



Dir. G. 10.

LA GUÉRISON DE LA TUBERCULOSE

AU MOYEN

DES DÉRIVÉS ORGANIQUES PERHALOGÉNÉS

PAR LE

Prof. Dr. FRÉDÉRIC LANDOLPH



BUENOS AIRES

«La Semana Médica», imp. de E. Spinelli

2254 — Córdoba — 2254

1928

La guérison de la tuberculose
au moyen
des dérivés organiques perhalogénés

Don la Bibliothèque de la
Faculté de Médecine
de l'Université de Rome
donc par
Federico Perotti
N. 11. Perotti a 1922

LA GUÉRISON DE LA TUBERCULOSE

AU MOYEN

DES DÉRIVÉS ORGANIQUES PERHALOGÉNÉS

PAR LE

Prof. Dr. FRÉDÉRIC LANDOLPH



BUENOS AIRES

«La Semana Médica», imp. de E. Spinelli

2254 — Córdoba — 2254

1928

Mon travail sur le chimisme gastrique publié dans "La Semana Médica", n.º 36 y 46, 1918, contient vers la fin quelques indications sur la guérison de la tuberculose par des produits chimiques. Voici le passage en question :

"Il y a deux produits, qui selon mon opinion, peuvent intervenir avec efficacité dans la guérison de ce terrible fléau. C'est le phényliodol et le phényliodilol. Ces composés, de préparation relativement facile, sont des peroxydes puissants. Ils sont complètement neutres, de couleur légèrement jaunâtre, sans odeur, amorphes et assez solubles dans l'eau et se prêtent ainsi fort bien pour les injections hypodermiques. Comme les composés yodés, associés à d'autres éléments, sont employés avec avantage dans la guérison de la Tuberculose, je ne doute pas, que ces produits exercent par le yode et par l'oxygène actif une influence curative notable dans le cours de cette maladie.

"Dans tous les cas j'ai découvert et j'ai préparé des composés d'une puissance bactéricide exceptionnelle, qui ont donné d'excellents et d'irréfutables résultats sur des tuberculeux

dans la seconde et dans la troisième période, où le corps est déjà envahi par les bacilles de Koch et où les poumons présentent de grandes cavités. Toujours une énorme amélioration a été constatée, avec une grande augmentation du poids du malade au bout de six semaines à trois mois et souvent la guérison a pu être considérée comme complète, selon le témoignage des malades et selon l'affirmation de quelques médecins qui ont expérimenté mes remèdes".

Les composés perhalogénés préparés selon mon procédé donnent même dans les cas les plus avancés et les plus graves de Tuberculose des résultats absolument probants et irréfutables, quant à ce qui concerne les dérivés perfluorés.

Selon ma théorie, les éléments halogènes, tous électronégatifs prononcés doivent agir sur les bacilles de Koch en les segmentant et les détruisant comme j'ai pu le constater facilement dans les crachats des malades et cette action est d'autant plus efficace et rapide que l'élément est plus électronégatif. Comme le fluor est bien plus électronégatif que le chlore, le brome et le yode, il détruit bien plus facilement ce microbe que ne le font les dérivés chlorés, bromés et yodés obtenus dans des conditions analogues.

Le seul inconvénient ici c'est que la préparation des dérivés perfluorés est difficile et coûteuse, tandis que la préparation des dérivés perbromés est relativement facile, bien moins longue et beaucoup moins onéreuse, en sorte qu'il y aurait grand avantage de remplacer les perfluorés par les perbromés.

Les résultats obtenus dans la salle IV de l'Hôpital National de Clinique de Buenos Aires pendant l'année de 1912 sont dûs exclusivement à l'emploi des dérivés perfluorés. Ces composés épuisés, j'ai cherché à les remplacer

dès l'année 1913 par des produits perbromés obtenus selon ma triréaction, si l'on peut l'appeler ainsi, par ce que à côté du brome il y a deux autres produits qui entrent en même temps en réaction, dont l'un est un produit de condensation absorbant une quantité énorme de brome et à quoi il faut attribuer son pouvoir bactéricide. J'ai expérimenté avec deux produits de nature diverse de condensation et j'ai donné à étudier à quelques médecins de bonne volonté ces produits perbromés. Un de ces messieurs affirme qu'il a obtenu des guérisons certaines, un autre même dit qu'il a une foi absolue dans l'efficacité de mon remède, mais d'autres disent qu'ils n'ont pas obtenus des résultats du tout, en sorte qu'il faut continuer ces sortes d'investigations pour arriver à un résultat définitif.

Ces divers résultats un peu contradictoires, je pense qu'il faut les attribuer aux qualités différentes des préparations, selon l'un ou l'autre des produits de condensation et aux diverses fractions étudiées séparément, comme aussi au mode d'emploi et surtout à l'état du malade.

Il y a deux ans, on a obtenu dans la salle IV deux guérisons certaines. Sur quatre autres malades, un a eu une amélioration notable et les trois autres n'ont pas réagit, il semble.

Mes remèdes doivent être employés avec beaucoup de précaution et de discernement, car la quantité énorme de brome qui se trouve condensée dans la molécule réagit très énergiquement, même si 1 c.³ ne contient que 0,025 grammes de matière active et peut provoquer certains accidents évitables probablement en employant une dilution beaucoup plus forte ou en ajoutant un peu de saccharose. Si les certificats de quelques médecins de ma connaissance sont satisfaisants et encourageants, je

me déciderai alors de faire préparer les dérivés perbromés en plus grande quantité, afin de les utiliser pour la guérison en général des maladies contagieuses et même ces préparations peuvent servir à d'autres fins, car c'est des produits chimiques nouveaux et qui peuvent être obtenus selon mon procédé en quantité énorme.

Revenons à présent à mes produits perfluorés qui guérissent à coup sûr la Tuberculose et lesquels j'ai pu obtenir par une voie détournée. Cependant ces dérivés ne correspondent pas aux produits perbromés de condensation, mais aux fluorhydrates de dérivés d'hydrocarbures, obtenus également selon mon procédé.

Selon ma théorie le Méthyle, CH_3 , doit avoir une charge électronégative à cause d'un électron de carbone non saturé par un atome d'hydrogène électropositif, mais lié à un autre atome de carbone de la série grasse il est alors électropositif et imprime à cette série un caractère électropositif ou basique.

I. Stark, d'Aix-la-Chapelle, dans son important livre sur les principes de la Dynamique des Atomes, arrive par des considérations purement physiques ou électrodynamiques à la conclusion, que le méthyle et tous les radicaux alcooliques de la série acylique sont déjà, comme tels, électropositifs. Cette manière de voir confirme mon affirmation de ce que les hydrocarbures saturés ont une charge électropositive et peuvent être comparés sous un certain point de vue aux bases, capables par conséquent de se combiner avec les acides. Certains dérivés de ces hydrocarbures: CH_3 , $(\text{CH}_2)^n \text{CH}_3$ peuvent se combiner dans des conditions spéciales et toutes particulières avec les acides halogénés et principalement avec l'acide fluorhydrique et former ainsi des mono et des difluorhydrates. Evidemment ces sels

ou plutôt ces produits d'additions, si l'on ne veut pas considérer le carbone comme hexatomique, ont très peu de stabilité et se dissolvent facilement. L'acide fluorhydrique y est lié très faiblement au radical et peut agir encore assez énergiquement sur les bacilles de Koch, les segmentant et les détruisant en se combinant avec ses Lysines et amener ainsi une guérison rapide. Ces produits peuvent donc être comparés sous certains points de vue aux anticorps ou haptines curatifs, formés sous l'influence des antigènes, selon la théorie.

Ces sortes de combinaisons sont, ou gazeuses et facilement condensables, ou liquides et d'un point d'ébullition peu élevé. Ils ont une odeur agréable d'éthers de fruits, et se dissolvent facilement dans l'eau. Les dérivés gazeux condensés peuvent être employés directement diffusés dans l'air atmosphérique, ce qui constitue un traitement idéal, et les dérivés dissouts dans l'eau par injection sous-cutanée. Les résultats obtenus sont toujours sûrs et rapides, comme le démontrent les guérisons obtenues pendant l'année 1912 dans la salle IV du service du Dr. Abel Ayerza. Je donne quelques certificats des plus gravement atteints et qui ont sortis de l'Hôpital ou guéris ou dans un état de santé énormément amélioré. Les trois premiers soumis à mon traitement, Eduardo Ortega, Antonio Couto et Gregorio Echegaray, ont séjourné dans la salle IV pendant un laps de temps variable, et les trois certificats sont concluants. J'ajoute en même temps l'histoire et les observations de trois des plus intéressants, Ortega, Couto et Echegaray, pour ne pas allonger inutilement ce rapport.

CERTIFICADO DE EDUARDO ORTEGA

Certifico haber estado en asistencia durante cuatro meses y veinticinco días en la sala IV del Hospital Nacional de Clínicas, bajo la dirección del Dr. Abel Ayerza.

Ingresé a dicha sala en un desesperante estado de salud, con un tos sofocante y fuertes dolores en la espalda y en el pecho, habiendo muchos momentos en el día en que no podía tenerme en pie a causa de grandes mareos.

Se me hizo diagnóstico de tuberculosis en estado avanzado y se observaron numerosos bacilos de Koch en mis esputos.

Por lo cual, se me sometió al tratamiento del suero del Dr. Federico Landolph.

Pronto vi desaparecer mis dolores conjuntamente con la tos, al mismo tiempo que sentía ya un apetito inmenso, que jamás tuve antes de estar enfermo; en mis esputos fueron siendo los bacilos cada vez más raros; la expectoración disminuyendo hasta el punto de desaparecer completamente. Entré al Hospital pesando 55 kilos y lo abandono pesando 72 kilos.

En la actualidad, me vuelvo a sentir fuerte y sin ningún dolor ni molestia que me hagan sospechar que haya estado enfermo.

Para certificar y en profundo agradecimiento, firmo este documento a favor del Dr. Landolph, en Buenos Aires, a seis días del mes de octubre de 1912.

Eduardo Ortega.

TUBERCULOSIS PULMONAR CAVITARIA

Historia y Observaciones

Sala IV, cama 29.

Eduardo Ortega, argentino, 21 años, soltero, tipógrafo.

Entrada: Mayo 10 de 1912.

Salida: Octubre 7 de 1912.

Antecedentes hereditarios. — El padre ha muerto hace 18 años, sin saber de qué enfermedad.

La madre falleció de cáncer uterino. Cuatro hermanos sanos.

Antecedentes personales. — Dice haber sido siempre sano. No es bebedor ni fumador.

Enfermedad actual. — Data de seis meses; tuvo en esa época hemoptisis durante dos días, por lo cual se le aplicaron puntos de fuego en la parte superior del hemitórax izquierdo. Durante cinco meses continuó en estado de salud, hasta hace unos 20 días, en que vuelve a tener tos intensa, acompañada de expectoración mucopurulenta. Por la tarde, tiene fiebre poco elevada, a la cual siguen, algunas noches, sudores abundantes. En el tórax ha sentido dolores poco fijos, que, sin embargo, tienen tendencia a localizarse en el lado derecho. En estos días, la tos se ha hecho menos intensa. Tiene buen apetito, sin embargo, ha adelgazado bastante. Está constipado.

Estado actual. — Sujeto en regular estado de nutrición, escaso panículo adiposo, piel blanca, no hay edemas.

Facies: Pómulos ligeramente congestionados. Cuello largo, delgado, sin latidos venosos ni arteriales.

Aparato circulatorio: Pulso pequeño, fili-

forme, regular, frecuente, poco tenso. Tensión 12,5 Riva-Rocci.

Corazón: Tonos en sus focos, sin ruidos sobreagregados.

Aparato respiratorio: Tórax asimétrico; hay una depresión del lado del hemitórax derecho, por debajo de la clavícula; adelante, atrofia de los músculos; el hemitórax derecho se desplaza menos que el izquierdo en los movimientos de inspiración forzada.

La percusión de las clavículas revela en el lado derecho una tonalidad mucho más elevada que en el lado izquierdo. Hay franco escodismo. La palpación da por delante una zona de aumento de vibraciones sumamente exageradas.

La percusión revela el vértice y hasta cuatro traveses de dedo, por debajo de la clavícula una zona del tamaño de una naranja, de timpanismo, con variaciones en la tonalidad, signo de Wintrich.

La auscultación revela signos cavitarios, soplo intenso de tonalidad anfórica, rales gruesos y medianos subcrepitantes, cortados los tiempos de la respiración, broncofonía, egofonía.

Por detrás: La palpación revela vibraciones exageradas en el vestirse, la percusión da timpanismo, soplo anfórico, rales gruesos y medianos subcrepitantes, broncofonía, egofonía. Por encima de esta zona hay rales finos y medianos que aumentan con la tos.

Por debajo de esta zona el murmullo vesicular está conservado.

El pulmón izquierdo tiene en su vértice poca entrada de aire, respiración ruda, espiración prolongada y unos que otros rales subcrepitantes medianos y finos, submatitez en el vértice.

Abdomen: Nada de particular.

Tratamiento. — Inyecciones de suero Landolph. El estado general mejoró mucho, la tos desapareció; aumento de peso 17 kilos; los esputos desaparecieron. El examen físico también mejoró; los rales disminuyeron, sólo se hacen perceptibles tosiendo el enfermo, y en el mismo vértice los rales cavitarios persisten.

El estado general, a la salida, inmejorable, panículo adiposo abundante; peso aumentado en 17 kilos, tos y expectoración nulas.

Espútos. — El primer análisis (junio 1.º de 1912) dió gran cantidad de bacilos; en los análisis sucesivos, los bacilos disminuyen, hasta que en el último (septiembre de 1912) ya no se encuentran bacilos de Köch.

