

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE



DOCUMENTATION

Secrétaire général de la Société :
R. DELABY,

Faculté de Pharmacie,
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6^e)

Chefs de rubriques :

Chimie physique et chimie minérale : **H. P. GUÉRIN**
Chimie organique : **J. V. HARISPE**
Chimie biologique : **L. VELLUZ**

Rédacteur en chef du Bulletin :

G. CHAMPETIER,
Institut de Chimie,
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5^e)

COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS

SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE SAINT-DOMINIQUE, PARIS (7^e)

SOMMAIRE

ABELIN (L.).....	55	HAUD (L.).....	3	BOGNAR (R.).....	22	BRCHL (W.).....	27, 36	COTTON-FEYTS		DITTMAR (F.)....	48
ABRAHAMCZIK (E.)	50	BAUER (A.).....	19	BOGNON (R.).....	22	BRUNNSCHWEILER		(M ^{me} E.).....	C.P.1	DIX (W.-M.)....	5
ABRAMS (A.).....	42	BAUERREISEN (E.)	43	BOHME (H.).....	6, 7	(E.).....	32	COTU	28	DIXON (J.-K.)... C.P. 4	
ADAMS (W.).....	36	BAUMGARTEN (P.)	21	BOHNSACK (H.)...	6	BUCHER (K.)....	33	COUPECHOUX (R.)	25	DOBZAY (L.)....	56
AGDE (G.).....	24, 54	BAUNDLER (M.)...	C.P.2	BOISSON (R.).....	8	BUCHEREK (H.)...	40	COURTOIS (J.)...	31, 32, 51	DOELKEN (H.)...	44
ALBENS (D.).....	32	BAUR (E.).....	31, 32,	BOLLING (D.)....	56	BUFFLER (H.)....	7	CRAWFORD (M.)...	32	DOMAGK (G.)....	42
ALEXA (H.).....	53	BAYLET (H.).....	C.P.3	BONSKOV (Ch.)...	36, 38	BULLINGER (E.)...	31	CRUEGE (R.)....	5	DOMENJOU (R.)...	44
ALLARD (P.).....	50	BECKER (E.).....	49	BONSMANN (M.-R.)	47, 48	BUNGENBERG DE		DAANE (W.)....	14	DONCES (E.)....	3
ALMQUIST (H.)...	31, 36, 42	BECKEN (B.).....	35	BOOTH (A.).....	35	JONG (H.-G.)...	26, 27	DALMA (G.)....	30	DÖRFLING (H.)...	19
ALTHAUSEN (T.)...	35	BEHNERT (H.)....	47	BORSCHÉ (W.)...	20	BUNTE (K.).....	5	DALMON (R.)....	C.P.7	DÖRFMANN (R.)...	28
AMANN (A.).....	45, 47	BENEDETTI-PI-	11	BORSON (H.)....	35	BURGER (K.)....	51	DAM (H.).....	38	DORNOW (A.)...	21
ANDERSEN (A.-H.)	42	CHLER (A.-A.)...	51	BÖTTNER (H.)...	28, 44	BURKAKT (W.)...	9	DAMKÖHLER (G.)		DOROW (H.)....	47
ANDREAS (F.)....	1	BENIGNO (P.)....	42	BOUVET (P.)....	30	BUSING (K.H.)...	37	C.P.4,	C.P.5	DÖTZER (W.)....	35
ANNONI (G.)....	38	BENKO (A.)....	48	BOZIC (B.).....	51, 54	BUSSET (M.)....	53	DANET (R.)....	40	DOUTBIET (H.)...	28
ANTOINE (G.)....	47	BERENDT (H.)...	C.P.5	BRACALONI (L.)...	28	BUTENANDT (A.)...	16, 17	DAVIS (T.-L.)...	7	DRAGULESCU (C.)	53
