lumière a une action marquée sur l'eau de laurier cerise et que cette action est particulièrement intense dans la région violette et ultra-violette du spectre solaire.

Dans la pratique, il faudra donc soustraire cette eau à ces causes d'altération en la conservant dans des flacons pleins, bien bouchés et en verre teinté rouge orange (teinte de la solution D, pour écrans.)

D'une manière plus générale, on voit que ces radiations spéciales, nouvellement étudiées, et dont les actions sont extrêmement vives et extrêmement profondes, pourraient être utilisées dans la pratique pharmaceutique.

## III Méthode rapide pour déceler la présence, dans les végétaux, de glucosides dont le dédoublement fournit un produit odorant

Si on soumet aux rayons ultraviolets :

- a) les plantes à coumarine<sup>(1)</sup> (*melilotus off.*, *aperula odorata*, *anthoxanthum odoratum* etc.)
  - b) les plantes à glucosides cyanotrifuriques<sup>(1)</sup> (*laurier cerise*, *torfho*, *Trofolium repens*, *coton arabe* etc.)
  - c) les plantes à essences sulfurées<sup>(1)</sup> (*montaïde*, *creson*, *raifort*, *cochlearia* etc.)
- on perçoit au bout d'un temps variable, mais toujours très court (quelques minutes) l'odeur caractéristique de coumarine, d'HCN, d'essence sulfureuse.

Pour la vanille, le phénomène est plus intéressant encore, car les ultraviolets permettent d'obtenir l'odeur de vanille même avec une gousse complètement verte, ce que n'avait pu obtenir M. Heckel par l'action du gel et ses anesthésiques.

(1) Comptes rendus Acad. de Sciences 76: 1910

(2) — — — — — 1<sup>er</sup> Mai 1911



Un examen microchimique des coupes de ces plantes m'a permis de constater que la plasmolyse est accomplie et la cellule tuée, alors que les fermentes résistent encore et poursuivent leur action sur les glucosides présents.

---