Temperatura escasa, no pasando de 38°; desde el 1.º de julio hasta el 7 de octubre, la temperatura osciló entre 36° y 37°.

ANTONIO COUTO

Historia y Observaciones

Cama 10.

Antonio Couto, español, 19 años; soltero, peón.

Entrada: Marzo 6 de 1912.

Peso 52 kilos.

Salida: Mayo 21 de 1912.

Antecedentes hereditarios. — Sin importancia.

Antecedentes personales. — Hace cuatro años dice haber sufrido una afección febril que duró cinco semanas, y que lo tuvo en cama, durante este tiempo, con fiebre, dolor de cabeza y mucho decaimiento general. Hace tres años vino de Europa, y desde que está aquí nota que se resfría fácilmente y que se ha enflaquecido mucho (en un mes casi 14



kilos). Desde hace un mes tiene blenorragia, que se está tratando.

No es bebedor y poco fumador. Es constipado.

Enfermedad actual. — Viene al hospital porque tiene dolores al pecho y espalda y sientos, con expectoración; la tiene más o menos desde hace un mes, coincidiendo ella con el enflaquecimiento del enfermo, que ha sido muy grande. Suda mucho, especialmente por la noche; tiene, además, la pierna derecha con edema y muy dolorida desde hace tres días.

Tratamiento y observaciones. — Fué sometido al tratamiento del remedio del Dr. Landolph.

Pulmón derecho, por delante: A la percusión del espacio supraclavicular y de la clavícula, escasa submatítez, sonoridad casi semejante al lado opuesto; en cambio, es más acentuada la submatítez al percutir el espacio infraclavicular, acentuando mucho el frémito vocal en la auscultación, inspiración ruda, espiración sopiante tubaria. Con la tos, se oyen algunos rales húmedos y subcrepitantes; broncofonía y pectoriloquia áfona.

Pulmón derecho, por detrás: Frémito vocal muy acentuado; percusión; submatítez, más que por delante, en el espacio supraescapular, supra e infraespinoso y en el interescapular, zona donde está acentuado el frémito.

A la auscultación, doble soplo tubario, más que todo espiratorio; se oyen algunos rales de burbujas medianas en la inspiración; broncofonía y pectoriloquia áfonas acentuadas.

La tensión del pulso por el aparato de Riva-Rocci, es de 8.50 en la columna de mercurio.

Respecto al peso al salir del servicio, fué aumentando hasta llegar a 68 kilos 900 gramos: 69 kilos.

Salió del hospital muy mejorado, con un aumento de peso de 15 kilos 90 gramos: 16 kilos.

CERTIFICADO DE ANTONIO COUTO

El abajo firmado, certifica haber estado enfermo en el Hospital de Clínicas, en la sala IV, que dirige el Prof. Dr. Ayerza; he entrado en dicho hospital en un lamentable estado de salud, encontrándome imposibilitado de caminar sin ayuda de un asistente; sentía fuertes dolores en la espalda y en el pecho; no podía dormir a causa de una tos que me fastidiaba; no tenía apetito ni podía ingerir alimentos; entonces, el Dr. Ayerza, con las precauciones que mi estado requería, me ha examinado; ha podido averiguar que mi enfermedad era tuberculosis pulmonar de estado muy avanzado; esputaba continuamente, y al analizar esputos el citado doctor, encontraba en los mismos abundantes bacilos de Koch; entonces el mencionado médico, consintió que me pusiera bajo un tratamiento especial con el suero del doctor Landolph; en las 24 horas que siguieran a la primera inyección, ya había notado una diferencia en el estado general de mi cuerpo; el apetito que, como ya había manifestado, era nulo, me apareció, y desde ese momento, todo alimento que se proporcionaba me parecía poco; la expectoración había disminuído considerablemente.

Recibí cinco inyecciones y sintiéndome bien solicité el alta, que me fué concedida; ingresé en el mencionado hospital con un peso de 52 kilos y durante dos meses permanecí en recuperando diez y seis (16), retirándome con un peso normal de sesenta y ocho, y después de seis meses de ausencia no he tenido accidentes de ninguna especie. Extiendo este certificado en favor del Dr. Federico Landolph,

a quien estoy entramente agradecido, saludándole atentamente con mi más considerada atención, me reitero de Vd. S. S. S.,

Antonio Couto.

Buenos Aires, noviembre 13 de 1912.

CERTIFICADO DE GREGORIO ECHEGARAY

Certifico: Que he permanecido cuatro meses en la sala IV del Hospital Nacional de Clínicas en calidad de enfermo. Ingresé a dicho hospital en paupérrimo estado de salud, después de padecer catorce meses, con una tos insoportable, fuertes dolores en la espalda, costado e hígado, un poco de fiebre y un ronquido en el pecho. Era mi estado tan deplorable hasta el punto de no poderme levantar, pues me caía y mareaba. Sometido a un examen por el Prof. Dr. Abel Ayerza, diagnosticó ser tuberculosis en estado avanzado, observándose a la vez en mis esputos muchísimos bacilos de Koch, y fui sometido por esto al tratamiento del suero del Dr. Federico Landolph.

Después de la cuarta inyección, empecé a sentirme aliviado de mis dolores, como también de la tos y noté la desaparición del ronquido y también noté que tenía tanto apetito como si no estuviera enfermo y el aumento de mi peso en seis kilos. He recibido las inyecciones del suero del Dr. Landolph y me encuentro en tan buen estado que me siento con fuerzas para volver a mis faenas, y por eso abandono este hospital, certificando, que mis dolores han desaparecido como también los bacilos, y que la tos ha disminuido hasta el punto de no molestarme.

En prueba de agradecimiento, dejo este certificado que mi pobreza ofrenda como único

recuerdo al Prof. Dr. Abel Ayerza y al Dr. Federico Landolph.

Que Dios os lo pague son mis deseos.

Gregorio Echegaray.

Buenos Aires, noviembre 18 de 1912.

PALUDISMO CRÓNICO, TUBERCULOSIS PULMONAR

Historia y Observaciones

Servicio de la sala IV., cama n.º 27.

Gregorio Echegaray, español, soltero, peón, de 30 años.

Entrada: Junio 28 de 1912.

Salida: Noviembre 18 de 1912.

Antecedentes hereditarios. — Sin importancia.

Antecedentes personales. — Refiere haber sido siempre sano cuando joven. No ha tenido enfermedades venéreas. A la edad de 25 años, estando en el Brasil, contrae paludismo, que le duró seis meses. Los accesos febriles se sucedían día por medio. Refiere que en la misma época vió hincharse sus miembros inferiores, superiores y cara, por espacio de dos meses. Regular fumador y bebedor.

Enfermedad actual. — Se inició alrededor de ocho meses, estando en el territorio del Chubut. Comenzó por una tos bastante intensa y difícil, acompañada por una expectoración escasa; esta tos, cuando los accesos eran muy intensos, despertaba dolores en el hipocondrio izquierdo, por debajo de las últimas costillas. Parece haber tenido en esa época fiebre poco alta. Continuó en su trabajo durante tres meses, pero la pérdida gradual de fuerzas y la fatiga que le causaba cualquier esfuerzo le obligaron a abandonarlo. Ha conti-

nuado así con la tos y la expectoración mucopurulenta, tomando y abandonando su trabajo por temporadas, perdiendo peso paulatinamente, a pesar de conservar bien su apetito.

Hace alrededor de dos meses, recuerda haber tenido una fuerte puntada de costado en el lado izquierdo del tórax que se mantuvo durante tres días y que se acompañó de fiebre.

En ocasiones, la tos, cuando sobreviene por accesos muy intensos, le provoca el vómito. Parece haber tenido durante algún tiempo sudores nocturnos.

Estado actual. — Sujeto en regular estado de nutrición, escaso panículo adiposo, sistema muscular poco desarrollado. Piel blanca, no hay edemas ni cicatrices. Facies pálida, pómulos rosados, mucosas ligeramente anemiadas.

Aparato circulatorio: Pulso igual, regular, poco tenso, frecuente; 112 pulsaciones por minuto.

Corazón: La punta se ve y se palpa a nivel del quinto espacio intercostal izquierdo, a un través de dedo por debajo del mamelón. La auscultación revela en todos sus focos tonos sin ruidos sobreagregados; el segundo tono en el foco pulmonar está poco acentuado.

Aparato respiratorio: Respiración tipo costabdominal, treinta respiraciones por minuto, abundante tos y expectoración mucopurulenta.

Pulmón izquierdo: Por delante, eskodismo supraclavicular. Hay una pequeña zona de matidez en el vértice que se extiende hasta dos traveses de dedo por debajo de él. Espacio de Traube libre. La auscultación revela poca entrada de aire en el vértice, respiración soplate. Por detrás, vibraciones disminuidas, murmullo vesicular conservado en todo el pulmón, respiración soplate en el vértice; base movable.

Pulmón derecho: Por delante, vibraciones

• aumentadas en el vértice; broncofonía, rales finos y medianos subcrepitantes, submatitez; por detrás, submatitez que se extiende desde el vértice hasta cuatro traveses de dedo por debajo de él, vibraciones aumentadas en el vértice; rales subcrepitantes finos y medianos, broncofonía, base movable.

Abdomen: Hígado en sus límites normales; bazo, se palpa por debajo del costado izquierdo; la percusión revela un aumento del tacto en sentido transversal como en longitudinal. Por debajo su matitez se pierde con la renal, y por delante llega hasta el nivel del reborde costal izquierdo. El resto del abdomen no revela nada de particular.

Cutirreacción positiva.

El 8 de julio fué sometido al tratamiento del suero Landolph hasta el 16 de noviembre. Recibió este día la última inyección. Tuvo elevación de temperatura esa misma tarde, 37°5.

Sale de alta muy mejorado. La tos le ha disminuído; lo mismo la expectoración; aumento de peso; estado general bueno; el examen físico revela también una mejoría en sus lesiones pulmonares.

CERTIFICADO DE FAUSTINO CASTRO

Certifico, que el día 8 de noviembre ingresé en el Hospital Nacional de Clínicas, sala IV, cama 28, atacado según diagnóstico médico, de tuberculosis pulmonar, con mucha tos, mucho dolor a las espaldas, poco apetito, muchos sudores (de noche), dolor al cuerpo y fatiga; y habiendo sido atendido por los dignos doctores el Sr. Prof. Dr. Abel Ayerza y el señor Prof. Dr. Federico Landolph, y con el tratamiento de las inyecciones del Dr. Landolph, me siento muy mejorado de la tos, me siento con más ánimo y con apetito; quedando por lo

tanto, muy grato, y profundamente agradecido, a los dignos doctores nombrados: de lo que doy fe y conste. Su a. y S. S. S.

Faustino Castro.

CERTIFICADO DE VICENTE RODRÍGUEZ

Certifico haber estado en asistencia durante dos meses y medio en la sala IV del Hospital de Clínicas, bajo la dirección del Dr. Abel Ayerza.

Ingresé a dicha sala en un estado sofocante de salud, con una tos insoportable, acompañada de fatiga y mucha expectoración; trayendo consigo innumerables mareos.

Otros datos característicos de mi enfermedad, era el dolor permanente por decirlo así, en los riñones y la parte del hipogastrio.

Según el diagnóstico, la enfermedad que me aquejaba, era aquella que hasta la fecha hace estragos en todo el mundo, la tuberculosis. Pues, así en mis esputos se han encontrado gran cantidad de bacilos de Koch.

Inmediatamente se me sometió al tratamiento de suero del Dr. Federico Landolph.

Transcurrieron pocos días desde que estuve sometido al tratamiento, cuando sentíame muy mejorado. Habían desaparecido los mareos y dolores que me tenían postrado, al mismo tiempo que disminuía la tos. A la par que el apetito se pronunciaba con mayor intensidad que al principio de la enfermedad.

Si bien he salido de este hospital sin aumento de peso, esto no ha sido sino porque mi estómago no se habituaba a la alimentación, pero regresado a mi casa, en el transcurso de diez y ocho días, ha habido tres kilos de aumento de peso y gran restablecimiento muscular.

Habiendo tenido que salir de esta república, he abandonado el tratamiento a que me sometía, para curar radicalmente mi enfermedad, pero ello no requiere sino un buen método de vida y una alimentación sana y nutritiva.

Como un medio de corroborar lo que dejo consignado y en agradecimiento eterno al doctor Landolph, firmo el presente certificado, en Buenos Aires, a treinta días del mes de noviembre de mil novecientos doce.

Vicente Rodríguez.

Comme tout ce qui concerne la guérison de la Tuberculose est d'une importance capitale, je doit citer le remarquable et savant travail du professeur Domenico Lo Monaco, Directeur de l'Institut de Chimie Physiologique de l'Université de Rome, paru dans "La Presse Médicale" du Jeudi 5 Décembre, 1918, n.º 67. Cette publication s'occupe de la guérison de la Tuberculose par des injections sous la peau d'une solution de Saccharose et les résultats obtenus sont concluants selon l'affirmation de l'auteur.

Du moment que mon procédé a quelque analogie avec celui du professeur Lo Monaco, il est probable qu'en ajoutant à mes dérivés per-bromés un peu de saccharose, l'action de mes produits sera plus efficace et plus rapide qu'en employant mes préparations à l'état de pureté. C'est pour cela que je tiens à transcrire tel qu'il est l'article du professeur de Rome.

Le voici:

"Mes recherches et celles de mes élèves ont établi que les sucres injectés sous la peau exercent deux actions distinctes sur les sécrétions: à doses légères elles l'augmentent; à doses fortes elles les arrêtent.

Après avoir obtenu ces résultats, je me suis

occupé d'en expliquer le mécanisme, puis j'ai essayé de faire l'application des faits à l'organisme sain ou malade.

Le mécanisme a été très nettement mis en évidence. Les sucres exercent deux actions : l'une sur l'épithélium glandulaire, l'autre sur les vaisseaux. Cette dernière peut-être plus importante, la première pouvant être une conséquence de la seconde.

Les applications de la découverte furent toujours heureuses. La sécrétion mammaire répond très bien aux injections souscutanées de saccharose. Les petites doses l'augmentent aussi bien chez les femmes que chez les vaches, sans modifier la qualité du lait.

Les hémorragies superficielles ou profondes cessent complètement quand on met sur le champ opératoire une compresse imbibée d'une solution de sucre à parties égales.

Cette solution est toujours prête dans les services de plusieurs chirurgiens de la Policlinique de Rome. Son action est indiscutable.

Pour donner quelques exemples, je dirai qu'elle a été employée après des extirpations de prostatites à travers la vessie ; après l'extirpation d'une tumeur dans la région du cône médullaire (on la fit arriver dans la cavité rachidienne au moyen d'une seringue de verre) ; après la splénectomie et dans les opérations du cerveau et les hémorragies utérines.

Dans mon Institut, comme à l'Institut de Physiologie, on l'emploie toujours dans les opérations sur les animaux.

Son action sur les hémoptysies est prompte même dans les cas où tous les autres hémostatiques sont restés inutiles.

Une autre application est celle qui regarde les plaies. Celles-ci, recouvertes avec des compresses imbibées de la solution ordinaire et bien bandées pour empêcher la dessiccation, on

retirent de grands avantages, en ce sens que le pus diminue promptement et que la cicatrisation se fait avec rapidité.

Il est juste de rappeler que le sucre en poudre avait été employé autrefois dans le traitement des plaies, mais son influence était attribué à une action absorbante sur le pus.

C'est précisément l'action évidente sur la diminution du pus dans les plaies, et l'action hémostatique du sucre qui me poussèrent à prier un de mes élèves, le Dr. Lucherini, qui soignait au front des soldats tuberculeux, d'essayer sur eux les injections de sucre. Ce distingué confrère m'écrivait une série de lettres enthousiastes en m'annonçant que les injections faisaient diminuer ou cesser l'expectoration, les sueurs et même les autres symptômes de la maladie.

Mon élève avait choisi des cas très graves de bronco-pneumonie caséuse avec foyers confluents. Il démontra que la diminution de l'expectoration était due aux injections; car, lorsqu'on suspendait celles-ci, des crachats étaient de nouveau rejetés en quantité assez grande qu'auparavant.

Mon élève ayant changé de résidence ne put plus continuer son travail. Je confiai la tâche à un autre de mes élèves, candidat au doctorat, M. Galea, de Sfax, en le priant de continuer sur les tuberculeux les injections quotidiennes et de les prolonger longtemps, même après la disparition de l'expectoration et des autres symptômes.

Le Dr. Galea suivit avec grande attention six cas de tuberculose chronique (2.^e période avancée). Il vit que l'expectoration disparaissait si les injections étaient continuées, suivant la méthode par moi indiquée.

Après la disparition de la sécrétion on continuait encore les injections, pendant dix ou

quinze jours, toutes les 24 heures, puis on les faisait moins fréquentes et on les pratiquait toutes les 48 heures, ensuite toutes les 72 et finalement on les suspendait.

Beaucoup de malades dans les cliniques privées, après 45 à 50 injections, ont suspendu le traitement, sans voir jusqu'à présent réparaître l'expectoration. Parmi ceux-ci quelques-uns ont déjà atteint le sixième mois depuis la disparition de la sécrétion.

Sont-ils guéris? M. le Dr. Galea n'ose l'affirmer, par ce que nous n'avons pas le moyen de le démontrer. Cependant les râles humides ont disparu en même temps que les autres symptômes. Chez plusieurs la nutrition s'est améliorée et ils se sont remis au travail, ce qu'ils peuvent faire sans inconvénient, la disparition de l'expectoration supprimant le danger de contagion.

Comme on le voit, le traitement est indirect. Il est probable que la plaie du pöumon évolue vers une cicatrisation complète. S'il survient une rechute, on peut de nouveau recourir à un moyen qui peut être aussi efficace que la première fois. Comme exemple d'amélioration rapide, je citerai le cas publié dans:

"La Tunisie française" du 3 de Septembre de 1918. Il s'agit d'un arabe qui émettait un litre et demi d'expectoration par jour et qui après 25 injections, voulut retourner au travail, voyant la quantité des crachats réduit à 10 cms.

Quels sont les inconvénients du traitement?

1.° Les injections, spécialement chez les sujets maigres, sont douloureuses, et il faut y ajouter par conséquent un peu de cocaïne.

2.° Elles provoquent parfois la fièvre à type septique chez les phthisiques que n'en ont pas, ou l'augmentation chez ceux qui en ont un peu; chez autres, au contraire, elles la font cesser.

En tenant compte la disposition des tuberculeux à voir la fièvre, à l'occasion de n'importe quel traitement, et sous n'importe quelle infection, je crois que l'élévation thermique doit s'expliquer ainsi: l'injection de sucre favorise la résorption des substances septiques dans les poumons; si elles ne trouvent pas d'anticorps en suffisance, et entre le facteur individuel, elles provoquent la fièvre ou l'augmentent. En multipliant les injections, ces anticorps doivent se produire en quantité plus grande. Ou bien, par suite de la diminution des substances septiques sous l'influence des injections, les anticorps deviennent suffisants pour neutraliser les antigènes et la fièvre ne se développe plus, comme on l'a observé dans un grand nombre de cas.

Quant la fièvre persiste, ce qui est rare, il faut penser qu'elle est due à ces nouveaux foyers en germination, dont le sucre ne peut empêcher le développement.

En effet, les cas de phtisie florissante dans lesquels les foyers sont en plein travail et l'intoxication est très grave, comme le démontre la fièvre toujours élevée, résistent au traitement. Au contraire, les tuberculeux chez lesquels la marche aiguë a cessé et dont le symptôme le plus important est la grande quantité des expectorations avec sueurs nocturnes, avec hyperthermie légère ou nulle, avec dénutrition et faiblesse marquée, tirent de grands bénéfices des injections de saccharose:

On peut presque dire qu'ils renaissent à la vie.

Dans ces cas l'amélioration est manifeste vers le dixième jour du traitement. Celui-ci, cela va sans dire, est très utile aux malades atteints de dilatation bronchique, aux asthmatiques, aux emphysemateux.

Les injections sont complètement inoffen-

sives, vu que la dose toxique des sucres est de 10 à 15 grs. par kilogr. du poids du corps.

Le traitement n'a pas de contre-indication, ce qui constitue un énorme avantage. Il n'est d'aucune utilité et parfois même il est nuisible lorsque la solution est faible, ou qu'on en injecte une dose inférieure à celle indiquée. Dans ce cas l'expectoration, au lieu de diminuer, peut augmenter en même temps que s'aggravent tous les autres symptômes sueurs, hémoptysies, etc., par ce que les vaisseaux se dilatent.

C'est pour cela qu'il faut peu se fier aux ampoules mises en vente, sans aucun contrôle, par plusieurs établissements pharmaceutiques, dont quelques-uns se sont permis d'offrir le traitement complet, comme si les injections de sucre étaient pour les poitrinaires un traitement reconstituant.

Le traitement doit être toujours surveillé par un médecin qui indiquera l'arrêt ou la fin de la cure et qui expliquera au malade que le traitement agit sur les symptômes et non sur le bacille de Koch, lequel cependant, lorsque l'expectoration a disparu, ne trouve plus de terrain apte à sa reproduction.

Comme je l'ai dit, le traitement n'a pas de contre-indication, mais si l'on se rappelle l'action du sucre sur les vaisseaux, on comprendra qu'il soit moins efficace chez les artérioscléreux. En effet, chez les vieillards affectés de bronchectasie, l'excrétion n'arrive jamais à disparaître.

Comme on peut s'apercevoir, je n'ai fait qu'une applications simple et heureuse de l'action des sucres par injections sous-cutanées ou intra-musculaires; ils agissent d'une façon non douteuse sur l'expectoration bronchique, comme ils agissent sur le lait, sur les sécré-

tions gastriques, pancréatiques, biliaires, rénales, etc.

N'exerçant pas la médecine, ce que j'ai écrit est le résultat des observations faites sur les malades qui se sont présentés dans mon Institut et ont été traités par mes élèves et spécialement par mon assistant, le Prof. Barba, qui en a examiné et suivi un grand nombre. J'ai ajouté aussi les observations faites par moi même en répondant à tous ceux qui m'ont écrit.

Par conséquent, je ne crois pas avoir fait un travail inutile en proposant pour le traitement des affections bronchopulmonaires les injections de sucre, qui enrichissent la thérapeutique d'un médicament symptomatique d'une utilité indéniable" (Fin de l'article du Prof. Lo Monaco).

Mais l'action du Saccharosse peut être expliquée aussi d'une autre façon. Ce sucre, étant une biose, est hydrolysé par les acides minéraux et organiques facilement, mais plus difficilement par les acides et les bases faibles et il se forme dès lors dans la circulation par oxydation des acides dérivés du glucose et du fructose et ces acides neutralisent les toxines ou les lysines de caractère basique, sécrétées par les bacilles de Koch. Du moment que les antigènes, comme la tuberculine, provoquent la formation d'anticorps (haptines); défensifs et curatifs, il est probable d'un autre côté, que leur action a quelque analogie avec l'action des acides dérivés du sucre et qu'ils fixent de même les lysines. La formation des anticorps serait due alors à l'action hydrolysante des toxines tuberculeuses sur des composés capables de donner par oxydation des produits acides ou électronegatifs. Si cela était, l'injection souscutanée d'acides organiques, lactique, gluconique, glucuronique, etc., serait ca-

pable aussi d'amener une amélioration dans l'état du malade. Mais au point de vue médical et théorique l'explication est toute différente et ne concorde nullement avec ma manière de voir. Cependant, pour expliquer l'action si évidemment curative de mes dérivés perhalogénés, je me vois forcé de l'interpréter de cette manière. En effet, nous savons que ni les sérums, ni les acides et les bases faibles peuvent attaquer et détruire l'enveloppe ou la capsule céréo-adipeuse très résistante des bacilles de Koch et que c'est seulement les acides et les alcalis forts qui sont capables de le faire. Dans mon cas, l'acide fluorhydrique, lié faiblement au méthyle de l'hydrocarbure saturé, sectionne et détruit rapidement l'enveloppe en neutralisant en même temps les toxines éliminées par le bacille. L'action cicatrisante de mes produits est également manifeste et elle peut être comparée à l'action cicatrisante de l'Aristol sur les plaies.

Aujourd'hui, depuis l'expérience de Sahli avec la Tuberculine très diluée, mais relativement encore très concentrée, on emploie ici avec succès pour guérir la Tuberculose des injections de Tuberculine infiniment diluée, aux delà de $1 \times 10.000.000$ et même jusqu'à 1×1.000 billionème, selon les très intéressantes études du Dr. Florentino Gómez Alvarez, publiées dans "La Semana Médica" pendant 1919.

La première solution se fait avec 0,1 c.³ de tuberculine dissoute dans 9,9 c.³ de solution physiologique au $7 \frac{1}{2}$, ce qui correspond à 1 % de Tuberculine, solution qui est diluée après quasi jusqu'à l'infini.

En Allemagne on emploie pour le même but la Tuberculine d'animaux à sang froid et en France les Drs. Chenet et Brouin se servent de solutions de sulfates de Lanthane, de

Neodyme et de Samarium pour guérir la Tuberculose.

Ainsi la guérison de cette maladie s'obtient aujourd'hui par des produits divers, ou organiques, ou minéraux, ou mixtes, tels mes composés perfluorés à base organique et lesquels ont donné déjà les années 1911 et 1912 des résultats absolument probants, comme je l'ai indiqué et prouvé plus haut suffisamment.

Aujourd'hui, ayant obtenue ma jubilation extraordinaire comme Professeur de Chimie Biologique et Organique aux Universités de Buenos-Ayres et de La Plata pour des raisons de santé, je ne puis guère plus m'occuper de ces sortes de travaux.

Cependant, comme il peut être indiqué de ne pas laisser tomber dans l'oubli ma découverte, je suis disposé d'entrer en relation avec une Société scientifique ou avec une Fabrique de produits chimiques pour faire préparer mes produits selon mes indications, afin de les faire expérimenter après par quelque Institut réputé avec garantie de m'assurer la priorité de ma découverte.

Buenos Aires, septembre 14 de 1920.



II

J'ai publié sur ce sujet un travail dans "La Semana Médica" de 1920. Depuis cette époque je me suis efforcé de préparer une quantité notable de perfluorure et de perbromure organique, dont la préparation, la purification et la dosification sont le principal objet de cette publication.

En dehors des résultats de guérison certaine obtenus dans la salle du Prof. Dr. Abel Ayerza sur des malades dans un état très avancé de tuberculose, où le corps était déjà entièrement envahi par les bacilles de Koch, d'autres médecins, de bonne volonté, tels que le Dr. Samuel de Madrid, le Dr. Federico Arrighi, le Dr. Augusto C. Gourdy et d'autres encore, ont également obtenu des résultats surprenants de guérison, mais c'est surtout un réputé médecin et bactériologue, le Prof. Pedro Lautaro Ferrer, qui pendant près de trois ans a étudié et expérimenté mon sérum sur des centaines de tuberculeux dans sa clinique et qui à la suite de ses études m'a envoyé un rapport des plus favorable sur l'efficacité de mes perfluorures et perbromures organiques. Le rapport sera

ajouté en entier vers la fin de cette publication.

Pour préparer ces dérivés, je prends des produits organiques présentant beaucoup de doubles liaisons, tel que le caoutchouc naturel, comme les tropiques le produisent, et des composés avec un poids moléculaire très élevé, tel que l'amidon.

PREPARATION DU PERFLUORPROPANONE

J'emploie pour cela du propanone pur et du fluorure de bore. Le ballon où se trouve le mélange d'acide borique fondu vitreux, finement pulvérisé et du fluorure de calcium également finement pulvérisé avec de l'acide sulfurique concentré repose sur un statif de Bunsen et l'on chauffe aussi longtemps qu'il se dégage encore du fluorure de bore. D'ici le gaz passe à travers d'un peu d'acide sulfurique concentré dans une bouteille de Woulf, afin de surveiller le dégagement du fluorure de bore et d'ici à travers le propanone qui se trouve dans une retorte à parois un peu épaisse reliée à un réfrigérant ascendant de Liebig pour le reflux des vapeurs qui s'y condensent.

L'absorption du fluorure de bore par l'acétone est rapide et complète, du moins au commencement. Le liquide peu à peu s'épaissit à mesure que la saturation avance, et finalement il résulte un sirop épais et foncé qui est distillé dans le réfrigérant descendant. Dans la retorte il reste comme dépôt une masse résineuse noire.

J'ai toujours usé dans une opération pour cinq cents centimètres cubes d'acétone trente grammes de fluorure de bore, en sorte que pour la saturation complète j'ai dû répéter souvent l'opération.

La communication entre le ballon, la bouteille de Woulf et la retorte est assurée au

moyen de tubes de verre recourbés et des tubes de caoutchouc et une pincette mobile fixé sur un des tubes en connexion avec le tube de verre qui va au fond de la retorte. La pincette mobile sert à interrompre l'opération aussitôt que l'on enlève le ballon, ou que la mélange de fluorure de bore et d'acétone a des tendances de remonter dans la bouteille de Woulf. Les bouchons en liège doivent être évités et remplacés par des bouchons en caoutchouc perforés.

Aussitôt que l'acétone s'épaissit notablement, il faut chauffer pour faciliter l'absorption du fluorure de bore, mais toujours une certaine quantité de fluorure de bore s'échappe et se perd.

Pour préparer le fluorure de bore on emploie une partie d'acide borique fondu vitreux, finement pulvérisé et deux parties de fluorure de calcium, finement pulvérisé également, le tout bien mélangé et douze parties d'acide sulfurique concentré, ou encore une partie de borax fondu, finement pulvérisé et le tout bien mélangé et l'on chauffe ensuite avec douze parties d'acide sulfurique concentré. Le verre de la retorte est rongé et ne peut servir qu'une fois.

Le *modus operandi* est donc simple et le matériel est peu coûteux, mais la préparation du fluorure de bore exige beaucoup de temps et doit être renouvelé souvent et il faut éviter autant que possible de respirer le gaz.

Comme le volume de l'acétone à mesure que l'absorption du fluorure de bore s'effectue augmente beaucoup, il ne faut remplir qu'à moitié la retorte, par ce que la distillation est difficile et le transvasement dans une retorte plus grande est peu pratique.

Le produit de la distillation est formé alors de deux couches. Une couche inférieure très

foncée principalement d'acétone fluoboré et une couche supérieure claire et limpide et formée en bonne partie de carbures d'hydrogène de la série saturée méthanique.

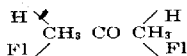
La couche inférieure a un poids spécifique de 1,55. J'en prends 200 c.³ d'eau distillée. J'attends de 4 à 6 heures jusqu'à ce que le précipité s'est bien déposé et je filtre sur un filtre sans plis contenant alors principalement de l'acide hydrofluorhydrique cristallin. Je replie dessus la moitié du filtre et en appuyant doucement j'exprime le liquide. Le résidu est séché sur du papier d'emballage ordinaire.

A ces 400 c.³ de liquide filtré j'ajoute encore une fois 200 c.³ d'eau distillée et l'on opère comme la première fois, à présent nous avons 600 c.³ de liquide. L'on ajoute encore une fois 200 c.³ d'eau distillée et on attend un jour jusqu'à ce que le tout se soit bien déposé. On refiltre et l'on opère comme avant. Les 800 c.³ qui ne donne plus à présent d'autre dépôt sont complétés avec d'autres 200 c.³ d'eau à 1 litre.

Nous avons à présent un liquide parfaitement limpide, légèrement jaunâtre qui renferme par litre à peu près 300 grs. de matières actives.

Les divers dépôts qui colorent le papier en jaune intense pèsent bien séchés à peu près dix grammes.

Je prends à présent de ce liquide 100 c.³ que je complète à un litre, ce qui fait une solution de 30 grs. $\frac{\%}{100}$, où alors 1 c.³ correspond à 0 gr. 03 de matière active, principalement d'acétone, donc de propanone difluorhydrique :



de sorte que le carbone final de la combinaison est fortement hexatomique, comme je l'ai

déjà démontré dans mes publications parues dans les "Comptes Rendus de Paris" et dans les "Berliner Berichte" de 1875 à 1885, avec les analyses élémentaires et la densité de vapeur à l'appui. aussi reste-t-il encore une petite quantité d'acide hydrofluoborique en solution, également active.

Comme la solution renferme encore beaucoup d'acide fluorhydrique, il faut neutraliser, mais non pas avec de la soude qui tiécomposerait aussi l'acétone difluorhydrique et ce qu'il faut éviter absolument, mais avec une base tertiaire, comme la quinoline fluorhydrique facilement soluble, composé qui contribue également à la guérison.

PRÉPARATION DU PERBROMURE DE CAOUTCHOUC

Nous introduisons 100 grammes coupés en feuilles très minces, de caoutchouc naturel comme les tropiques le produisent dans un ballon en ajoutant 500 c.³ d'alcool pur, dans lequel le caoutchouc est très peu soluble et l'on ajoute du brom en ampolletas de 50 ou de 100 grammes, jusqu'à ce que le brome n'est plus absorbé, ce qui dure quelque temps, puisque plus d'un kilo de brome entre en solution en chauffant.

Il se forment ici une grande quantité de dérivés perbromurés de caoutchouc et de l'acide bromhydrique, lequel avec l'alcool forme en partie du bromure d'éthyle, tandis que la plus grande partie de l'alcool sert de solvant pour les dérivés bromés. On neutralise la solution claire et limpide avec de la soude et l'on dilue de façon que chaque centimètre cube corresponde de 0 gr. 025 à 0 gr. 03 de matière active.

Cette solution a une grande force curative pour la tuberculose.

Dans la clinique centrale plusieurs malades

ont été guéris assez rapidement par des injections souscutanées de 2 c.i tous les deux jours.

PRÉPARATION DU PERBROMURE D'AMIDON

Une préparation analogue comme le précédente je l'ai obtenu avec de l'amidon de riz italien, mais ici la quantité de brom absorbé n'est pas aussi élevé.

Je prends 100 grs. d'amidon et j'ajoute 500 centimètres cubes d'alcool pur et en chauffant doucement du brome en ampollas de 50 ou de 100 grs. jusqu'à saturation complète, ce qui exige quelques heures.

On laisse alors le tout en repos pendant deux à trois semaines. Il se forme peu à peu deux couches nettement limitées. Une couche supérieure parfaitement claire et incolore, facilement soluble dans l'eau et une couche inférieure, dense, quasi insoluble dans l'eau. La couche supérieure est un polybromure d'amidon, avec quelques produits d'oxydation et a également un pouvoir curatif très prononcé pour la tuberculose, mais pas aussi intense que le dérivé bromé du caoutchouc.

Comme les injections souscutanées, à cause de la présence de l'alcool, sont toujours assez douloureuses, douleur facilement supportable en employant des compresses chaudes, il serait indiqué de remplacer l'alcool par de l'éther pur, puisque les injections avec de l'éther libre d'alcool sont à peine sensibles.

Un médecin et bactériologue connu, le professeur Dr. Pedro Lautaro Ferrer, qui s'est efforcé d'étudier mes sérums pendant près de trois ans, m'a dit, que le perbromure d'amidon dans la concentration de 0,02 à 0,03 gr. par c.³, dans la quantité de cinq à dix gouttes dans un verre d'eau pris avant le manger fait disparaître rapidement les affections suivantes :

“dolores, flatulencia, infecciones intestinales, catarro, bronquitis, diarrea y secos”.

Quant à mes dérivés perfluorés du propane, les résultats obtenus pour la guérison de la tuberculose sont encore supérieurs à l'action des perbromures d'amidon et de caoutchouc.

En feuilletant dans des vieux papiers, j'ai trouvé encore quelques indications sur les combinaisons du fluorure de bore avec l'acétone, telles que je les ai obtenus dans le temps et qui sont un peu différentes de ceux qu'une fabrique réputée me les a préparé dernièrement.

ACTION DU FLUORURE DE BORE SUR L'ACÉTONE

L'acétone, donc le propane, chimiquement pur absorbe exactement un équivalent de fluorure de bore.

La combinaison obtenue est syrupeuse et de couleur foncée et distille de 130 à 170° C.

Par des distillations fractionnées successives l'on obtient de l'acétone fluoborée alpha et de l'acétone fluoborée beta.

L'acétone fluoboré alpha est un liquide qui entre en ébullition exactement à 120° et ne se solidifie pas à 15° sous zéro. L'eau le décompose de suite avec élimination d'acide borique et avec formation de produits liquides et gazeux tous facilement solubles dans l'eau et présentant des odeurs très agréables d'éthers de fruits.

Par des distillations fractionnées j'ai isolé les corps suivants:

I. — Acétone monofluorhydrique.

Ce composé bout exactement à 55° C.. Il a une odeur étherée très agréable. Il se dissout

facilement dans l'eau. Il brûle avec une flamme légèrement bleuâtre, mais à peine visible le jour.

La formule de ce composé est la suivante :



L'analyse élémentaire donne les chiffres suivants :

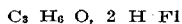
	Encontrés.		Calculés.
	I	II	
C	45,52	45,81	46,16
H	9,07	9,13	8,97
Fl	23,73		24,36
Densité de vapeur ...	2,53		2,69

On voit que la densité de vapeur est un peu faible sans doute par ce qu'il est mélangé encore avec très peu d'acétone difluorhydrique.

II. — Acétone difluorhydrique.

L'acétone difluorhydrique est gazeuse à la température ordinaire et a de même que le composé précédent une odeur éthérée très agréable et très intense et se dissout également très facilement dans l'eau d'où il se dégage à une faible chaleur. Il brûle également avec une flamme bleuâtre, mais seulement visible dans une demie obscurité. Il se liquéfie dans un mélange réfrigérant de sel marin et de glace et entre en ébullition entre 15° et 12° C. sous zéro.

L'analyse élémentaire donne la formule :



Voici les chiffres obtenus :

	Encontrés.		Calculés.
	I	II	
C	36,50	36,32	36,73
H	8,07	8,25	8,16
Fl	32,41		33,33
Densité de vapeur ...	1,72		3,18

La densité de vapeur est plus ou moins égale à la moitié de la densité caculée, il y a en donc dissociation franche et complète.

Dans ce composé, qui est une véritable combinaison chimique, le carbone tétratomique est devenu hexatomique, ce qui n'a rien d'extraordinaire. Au contraire, je suis persuadé qu'au moyen des combinaisons du fluorure de bore avec certaines matières organiques et surtout avec les acétone et les aldéhydes, l'on obtient facilement des combinaisons, comme l'on dit, sursaturées, où le carbone final de tétratomique qu'il est, devient hexatomique en se combinant avec l'acide fluorhydrique.

Ce fait est de la plus grande importance et mérite de fixer l'attention de mes collègues, les chimistes.

RAPPORT BACTÉRIOLOGIQUE DU DR. PEDRO FERRER

Suero perfluorado orgánico

Fórmula n.º 1.

Suero perfluorado de Landolph (con 0.035 de substancia activa por c. ³)	2 c. ³
Suero fisiológico (agua bidestilada con cloruro de sodio al 7.50 %)	8 c. ³

Mezclar para 10 ampolletas esterilizadas.
 Uso hipodérmico profundo, o intramusculares.
 Inyecciones diarias o día por medio, según casos.

Fórmula n.º 2.

Suero Landolph (solución de 0.035 por c. ³)	4 c. ³
Solución de cacodilato de sodio al 10 %	8 c. ³

Mezclar para 12 ampolletas. Uso hipodérmico, diario o día por medio según casos.

Fórmula n.º 3.

Suero Landolph (solución de 0.035 por c. ³)	4 c. ³
Glicerofosfato de sodio puro	1 gr. 20
Sulfato de estriquina	0 gr. 006
Sulfato de atropina	0 gr. 004
Muriato de estovaina	0 gr. 240
Solución de cacodilato de sodio al 10 %	8 c. ³

Mezclar para 12 ampolletas. Uso hipodérmico.

Fórmula n.º 4.

Suero Landolph (solución de 0,035 por c. ³)	4 c. ³
Solución de cacodilato al 5 %	8 c. ³
Solución antigéno (tuberculina antigua de Koch al 1 x 100.000.000.000)	2 c. ³

Mezclar para 12 ampolletas, tinalizadas.

Usar «una inyección», día por medio, o cada dos o tres días, según reacción, en dosis de un cuarto, de medio, de dos tercios o de todo el centímetro cúbico, «según edad y circunstancia».

La solución n.º 1 no puede darse más concentrada, por el dolor insoportable que provoca por largas horas, debido quizás a su acidez. La proporción indicada es tolerable por muchas personas, pero no por todas.

Esta misma fórmula n.º 1 tengo que aplicarla agregando al usarla una solución de novocaína al 2 % de $\frac{1}{2}$ c.³ o de 1 c.³ a veces. La solución en suero fisiológico disminuye algo el dolor; la solución en agua destilada es insoportable. Habría que estudiar, para estas soluciones simples, la manera de neutralizar la substancia irritante y cáustica, pues en soluciones más débiles hay acuse de menor éxito en el tratamiento.

En vez de suero fisiológico he usado soluciones de *sacarosa*, no para utilizar esta substancia como medicamento, sino porque hace menos dolorosa la inyección.

Por regla general, no he seguido con la fórmula n.º 1, porque los enfermos protestan mucho y reconocen que aunque les hace bien, no pueden pasar con un dolor tan agudo y constante.

He preferido, después de muchos estudios y prolijas observaciones, aplicar el *suero perfluorado* en las combinaciones detalladas en las fórmulas n.ºs 2, 3 y 4, por cuanto son menos dolorosas y más eficaces.

La aplicación del cacodilato quita notablemente el dolor e *intensifica la acción terapéutica* del fluor.

La fórmula n.º 3 es espléndida y superior a muchas combinaciones de específicos, como ser las llamadas *siero vital*, *nuclearsitol*, *siero nevrosténico*, *arsenol*, etc.

Es un gran estimulante general que produce desde el primer día la *euforia*, o sea la alegría que produce el reconocimiento de la mejoría.

La fórmula n.º 4, aplicada sola, o en combinación con la 3, es lo mejor que he experimentado, y la considero igual a la combinación que hice antes con su *siero perbromurado*.

Para los estados *pretuberculosos*, las fórmulas n.ºs 2 y 3 son notables. Para los estados de tuberculosis incipientes y tanto de primero como de segundo período, la combinación *perfluorada* con la *tuberculina* en la débil proporción indicada es lo mejor que he experimentado.

Pero como el estudio hecho en las combinaciones apuntadas prueba que puede *tolerarse el fluor y aun multiplicar su acción estimulante y antimicrobiana*, se podría, desde luego, aceptar las fórmulas números 2, 3 y 4.

Selon Ferer, la formule n.º 3 est splendide et donne des résultats surprenants de guérison, comme aussi la formule n.º 4, mais toutes les deux sont un peu compliquées.

C'est pour cela que je propose dès lors d'employer directement mon sérum perfluorhydrique libre avec de la quinoline. Je prends de la solution du perfluorhydrate d'acétone au 300 %, 100 c.³, qui correspondent à 30 grs. de matière active et j'ajoute de 15 à 20 grs. de quinoline pure pour neutraliser en partie. Le mélange s'échauffe assez, avec formation de fluorhydrate de quinoline, facilement soluble, ce qui augmente encore assez l'action

du difluorhydrate d'acétone. L'on dilue alors le tout à un litre et nous avons ainsi une solution où chaque c.³ renferme 0,03 grs. de matière curative, d'une force extraordinaire et certaine pour la guérison de la tuberculose la plus avancée et aussi pour la guérison de la fièvre paludéenne, la syphilis et beaucoup d'autres maladies contagieuses. C'est le nec plus ultra des antibactériens ou le roi des bactéricides, à cause de la peu de stabilité de l'acide fluorhydrique fixé sur le carbone hexatomique, acide, qui se dégageant de la molécule, se trouve à l'état du statu nascendi et manifeste alors son maximum d'énergie, attaquant facilement l'enveloppe cireuse, inattaquable à peu près par tous les réactifs et détruisant rapidement le bacille de Koch.

Ma formule représente dès alors la formule n.^o 5 à ajouter à celles de Ferrer.

On a bien cherché à guérir la tuberculose en faisant respirer aux malades de l'air contenant seulement des traces d'acide fluorhydrique libre, mais sans résultats appréciables.

La plus part des médecins aujourd'hui sont adverses à l'emploi de produits chimiques purement minéraux et je pense qu'ils ont raison, car des sels de bismuth, d'antimoine et d'autres encore et en ne faisant aucune exception de la sanocrysine du Dr. Mollgaard, sont incapables de détruire l'enveloppe cireuse du bacille de Koch et de tuer à la suite ce terrible microbe.

J'aurai probablement dans quelque temps l'occasion de revenir sur ce sujet avec plus de détails en ce qui concerne la préparation de certains produits organiques perfluorés.

III

Mes deux publications sur ce sujet dans LA SEMANA MÉDICA de 1920 et de 1927, je les complète aujourd'hui par un résumé de mes travaux chimiques exécutés dans les laboratoires de trois des plus fameux et des plus illustres chimistes du siècle passé: M. Auguste Kekulé à l'Université de Bonn s/l Rhin et où j'ai fait et passé ma thèse sur un certain nombre de dérivés du cymène; M. Marcelin Berthelot, au Collège de France à Paris; M. de Marignac à l'Université de Genève; et pour terminer la dernière partie de mes recherches, j'ai pu les exécuter dans le laboratoire de M. Valerius Schwarzenbach à l'Université de Berne.

Mes mémoires publiés dans les "Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris" indiquent exactement les produits obtenus par l'action du fluorure de bore sur l'acétone et le procédé pour y parvenir.

Ce sont surtout les composés qui distillent entre 70° et 190° qui renferment les dérivés monofluorhydriques et difluorhydriques acétoniques et qui agissent avec tant d'efficacité dans la phtisie, employés par injections du

Dr. Pedro Lautaro Ferrer, détaillées dans ma publication de LA SEMANA MÉDICA du 24 Mars de cette année.

La partie la plus importante de mes travaux sur l'action du fluorure de bore sur l'acétone, l'éthylène, etc. a été exécutée dans la laboratoire de M. de Marignac, qui a eu le délicatesse de faire installer selon mes indications un bain d'huile pour chauffer les tubes fermés à la lampe à haute température, comme l'indiquent les trois premiers Mémoires.

Quant à ce qui concerne la guérison de la Tuberculose, je puis en parler par expérience, puisque les vapeurs que j'étais obligé de respirer m'ont rendu la santé au bout de quelque temps. Si aujourd'hui à l'âge de 79 ans, je me trouve encore en assez bonne posture, je l'attribue à l'action toujours excessivement diluée des gaz qui se dégagent de mes sues.

J'ai encore une observation assez importante à faire. La couche inférieure des produits que la fabrique m'a envoyé, ne doit pas être purifié par des dilutions successives avec de l'eau distillée, selon mes indications, sinon doit être distillée et fractionnée comme je l'ai fait dans mon travail primitif, pour obtenir la plus grande efficacité. Comme ici je n'avais plus de laboratoire depuis ma retraite, il m'était impossible de distiller et de fractionner le produit brut.

Mes sueros employés dans la Salle IV du Dr. Abel Ayerza et qui ont donnés de si beaux résultats avaient été préparés selon toutes les règles de l'art, dans mon laboratoire à Aix-les-Bains, Avenue du Petit Port, avant mon départ pour Bs. Ayres.

Nous, avons dans l'aldéhyde benzylique fluoborée, l'éthylène fluoboré, le fluorhydrate de fluorure de bore, le boracétone, l'acétone fluoborée α , l'acétone fluoborée β , le mono-

fluorhydrate d'acétone, le difluorhydrate d'acétone, etc., etc., des combinaisons qui à l'air humide se décomposent facilement en acide borique, en éther fluoré d'odeur très agréable et en acide fluorhydrique libre, qui ont, respirés par les malades, une action curative surprenante et durable. Mais comme ces produits ne sont pas encore connus et par conséquent ne circulent pas dans le commerce, c'est aux fabricants de produits chimiques de les préparer et de les vendre. Malheureusement, je ne puis plus m'en occuper personnellement, mais j'ai publié à présent tout ce qui doit être connu et je puis mourir en paix, ayant fait grandement mon devoir.

Buenos Ayres, 7 octobre 1927.

C. R. 1875

SUR QUELQUES DÉRIVÉS NOUVEAUX DE L'ANÉTHOL

J'ai entrepris une étude nouvelle de l'essence d'anis. Voici quelques-uns des résultats auxquels je suis arrivé :

I. — Hydrure d'anéthol ou camphre anisique.

L'essence d'anis vert de Russie, telle qu'elle est fournie par le commerce soumise à plusieurs rectifications successives, fournit les neuf dixièmes d'un produit qui bout de 226° à 230° centigrades et qui est l'anéthol pur. Pour transformer cet anéthol en aldéhyde anisique, on fait bouillir pendant une heure un mélange de 50 grs. d'essence rectifiée et des 300 grs. d'acide azotique à 13 degrés B. Le produit de la réaction est lavé avec de l'eau d'abord, puis avec une solution étendue de soude. Le

corps huileux ainsi obtenu est distillé à feu nu s'élève à 18 ou 20 par cent du poids de l'anéthol primitif; c'est un mélange d'aldéhyde anisique et de camphre anisique, à peu près par parties égales. On agite ce produit avec du bisulfite de soude, et on lave la combinaison cristalline ainsi obtenue avec un mélange d'alcool et d'éther jusqu'à ce qu'elle soit complètement blanche.

La partie du corps huileux, qui ne s'est pas combinée au bisulfite, se retrouve dans le mélange d'alcool et d'éther qui a servi au lavage. En purifiant par distillation on obtient facilement un produit qui a une odeur camphrée des plus prononcées et qui bout de 190° à 193° C.; c'est le camphre anisique ou hydrure d'anéthol. Ce produit répond à des nombres voisins de la formule: $C^{10}H^{16}O$. L'analyse donne, en centièmes:

	I	II	III	IV	Calculé pour $C^{10}H^{16}O$
C.	79,45	78,94	78,49	78,73	78,95
H.	10,03	10,33	10,08	10,20	10,53

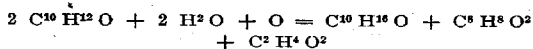
La formule $C^{10}H^{14}O$

exigerait $C = 80,00$ $H = 9,33$.

L'hydrure d'anéthol est liquide et plus léger que l'eau. Oxydé avec le bichromate de potasse et l'acide sulfurique, il donne naissance à un acide cristallisant en larges aiguilles qui fondent à 175° C. et qui présentent les caractères de l'acide anisique. Avec l'acide chlorhydrique, il ne forme pas de combinaison définie, caractère qu'il partage avec le camphre ordinaire.

L'équation suivante exprime la formation de l'aldéhyde anisique et du nouveau com-

posé en proportions égales, conformément à l'expérience.



Il y aurait donc fixation d'eau dans l'acte de l'oxydation, ce qui n'est pas contraire aux analogies.

II. — Produits de condensations

On chauffe en vase clos et pendant 18 h. à 185° C., l'essence par fraction de 4 à 5 grs. avec de la potasse alcoolique pure à 10 degrés B. On distille l'alcool. Au résidu on ajoute un tiers d'eau et l'on extrait l'anéthol resté intact par l'éther. La solution aqueuse est traitée par de l'acide chlorhydrique pour précipiter les corps combinés à la potasse qui ensuite sont séparés par l'éther. On évapore et l'on distille le résidu au contact avec les vapeurs d'eau. Le produit de condensation cristallisable passe dans le récipient, tandis que le deuxième produit de condensation reste au fond du ballon.

Le premier produit est très peu soluble dans l'eau chaude. Il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther et la benzine, qui par évaporation le laissent déposer sous forme d'une huile lourde. Le seul moyen d'obtenir des cristaux parfaitement définis est de chauffer en vase clos dans un bain-marie pendant 2 à 3 h. en agitant souvent les tubes, afin de favoriser la solution. Les cristaux ne se déposent par refroidissement qu'au bout de 24 à 48 h.; mais en petite quantité seulement. Ce sont des lamelles clinorhombiques, aplaties parallèlement à g' , ayant la bissectrice des axes optiques perpendiculaire à g' . Le plan des axes fait avec l'axe du prisme un angle d'environ 20

degrés. Les cristaux fondent à 87° C. La composition de ce produit répond à la formule $C^{18}H^{18}O^2$, qui est celle de l'éther de l'alcool anisique ou plutôt d'un isomère.

	I	II	III	Calculé
C.	74,36	73,98	74,52	74,42
H.	7,11	7,18	7,26	6,97

L'éther acétique de ce corps s'obtient facilement en le chauffant avec de l'acide acétique anhydre pendant 6 h. à 100° C. Le produit ainsi obtenu est visqueux et facilement décomposable par la chaleur. Il répond exactement à la formule $C^{20}H^{22}O^5$, qui serait celle de l'éther diacétique d'un diphénol.

	Trouvé	Calculé
C.	70,17	70,00
H.	6,58	6,43

Nous avons vu que le premier produit est toujours accompagné d'un corps résineux, qui, dans les conditions les plus favorables à la formation du produit cristallisable s'élève à la moitié de la masse totale, ce qui, en prolongeant la durée de la réaction et surtout en augmentant la concentration de la potasse alcoolique, peut être le seul produit de la réaction. Ce corps est très cassant, fond vers 65° C. Sa composition répond à la formule $C^{14}H^{16}O^2$.

	I	II	Calculé
C.	78,30	77,86	77,80
H.	7,73	7,99	7,40

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France.

C. R. 1876

SUR DES DÉRIVÉS NOUVEAUX DE L'ANÉTHOL

I. — Réaction de la potasse alcoolique

L'hydrure d'anéthol. — Ce corps, offrant la composition du camphre, je l'ai traité par la potasse alcoolique pour essayer d'obtenir un isomère du camphre de Bornéo.

On fait agir en vase clos la potasse alcoolique pure à 10 degrés B. pendant 24 h. et à la température de 185° C. sur l'hydrure d'anéthol. On reprend par de l'eau le produit; la partie insoluble dans l'eau, reprise par l'éther, est un corps visqueux parfaitement limpide. Il a une odeur des plus caractéristiques, qui rappelle celle du moisi d'une manière frappante. Il est plus léger que l'eau; il bout exactement à 198 degrés et cristallise facilement à zéro en fines aiguilles rayonnantes; les cristaux fondent de 18° à 19° C. La potasse ne le dissout pas. La composition centésimale est voisine de la formule: $C^{10}H^{18}O$, qui est celle d'un alcool camphrique.

	I	II	Calculé
C.	76,88	77,09	77,92
H.	11,79	11,75	11,70

La formule $C^9H^{16}O$ exigerait: $C^{77,14}H^{11,43}$.

II. — Réaction du perchlorure de phosphore sur l'anéthol

Cette réaction se fait avec un léger excès de perchlorure de phosphore. Il est absolument nécessaire de chauffer pendant 5 à 6 h., sans quoi la transformation reste incomplète. Pendant la durée de la réaction, le dégage-

ment d'acide chlorhydrique est peu considérable, tandis qu'en distillant le liquide obtenu à feu nu, l'acide chlorhydrique se dégage par torrents.

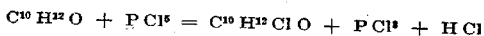
On obtient ainsi un liquide très limpide qui représente en poids les $\frac{2}{3}$ d'essence employée. Ce dérivé chloré dégage, à chaque distillation nouvelle, de faibles quantités d'acide chlorhydrique, mais par des rectifications successives et de lavages réitérés avec une solution étendue de soude, on arrive à enlever toute trace d'acide libre. Sa composition répond à la formule suivante: $C^{10}H^{14}ClO$.

	I	II	III	IV	V	Calc.
C. . .	65,11	65,25	65,09	64,96		65,75
H. . .	6,12	6,26	6,30	6,15		6,03
Cl. . .					19,73	19,45

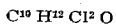
C'est donc l'anéthol monochloré.

Ce produit bout de 228° à 230° C. Il brûle avec une flamme fuligineuse. Il a une odeur légèrement irritante, quoique assez agréable. Sa densité est de 1,191 à 20 degrés (le densité de l'anéthol à la même température est de 0,984).

Il se prend en une masse cristalline dans un mélange réfrigérant. Cette masse cristalline fond de 4° à 3° au-dessous de zéro. Voici l'équation génératrice de ce dérivé:



Il parait cependant se former tout d'abord un dérivé d'addition de la formule suivante:



lequel, sous l'influence de la chaleur se décomposerait en HCl et en $C^{10}H^{11}ClO$.

L'existence de ce dérivé est même fort probable par le dégagement abondant d'acide

chlorhydrique qui se manifeste à la distillation du produit brut de la réaction.

III. — *Réaction de la potasse alcoolique sur l'anéthol monochloré*

L'anéthol monochloré est transformé facilement par la potasse alcoolique en deux produits de condensation analogue à ceux que l'on obtient avec le même réactif sur l'anéthol.

Le produit principal, insoluble dans l'eau et la potasse, qui prend naissance dans cette réaction, est un liquide limpide, d'une consistance légèrement huileuse. Il a une odeur éthérée très agréable et qui rappelle tant soit peu l'odeur du moisi, caractéristique pour le produit de transformation de l'hydrure d'anéthol. Il bout de 268° à 270° C. La masse totale passe à la première distillation, de 265° à 275°. Il ne se congèle pas dans un mélange réfrigérant donnant 35 degrés au-dessous de zéro.

La composition centésimale répond la formule suivante: $C^{16}H^{20}O^3$, que je donne sous toute réserve.

	I	II.	III	Calculé
C.	74.04	73.90	74.39	73.85
H.	8.19	8.21	8.49	7.70

Le deuxième produit de condensation, soluble dans la potasse, est un phénol très difficile à purifier et que j'ai obtenu à l'état liquide. Le produit précédant se transforme complètement à la suite de plusieurs traitements avec la potasse alcoolique en ce nouveau dérivé. Il donne un sel de potasse solide; mais la petite quantité de phénate impur que j'ai obtenu ne m'a pas permis d'en faire une analyse. Je reprendrai plus tard son étude.

IV. — Ether acétique du diphéhol

Afin de contrôler la formule donnée dans mon premier Mémoire (C. R., 12 Juillet 1875) pour le second produit de condensation de l'anéthol, j'en ai préparé l'éther acétique par la réaction de l'acide acétique anhydre.

Je n'ai obtenu qu'un éther monoacétique; l'éther diacétique ne paraît prendre naissance que difficilement. Il se présente sous forme d'une résine de couleur presque blanche. Son point de fusion se trouve vers 40°. Il a une odeur éthérée très agréable.

Sa composition centesimale donne $C^{16}H^{18}O^3$.

	I	II	III	Calculé
C.	74.15	74.38	74.32	74.47
H.	7.22	7.01	7.17	6.98

Ce travail a été fait au laboratoire de M. Berthelot au Collège de France.

C. R. 1876

SUR LES PRODUITS DE RÉDUCTION DE L'ANÉTHOL
ET SUR LA CONSTITUTION PROBABLE DE CE
DERNIER CORPS.

J'ai soumis l'essence d'anis pur à l'action réductrice de l'acide iodhydrique, afin d'obtenir les carbures générateurs qui doivent intervenir dans la formation par synthèse de cette essence. J'ai chauffé, à cet effet, 3 grs. d'anéthol avec 2 grs. de phosphore rouge et 25 grs. d'acide iodhydrique d'une densité de 1,72, pendant 24 h. à 260° C. L'essence employée pour cette opération était cristallisable et aussi pure que possible; elle distillait invariablement de 228° à 230°. Les carbures formés dans la réaction ont été lavés avec

une solution très étendue d'acide sulfureux pour enlever l'iode libre; 80 grs. d'anéthol m'ont donné ainsi 40 grs. d'un produit qui distillait de 60° à 250°, et 10 grs. d'un produit distillant au-dessus de 300°. Cette dernière partie me semble composée exclusivement de polymères des carbures formés par réaction directe. On arrive facilement, par des fractionnements succesifs, à isoler des produits qui distillent dans les intervalles suivantes de température; 65 à 75°, 80 à 85°, 140 à 160°, 205 à 220° C.

I. Carbone C⁸ H¹⁶.—La partie des carbures qui passait de 140 à 160° a été traitée par l'acide nitrique fumant et à froid, pour enlever les carbures de la série benzénique. On réduit par l'étain et l'acide chlorhydrique les composés nitrés et on lave à l'eau. Ce produit forme environ le tiers de la masse totale des carbures qui ont pris naissance dans la réduction. L'analyse a fourni:

	I	II	III	Calculé
C.	85,37	85,14	85,55	85,70
H.	14,51	14,45	14,15	14,30

La densité de vapeur, déterminée au moyen de l'appareil Hoffmann est la suivante:

I	II	III	Calculé
4,00	3,92	3,81	3,87

II. Carbone C¹² H²².—La partie des carbures distillant de 205 à 220° a subi le même traitement que le carbure précédent. On isole ainsi du premier coup un produit parfaitement limpide et qui bout de 210 à 212°; il se forme en quantité un peu supérieure au précédent carbure.

L'analyse a fourni:

	I	II	III	IV	Calculé
C.	86,60	86,76	86,58	86,89	86,75
H.	13,53	13,53	13,75	13,41	13,26

Ce carbure n'est pas saturé, car il s'unit avec le brome directement. J'ai remplacé dans l'appareil Hoffmann l'aniline par la vapeur d'anéthol, afin de pouvoir déterminer la densité de vapeur de ce carbure. En voici les résultats :

I	II	Calculé
5,66	5,75	5,73

III. A côté de ces deux carbures principaux, j'ai constaté d'abord la présence d'un peu de benzine, C^6H^6 , et d'hexylène C^6H^{14} , produit d'une hydrogénation un peu plus avancée. L'analyse centésimale de ce dernier corps m'a donné :

		calculé
C.	85,00	85,71
H.	14,47	14,28

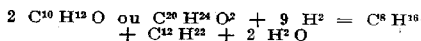
IV. Le gaz formé dans la réduction de l'anéthol par l'acide iodhydrique est de l'hydrogène presque pur ; il ne contient que 2 à 3 % de carbure d'hydrogène. C'est probablement un mélange de vapeur de benzine et d'hexylène ; peut-être aussi un peu d'un carbure forménique, tel que l'hydrure d'éthylène, ou le formène.

V. *Conclusions théoriques.* — J'ai indiqué, dans un travail antérieur, qu'en oxydant l'anéthol par l'acide azotique, on obtient parties égales d'aldéhyde anisique $C^8H^8O^2$, et de camphre anisique $C^{10}H^{16}O$, et de plus, une certaine quantité d'acide acétique, $C^2H^4O^2$.

J'ai montré, d'ailleurs, que le camphre anisique $C^{10}H^{16}O$, est un aldéhyde (ou plutôt un

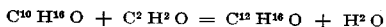
carbonyle) qui se change en un alcool campholique, $C^{10}H^{18}O$, par réaction hydrogénante. Ces réactions doivent être rapprochées de celle, qui forment l'objet de la présente communication.

En effet, l'anéthol, sous l'influence de l'acide iodhydrique moyennement concentré, se sépare en deux carbures principaux, d'après l'équation :



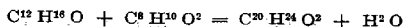
L'un de ces carbures répond à l'aldéhyde anisique, l'autre à l'aldéhyde campholique et à l'acide acétique réunis. On peut rendre compte de ces résultats par les hypothèses suivantes, que je présente sous toutes réserves.

L'acide acétique et l'aldéhyde campholique dériveraient d'un aldéhyde complexe, $C^{12}H^{16}O$ aldéhyde acécampholique, formé par l'association de l'aldéhyde campholique et d'un aldéhyde, (ou plutôt d'un carbonyle) encore inconnu, l'oxyde d'acétylène C^2H^2O , corps intermédiaire entre l'oxyde de carbone et l'oxide d'allylène. Ces deux aldéhydes s'associeraient comme les aldéhydes éthylique et benzylique dans la synthèse de l'essence de cannelles :



La constitution d'un tel corps rappellerait encore alle du piperonal.

L'aldéhyde acécampholique se combinerait à son tour avec l'alcool anisique, $C^8H^{10}O^2$, pour constituer une sorte d'acétal, qui ne serait autre que l'anéthol :



Cette constitution rendrait compte des réactions et des dédoublements observés, si l'on

remarque que l'oxyde d'acétylène doit se changer aisément par l'hydratation en acide acétique, acide que l'acétylène oxydé produit en effet directement. Il résulterait de cette supposition que la formule de l'anéthol devrait être doublée.

A la vérité, sa densité de vapeur semble s'y opposer; mais peut-être se présente-t-il quelque anomalie de l'ordre de celle que l'on a déjà observée dans l'étude de la densité de vapeur du dioxyméthylène, $C^2H^4O^2$, laquelle répond à 8 volumes de vapeur; soit que ce volume corresponde réellement à la molécule de ce corps exceptionnel, soit que le composé se dissocie en deux molécules d'aldéhyde méthylique, ou bien encore en eau et aldéhyde C^2H^2O , qui se recombineraient pendant le refroidissement.

La même dissociation pourrait exister pour l'anéthol.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. Berthelot, au Collège de France.

C. R. 1878

DE L'ACTION DU FLUORURE DE BORE SUR LES
MATIÈRES ORGANIQUES

J'ai annoncé précédemment (C. R. 2 Juillet 1877) quelques faits relatifs à l'action du fluorure de bore sur les matières organiques. Je puis aujourd'hui compléter ces enseignements, par les analyses des produits obtenues.

I.—Action du fluorure de bore sur le camphre

Du camphre ordinaire porté à son point de fusion absorbe le fluorure de bore, avec un dégagement de chaleur considérable et abaissement du point de fusion. Un équivalent de

camphre se combine avec un équivalent de fluorure de bore, en formant un composé défini qui cristallise en fines aiguilles prismatiques et brillantes, dont le point de fusion est voisin de 90° C.

Cependant cette combinaison présente peu de stabilité, et il suffit de la soumettre à la distillation pour régénérer le camphre. Exposé à l'air humide, le produit se décompose de même avec une assez grande rapidité, en répandant des fumées blanches et fortement acides.

J'ai chauffé cette combinaison, en vase clos pendant 24 h. à 250° , et j'ai obtenu une quantité notable d'acide borique, avec des produits liquides et des produits gazeux. Voici les corps principaux qui ont pris naissance dans cette réaction.

a) *Cymène*. — Le cymène constitue à peu près la moitié du produit liquide. Son point d'ébullition est situé entre 175 et 183° . C'est donc du cymène ordinaire, identique avec le carbure obtenu par l'action du perchlorure de phosphore sur le camphre. Voici les chiffres obtenus par l'analyse :

	Trouvé	Calculé
C.	88,40	89,55
H.	11,50	10,44

On voit que ce cymène renferme encore des traces de carbures qui appartiennent à la série éthylénique, comme on le voit plus bas.

b) *Polymères du Cymène*. — Ces carbures, obtenus à peu près en quantité égale au précédent, ne présentent pas un point d'ébullition bien constant. La plus grande partie, constituant un liquide visqueux et légèrement jaunâtre, bout entre 310 et 320° .

Voici les résultats de l'analyse :

	Trouvé	Calculé
C.	88,48	89,55
H.	10,56	10,44

c) *Carbures de la série* $C^{12}H^{212-21}$. — J'ai isolé au moins deux carbures qui appartiennent à cette série, mais la petite quantité de matière ne m'a permis de les obtenir absolument pure.

Le premier bout entre 20° et 90°, et me paraît être identique avec l'héxylène ordinaire.

	I	II	III	Calculé pour C^6H^{10}
C.	87,30	87,55		87,80
H.	12,42	12,31		12,20
Densité de vap.	3,31	3,22	3,22	2,83

Ce carbure évidemment mélangé avec une petite quantité du carbure suivant, lequel bout entre 120 et 130°. En voici l'analyse :

	I	II	Calculé pour C^7H^{12}
C.	87,61	87,24	87,50
H.	12,43	12,20	12,50
Densité de vapeur ..	3,51	3,64	3,32

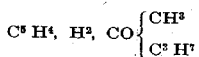
Ces deux carbures forment à peu près une cinquième de la masse du cymène qui constitue la majeure partie de ces deux carbures.

d) *Analyse du gaz.* — La majeure partie (les 2/3 environ) est formée par du fluorure de bore. Ce corps a été absorbé avec un peu d'eau, et le gaz restant a été examiné de plus près.

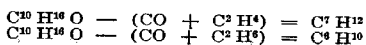
J'ai constaté l'absence de l'acétylène et de l'acide carbonique; par contre, j'ai constaté la présence de l'oxyde de carbone et d'un mélange d'éthylène et de propylène.

II. — Conclusions théoriques

On sait que le cymène, produit d'une déshydratation du camphre, est de la méthylpropylbenzine. Il est permis d'admettre également l'existence de ces deux groupes moléculaires différentes dans la molécule même du camphre. Le camphre, en outre, comme l'a si bien démontré M. Berthelot, est un carbonyle, et, à ce titre, il renferme le groupe CO. La grande quantité d'oxyde de carbone formée, par l'action du fluorure de bore, ne peut que confirmer ce fait. En développant la formule du camphre, d'après ce qui précède, on aura :



Ainsi le camphre doit fournir un premier carbure par perte de CO, et cet carbure est connu depuis longtemps. Si le carbure C^6H^{16} perd successivement les éléments de CH^2 , on doit obtenir encore trois autres carbures. Dans le cas présent, j'ai obtenu au moins deux carbures, dont la formation est exprimée par les équations suivantes :



D'après ce qui précède, le carbure générateur du camphre ne serait autre que l'hexylène C^6H^{10} . On voit, par suite, la possibilité de la synthèse du camphre, en prenant pour point de départ l'hexylène.

Je prépare en ce moment une quantité assez notable de ce carbure intéressant, afin d'en faire une étude détaillée et de constater s'il est réellement identique avec l'hexylène ordinaire. Dans ce cas, j'essayerai la formation

synthétique du camphre en partant de l'hexylène.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. de Marignac à l'Université de Genève.

C. R. 1878

DE LA ACTION DU FLUORURE DE BORE SUR LES
MATIÈRES ORGANIQUES (ALDEHYDE BENZY-
LIQUE, ÉTHYLENE).

I. *Aldehyde benzylique*. — Un équivalent de cette aldehyde, porté à son point d'ébullition, se combine directement avec un équivalent de fluorure de bore. Cette combinaison cristallise avec la plus grande facilité, sous forme de lamelles blanches et brillantes, qui me paraissent appartenir au système hexagonal.

La stabilité de ce produit est plus considérable que la stabilité du composé correspondant du camphre, car il se volatilise sans aucune altération. Exposé à l'air, il se décompose rapidement en ses générateurs.

En chauffant ce dérivé pendant 24 h. à 250° en vase clos, on obtient une masse noire, présentant l'aspect d'une espèce de lave. En traitant ce résidu par l'eau bouillante, on en extrait facilement une quantité notable d'une matière organique, avec un peu d'acide borique.

Le produit organique ne se dissout que difficilement dans l'eau froide, tandis qu'il se dissout en quantité notable dans l'eau bouillante, d'où il cristallise par refroidissement, sous forme de très belles aiguilles, longues et brillantes. La solution aqueuse de ce composé présente une réaction franchement acide. Les cristaux se subliment, et la matière sublimée

fond de 124 à 125°. C'est donc de l'acide benzoïque.

Voici, du reste, les chiffres obtenus par l'analyse :

	I	II	Calculé
C.	68,82	69,39	68,85
H.	5,25	5,33	4,92

La pression dans les tubes est très-considérable, et les deux tiers du gaz recueilli sur la cuve à mercure sont formés par du fluorure de bore. Le restant du gaz est un mélange d'oxyde de carbone et d'acétylène, avec un peu d'acide carbonique. Aucun carbure d'hydrogène de la série éthylénique n'a pris naissance dans cette réaction.

Ces gaz résultent évidemment d'une décomposition totale d'une partie de la matière mise en réaction, par suite de l'action violente du fluorure de bore sur la molécule benzylique; ainsi 33 grs. d'aldéhyde benzylique m'ont donné 8 grs. d'acide benzoïque.

II. *Ethylène*. — A l'ombre de la lumière diffuse, l'éthylène ne se combine qu'en des proportions très-faibles avec le fluorure de bore. Pour obtenir des résultats, j'ai fait arriver dans un ballon, d'un côté le fluorure de bore et de l'autre côté l'éthylène. Ce dernier gaz, préparé au moyen de l'alcool et de l'acide sulfurique, avait été lavé avec une solution de potasse d'abord et séché ensuite avec le chlorure de calcium.

J'ai exposé le ballon à l'action directe de la lumière solaire, dans une atmosphère dont la température variait de 25 à 30°. Dans ces conditions il se forme un composé liquide, qui a été recueilli dans un petit ballon refroidi par un courant d'eau froide et fixé à la troisième tubulure du ballon où s'opérait le mélange des deux gaz en question. Si la tempé-

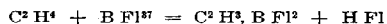
rature du milieu ambiant ne dépasse pas 5 à 10°, la réaction est très peu prononcée, même sous l'influence directe de la lumière solaire. Il paraît, dès lors, que l'action simultanée de la lumière et de la chaleur est indispensable à la formation de ce dérivé.

Ce produit distille, pour la majeure partie, de 124 à 125°. La densité du liquide à 23° est égale à 1,048. Il se volatilise facilement à l'air, en répandant des fumées blanches et une odeur éthérisée des plus pénétrantes et des plus agréables. La composition de cette combinaison correspond à la formule $C^2H^2BF^{12}$.

Voici les chiffres obtenus par l'analyse et par la détermination de la densité de vapeur :

	I	II	Calculé pour $C^2H^2, B F^{12}$
C.	31,13	31,45	31,58
H.	4,21	4,34	4,00
Bo.	13,95	14,21	14,47
Densité de vapeur	2,55	2,55	2,62

C'est une espèce d'éther résultant de l'action réciproque entre l'éthylène et le fluorure de bore, avec élimination d'un équivalent d'acide fluorhydrique. La formation de ce composé est exprimé par l'équation suivante :



tandis que la décomposition par l'eau est représenté par la formule :



Il faut remarquer que la formation de cette combinaison est accompagnée par la formation d'autres composés, bouillant à une température un peu plus élevée. Ces produits résultent sans doute de l'action de l'acide fluorhydrique sur le mélange gazeux.

Je suis persuadé que le propylène, l'amy-

lène, l'acétylène et d'autres carbures non saturés entrent également en combinaison avec le fluorure de bore dans des conditions identiques, et je me propose de préparer ces produits.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. de Marignac, de l'Université de Genève.

C. R. 1878

SUR UNE NOUVELLE MÉTHODE SYNTHÉTIQUE
POUR LA FORMATION DES CARBURES D'HYDRO-
GEN.

Les combinaisons fluoborées des carbures d'hydrogène, telles que le fluoboréthylène, doivent entrer facilement en réaction avec les composés organiques oxygénés capables de fournir par déshydratation des carbures déterminés.

C'est l'énergie puissante du bore pour les éléments de l'eau qui doit provoquer ces sortes de réactions et vous permettre ainsi d'obtenir synthétiquement un grand nombre de carbures d'hydrogène avec beaucoup de facilité.

J'ai fait réagir jusqu'à présent la combinaison fluoborée de l'éthylène $C^2H^3BFI^2$, sur le camphre, et j'ai obtenu les résultats les plus nets.

J'ai chauffé à cet effet un équivalent de fluoboréthylène et un équivalent de camphre ordinaire en vase clos à 220° pendant 18 h. Une durée de 12 h. et une température de 200° sont également plus que suffisantes pour opérer la transformation. Il faut se garder de chauffer le mélange pendant 24 h. à 120° . Dans ces conditions, les tubes, même les plus résistants, se brisent inévitablement, par la

suite de l'action de l'acide fluorhydrique éliminé sur le verre, dont la résistance est énormément diminuée. C'est le fond des tubes qui se détache circulairement, juste au niveau de la masse d'acide borique éliminée dans les cours de la réaction. Le produit de la transformation est formé par de l'acide borique et par un liquide de couleur jaunâtre et d'un aspect huileux. La majeure partie de l'acide borique forme une espèce de culot blanc et résistant à surface parfaitement limitée.

Une petite partie de cet acide se trouve condensée dans la pointe des tubes. La totalité du bore du fluoboréthylène est ainsi éliminée sous forme d'acide borique.

La partie liquide distille à une première distillation de 180 à 220° et le résidu, constituant à peu près un tiers du liquide total, ne distille qu'au-dessus de 300° et me paraît être formé par des polymères du carbure principal formé dans cette réaction.

Le liquide bouillant de 180 à 220° renferme encore une certaine quantité d'acide borique. On s'en débarrasse facilement en lavant le tout avec de l'eau chaude. La majeure partie de ce liquide, desséchée avec un peu de chlorure de calcium, distille alors de 185 à 190°.

L'odeur de ce composé est assez agréable et légèrement camphrée, mais tout à fait différente de l'odeur particulier du cymène ordinaire. La composition correspond à la formule $C^{12}H^{18}$.

Voici les résultats de l'analyse :

	I	II	Calculé pour $C^{12}H^{18}$
C.	87,54	87,63	88,80
H.	11,26	11,14	11,11
Densité de vapeur ..	5,44	5,51	5,60

On voit que la densité de vapeur de ce com-

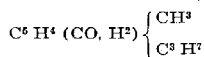
posé est un peu trop faible. Il faut peut-être attribuer ce fait à la présence de traces de camphre et de traces de carbures à équivalent un peu moins élevé, en égard à la présence, parmi les produits gazeux, d'une faible quantité d'oxyde de carbone.

La pression dans les tubes est faible et le gaz recueilli est un mélange d'air atmosphérique avec très peu d'acide fluorhydrique et d'oxyde de carbone.

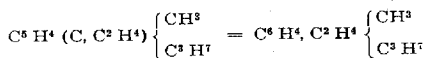
Le carbure $C^{12}H^{18}$ formé sous cette réaction, peut être, ou bien de l'éthylcymène, c'est-à-dire du méthylpropyléthylbenzène, ou bien de l'éthylencymène, $C^{10}H^{14}$, C^2H^4 .

La théorie atomique conduit plutôt à une constitution conforme à celle de l'éthylcymène. Cependant le point d'ébullition de l'éthylcymène, d'après les analogies, doit être situé un peu au-dessus de 200° . Par contre, le mode de formation de ce carbure, indiquera comme formule véritable celle de l'éthylencymène. En effet, l'énergie du système $C^{10}H^{14}$ doit être de beaucoup supérieure à l'énergie du système C^2H^4 , d'où il s'ensuivrait que les 4 atomes d'hydrogène du groupe atomique C^6H^4 seraient attirés avec beaucoup plus de force par ce groupe même, que par le groupe C^2H^4 . Ce dernier groupe, du reste, occupe probablement dans le système $C^{12}H^{18}$ la position relative dans l'espace qu'occupaient auparavant dans la molécule du camphre les éléments de l'eau.

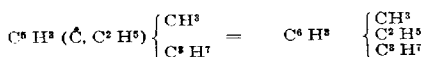
La fonction du carbonyle du camphre étant démontrée par M. Berthelot, on peut écrire la formule de ce composé, en tenant compte en même temps des résultats obtenus par l'action du fluorure de bore sur le camphre, de la manière suivante :



En remplaçant dans cette formule les éléments de l'eau par C^2H^4 , on aura pour l'éthylencymène la formule suivante :



et pour l'éthylcymène la formule que voici :



La question sur la constitution véritable de ce carbure ne saurait être tranchée que par une étude détaillée de ses produits d'oxydation, ou par une comparaison directe avec l'éthylcymène obtenu synthétiquement par l'action du chlorure de cymène sur le zinc-éthyle.

Je continuerai l'étude de ce carbure aussitôt que j'en aurai une quantité plus considérable à ma disposition.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. de Marignac, à l'Université de Genève.

C. R. 1878

DE LA ACTION DU FLUORURE DE BORE SUR L'ANÉTHOL ; ÉTUDE DU FLUORHYDRATE DE FLUORURE DE BORE.

I. Anéthol. — A la température ordinaire, l'anéthol est polymérisé instantanément par l'action du fluorure de bore et il se transforme en une résine jaunâtre, dure et cassante.

L'action du gaz est tout à fait différente, lorsqu'on le fait réagir sur l'anéthol porté à son point d'ébullition. J'ai traité 250 grs. d'anéthol chimiquement pur, dans les conditions indiquées en mon Mémoire, par un courant prolongé de fluorure de bore.

A la suite de traitements ~~fré~~réitérés par le même agent, par l'eau pure, la potasse, etc., et de distillations fractionnées, j'ai isolé les corps suivants :

a) C^7H^8O . — Ce composé bout exactement de 153 à 156°; il présente tous les caractères de l'anisol. Voici les résultats obtenus par la combustion et par la détermination de la densité de vapeur :

	I	II	III	Calculé
C.	77.45	77.77	77.65	77.77
H.	7.45	7.70	7.58	7.41
			Trouvé	Calc.
Densité de vap.			3,86	3,73

b) $C^{12}H^{16}O$. — Ce n'est que par des fractionnements nombreux, par des combustions répétées et par des déterminations multiples de densité de vapeur, que je suis arrivé à fixer d'une manière satisfaisante le point d'ébullition de ce produit et à déterminer sa formule véritable.

Voici les résultats de l'analyse et de la mesure de la densité de vapeur (D) des produits diversement volatils :

		Densité			
		I	II	I	II
E. = 195 à 205°	C.	78,91	79,23	5,06	5,13
	H.	9,16	9,11		
E. = 210 à 220°	C.	79,90	79,56	5,47	5,32
	H.	9,55	9,43		
E. = 225 à 228°	C.	80,27	80,31	6,05	5,91
	H.	9,80	9,77		
Calculé pour $C^{12}H^{16}O$		C.	80,50	D = 5,66	
		H.	9,76		

On voit, par ces chiffres, que le véritable

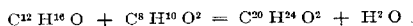
produit complémentaire de l'anisol bout de 225 à 228° C. Ce composé constitue en outre les $\frac{3}{4}$ du liquide qui bout au-dessus de 190°, et il ne se congèle nullement dans un mélange réfrigérant à — 35°, ce qui prouve que le produit en question doit être exempt d'anéthol. L'odeur de ce composé est vive et pénétrante, et rappelle un peu l'odeur du camphre.

c) *Fluorhydrate de fluorure de bore* BFl^3 , $3HFl$. — Cette combinaison particulière, que, dans le cours de mes recherches, j'ai pu isoler facilement, grâce à sa densité considérable, distille vers 130°, sans cependant présenter un point d'ébullition bien constant. Préparé récemment, c'est un liquide limpide et qui se décompose avec une rapidité extraordinaire, au contact de l'air humide, en acide borique et en acide fluorhydrique. Il attaque le verre, à son point de ébullition. J'en ai déterminé la densité de vapcur, qui répond à 4 volumes.

	Trouvé		Calculé
	I	II	
Densité	4,79	4,65	4,42

II. Conclusions théoriques. — Les conclusions théoriques tirées de mes expériences antérieures sur l'anéthol (C. R. du 12 Juillet 1875, del 7 Janvier 1876 et du 10 Avril de la même année) se trouvent entièrement confirmées par les résultats exposés dans le précédent Mémoire.

J'ai obtenu, en effet, les deux composés oxygénés qui correspondent, l'un è l'alcool anisique et l'autre è l'aldéhyde accécampholique, substances qui me paraissent les composants les plus prochains de l'anéthol d'après l'équation suivante:



Or le dédoublement de l'anéthol par l'action du fluorure de bore est exprimé, à son tour, par l'équation suivante :



L'anisol correspond à l'alcool anisique, et l'autre composé à l'aldéhyde acécampholique; à la rigueur j'aurais dû obtenir les deux produits répondant aux formules $\text{C}^8\text{H}^8\text{O}$ et $\text{C}^{12}\text{H}^{16}\text{O}$; mais ces deux composés ne présentent pas une stabilité suffisante vis-à-vis du fluorure de bore, et ils sont transformés par lui en deux composés plus simples et par conséquent plus stables, à savoir l'anisol, d'une part, et le produit $\text{C}^{11}\text{H}^{16}\text{O}$, d'autre part.

La question de la constitution de l'anéthol me paraît tranchée par la connaissance de ces dédoublements, joints à ceux que j'ai déjà réalisés, tant au moyen des agents oxydants que des agents de réducteurs.

Ce travail a été fait au laboratoire de M. de Marignac, à l'Université de Genève.

C. R. 1873

ACTION DU FLUORURE DE BORE SUR CERTAINES
CLASSES DE COMPOSÉS ORGANIQUES

I. — Les résultats de mes recherches, que j'ai eu l'honneur d'exposer jusqu'à présent à l'Académie des Sciences, ne portent que sur un nombre fort restreint de composés déterminés. Mais en poursuivant l'étude commencée dans cette direction, je me suis aperçu bien vite que le fluorure de bore réagit d'une manière parfaitement caractéristique sur des séries tout entières de matières organiques, et je me propose, dans la présente note, d'établir

une loi générale qui peut être conçue dans les termes suivantes :

Le fluorure de bore se combine dans des proportions définies, équivalent pour équivalent, avec les aldéhydes, avec les acétones et avec carbonyles.

Cette loi ressort d'une manière évidente des expériences faites avec les aldéhydes éthylique, valérique et benzylique. En fait d'acétone, j'ai employé l'acétone ordinaire et le méthylnonyle acétone (essence de rue). Quant aux carbonyles, j'ai déjà démontré que le camphre, composé typique de cette classe de composés organiques, absorbe tout juste un équivalent de fluorure de bore.

L'absorption du fluorure de bore par ces matières différentes est immédiate et comparable sous ce rapport à l'absorption de l'acide chlorhydrique par l'ammoniaque et par les éléments de l'eau.

La combinaison du fluorure de bore avec les produits mentionnés est accompagnée chaque fois d'un dégagement de chaleur assez considérable.

J'ai vérifié, par des pesées exactes, que chaque équivalent d'un de ces composés absorbe exactement un équivalent de fluorure de bore; quant aux détails, je les ferai connaître dans une série de notes ultérieures.

II. — L'acétone chimiquement pur (point d'ébullition 57°) absorbe exactement un équivalent de fluorure de bore. Le composé qui résulte de cette combinaison est une matière sirupeuse et d'une couleur foncée. A une première distillation, on isole deux produits différents :

1) L'acétone fluoboré, qui bout de 130° à 140°.

2) Un composé bouillant de 160 à 170°.

L'acétone fluoboré est un liquide de consis-

tance sirupeuse, transparente et d'une couleur jaune orange. Il fume à l'air et il brûle avec une flamme verte; la distillation le décompose et il est également détruit par l'eau.

III. — L'éthylène fluoboré (C^2H^3 , BFI^2) se décompose également de suite, en présence de l'eau, en un liquide bouillant aux environs de 10 à 15°, qui a une odeur éthérée extrêmement agréable. C'est probablement l'éther fluorhydrique (C^2H^3FI).

Ce travail a été faite au laboratoire de M. de Marignac, à l'Université de Genève.

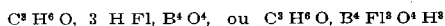
C. R. 1879

DE LA ACTION DU FLUORURE DE BORE SUR
L'ACETONE

L'acétone absorbe directement un équivalent de fluorure de bore. Le produit obtenu est d'une couleur foncée et de consistance sirupeuse.

Par des distillations fractionnées, on isole facilement les trois produits suivantes:

1) *Acétone fluoboré* α . — Liquide limpide, assez mobile et bouillant de 120 à 123°. Sa composition correspond à la formule suivante:



Voici l'analyse:

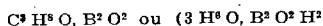
	I	II	Calculé
C.	16,88	16,97	15,93
H.	4,01	4,02	3,92
Fl.	25,30		25,22
Bo.	20,15		19,47

2) *Acétone fluoboré* β . — Cette combinaison, se formant à peu près à parties égales avec la composé précédent, cristallise facile-

ment, sous forme de minces paillettes blanches et brillantes. Elle bout de 90 à 92° et elle fond à 36°. Sa composition est identique avec celle de l'acétone fluoboré α . Voici les résultats de l'analyse :

	I	II	III	Calculé pour $C^3 H^3 O, 3 H Fl, B^3 O^3$
C.	15,61	15,85	15,61	15,93
H.	4,06	3,99	3,92	3,98
Fl.	25,58			25,22
Bo.	20,23			19,47

3) *Boracétone*. — Cette combinaison me paraît être le dernier terme de la série des acétones fluoborés obtenu par une ébullition prolongée du produit provenant de la première distillation du liquide primitif. C'est un corps limpide, très mobile et très volatil. Son point d'ébullition est à 50°. Sa composition correspond à la formule :



Les chiffres obtenus par l'analyse sont les suivants :

	I	II	Calculé
C.	32,25	32,24	31,58
H.	7,56	7,02	7,02
Bo.	18,79		19,30

J'ai trouvé dans ce composé des traces de fluor provenant sans doute des produits précédents.

Ces trois combinaisons présentent des caractères communs particuliers et qui sont les suivants : Elles répandent à l'air d'abondantes fumées blanches, irritantes et à réaction fortement acide ; elles brûlent avec une flamme verte très prononcée ; elles se décomposent immédiatement en présence de l'eau, avec formation d'acide borique et de composés en général très volatils et d'une odeur agréable. En

outre, le sodium réagit énergiquement sur les fluoboracétones α et β , en enlevant le fluor sous forme de fluorure de sodium et en donnant naissance à des produits gazeux. Ajoutant qu'une courant d'oxygène se donne, à chaud, des produits d'oxidations caractéristiques.

4) Les carbures d'hydrogène qui ont pris naissance par la distillation directe des produits primitifs ne forment qu'une faible portion par rapport à la masse totale obtenue dans cette réaction. J'ai isolé :

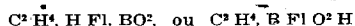
a) Un carbure bouillant de 162 à 165°. C'est le point d'ébullition du mésitylène, mais les résultats de l'analyse se conduisent à la formule C^9H^{14} . Voici les chiffres :

	I	II	Calculé pour :	
			C^9H^{14}	C^9H^{12}
C.	88,36	88,14	88,50	90
H.	11,56	11,08	11,47	10

b) Un carbure d'hydrogène dont le point d'ébullition est situé aux environs de 130° et dont la composition correspond à la formule C^9H^{18} . L'analyse donne :

	I	II	Calculé pour :	
			C^9H^{18}	C^9H^{18}
C.	85,50	84,78	85,71	
H.	14,00	14,11	14,30	

5) *Ethylène fluoboré*. — La formule véritable de l'éthylène fluoboré, composé décrit dans les C. R. du 11 Mars de 1878, d'après les résultats de l'analyse, est la suivante :



ou bien encore :



Voici les chiffres obtenus :

	Analysé	Calculé
C.	26,74	26,37
H.	5,75	5,50
Fl.	20,55	20,87
Bo.	12,71	12,08

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. Valerius Schwarzenbach, à l'Université de Berne.

C. R. 1883

SUR LES PRODUITS DE DÉCOMPOSITION PAR L'EAU DE L'ACÉTONE FLUOBORÉ α .

Les recherches sur les combinaisons fluoborées que j'ai déjà eu l'honneur de présenter à l'Académie, ont été continuées dans le laboratoire de M. le Prof. Valerius Schwarzenbach à l'Université de Berne.

Dans un Mémoire précédent (10 Juin 1878) j'ai énoncé une loi générale ainsi formulé :

Le fluorure de bore se combine en des proportions définies, équivalent pour équivalent, avec les aldéhydes, avec les acétones et avec les carbonyles.

J'ai décrit, en 1879, quelques-uns de ces dérivés. Pour le moment je ne m'occupe que des produits de décomposition par l'eau de l'acétone fluoboré α .

L'acétone fluoboré α est liquide, bout à 120° centigrades exactement et ne cristallise point à 15° C. au-dessous de zéro ; au contact de l'eau, dans laquelle on la verse goutte à goutte, elle se décompose immédiatement avec élimination d'acide borique et formation de produits gazeux et liquides, tous facilement solubles dans l'eau, d'une odeur agréable et rappelant d'une manière frappante l'odeur de certaines éthers de fruits.

Voici les produits que j'ai isolé par des rectifications convenables :

1) *Acétone monofluorhydrique*. — Ce composé bout exactement à 55° C ; il a une odeur éthérée des plus agréables ; il se dissout facilement et en grande quantité dans l'eau ; il brûle avec une flamme légèrement bleuâtre, mais à peine visible à la lumière du jour. Sa composition correspond à la formule C^3H^6O , HFl. Voici les chiffres obtenus à l'analyse :

	Trouvé		Calculé
	I	II	
C.	45,52	45,81	46,16
H.	9,07	9,13	8,97
Fl.	23,74		24,36
Densité de vapeur...	2,53		2,69

Comme on le voit, la densité de vapeur est un peu trop faible, sans doute parce qu'il est encore mélangé avec de petites quantités d'acétone difluorhydrique.

2) *Acétone difluorhydrique*. — L'acétone difluorhydrique est gazeuse à la température ordinaire ; elle a encore une odeur éthérée excessivement prononcée et se dissout comme l'acétone monofluorhydrique facilement dans l'eau, d'où elle se dégage par une faible élévation de température ; elle brûle de même avec une flamme faiblement teintée de bleu, mais visible seulement dans une demiobscurité. Elle se liquéfie dans un mélange réfrigérant de sel marine et de glace, et bout de 15 à 12° C au-dessous de zéro. L'analyse élémentaire conduit à la formule C^3H^6O , 2HFl et donne les chiffres suivants :

	Trouvé		Calculé
	I	II	
C.	36,50	36,32	36,73
H.	8,07	8,25	8,16
Fl.	32,41		33,33
Densité de vapeur...	1,72		3,18

La densité de vapeur est à peu de chose près égale à la moitié de la densité calculée, il y a en donc dissociation franche et complète.

Dans ce composé, que je ne regarde nullement comme un produit d'addition, mais bien comme une véritable combinaison chimique, il faut admettre forcément que le carbone, de tétratomique qu'il était, est devenu hexatomique, ce qui n'a absolument rien d'in vraisemblable. Au contraire, je suis persuadé qu'au moyen des combinaisons fluorées on arrivera souvent, à l'avenir, à des combinaisons dites sursaturées. Dans tous les cas, nous avons, dans les combinaisons du fluorure de bore avec les matières organiques, un procédé simple et sûr d'obtenir des dérivés fluorés autant qu'on le voudra; vu la grande importance de ce fait pour la Chimie Organique, c'est sur ce point que je me permets d'insister tout spécialement et d'attirer l'attention des savants.

Quant au dosage du fluor, il a été exécuté, au moyen de la chaux sodée exempte de fer et d'albumine; de plus, la combustion a été faite dans un tube en argent, du moins pour l'acétone monofluorhydrique, afin d'éviter complètement la présence de la silice. Après la combustion, la chaux sodée est dissoute dans de l'acide chlorhydrique étendu, et le fluor est précipité sous forme de fluorure de calcium, en neutralisant la solution avec de l'ammoniaque.

Ce travail a été fait dans le laboratoire de M. Valerius Schwarzenbach, à l'Université de Berne.

Buenos Aires, marzo de 1928.

Domicilio: Anchorena 455.



27766