ARNOLD (O.)....	48	BERGSTERMANN		BRAND (K.).....	10	CALZAVARA (E.)...	38	DEAKINS (M.)...	28	DRAVENIERS (A.)	50
ARNOLD (H.)....	12	(H.).....	27	BRANDSTATTER		CAMHAR (R.)....	54	DEATHERAGE (F.)	28	DREYON (B.)....	47, 54
ASINGER (F.)....	16	BERNFELD (P.)...	28	(M.).....	54	CANALS (E.)....	49	DEBBI (L.)....	53	DRIOLSKI (W.)...	
ASSMANN (I.)...	9	BERNHARD (P.)...	48	BRABER (W.)....	C.P.8	CANTAROW (A.)...	34	DIESBACH (H. de)	19	(V.).....	48
ASTRUC (A.)....	47	BERNHARD (E.)...	56	BRIC (B.).....	3	CARDEN (E.)....	35	DEFFNER (M.)...	30	DRUCKREY (H.)	45
AUDUBERT (R.)...	C.P.8	BERNSTEIN (S.)...	34	BRDICKA (R.)....	C.P.8	CATELAIN (G.)...	50	DEFLANDRE (J.)...	3	DUBSKY (Y.-V.)...	20
AUGUSTI (S.)....	53	BERTRAND (D.)...	40	BRECHT (K.)....	38	CAUJOLLE (F.)...	48	DELMANN (K.-O.)	21	DUCKERT (R.)...	53
AUNIS (M.)....	30	BERTRAND (G.)...	40	BREDEBECK (H.)...	22	CEBENERA (D.)...	43	DEMANGE (G.)...	55	DUCLAUX (J.-P.-	
AUROUSSEAU (L.)	56	BEZNAK (M.)....	38	BREITENBACH (H.-		CHARENTERA (D.)	48	DEMEJEN (L.)....	20	E.).....	C.P.2
AUSBACHER (S.)...	36	BIASTOCH (K.)...	C.P.3	L.).....	12	CHARAUX (C.)...	29	DE MORRLOOSE (J.)	43	DUTTENHÖPFER	
AXELROD (A.)...	35	BICKEL (A.)....	49	BREITENBACH (J.-		CHARLOT (G.)...	50	DE NIGES (G.)...	51, 53	(H.).....	49
BACH (H.).....	5	BIELLENBERG (W.)	54	W.).....	12	CHATIN (J.)....	49	DERGUAUX (G.)...	46	DUYVENE DE WITT	
BACKSTROM (H.)...	54	BILLMANN (F.)...	37	BRENECK (H.)...	9, 11	CHENE (M.)....	1	DESGREZ (P.)....	32	(J.-J.).....	37, 39
BACQ (Z.-M.)....	53	BIRKEL (I.)....	53	BRESEGN (G.)....	41	CHEBAMY (P.)...	48	DESMAROUX (J.)...	C.P.7	DYBING (F.)....	45
BALDASSI (G.)...	45	BIRKHAUSER (H.)	31	BRETSCHNEIDER		CHEYMOL (J.)...	39	DEUEL (H.)....	33	DYBING (O.)....	45, 46
BALZER (R.)....	46	(L.-H.).....	30	(L.-H.).....	30	CHOULAT (G.)...	5	DICKEN (D.)....	35	EBENEDER (F.)...	6
BAMANN (E.)....	31	BRIGGS (H.)....	35	BRINGER (H.)...	37	CHOUSTAU (J.)...	39	DIENST (C.)....	34	EBERT (R.)....	26
BARNES (R.)....	38	BRIGGS (A.)....	37	BRINTZINGER (H.)	2, 3	CHRISTIAN (W.)...	31	DITTEL (W.)....	21	ECKARDT (E.)...	35
BARRAU (S.)....	47	BROCK (N.)....	45	BROCK (N.)....	45	CHRISTENSEN (B.-		DIETZ (A.)....	58	ECKERT (W.)...	51
BARRENSCHEN		BROOK-MULLER		(L.).....	33	Ch.).....	43	DITTEL (A.)....	C.P.9	EDMANN (E.)...	47
(H.-K.).....	40	(A.).....	56	BRUCKNER (H.)...	5	CHRISTOLIEB (M.)	37	DIIN (P.).....	C.P.3	EFFEMANN (G.)...	34
BARTENHEIER (J.)	20	BROUTY (M.-L.)...	C.P.7	BROCKNER (H.)...		CLOTENS (R.)...	31	DITTMER (W.)...	19	EICHLER (L.)...	32
BARTLETT (W.)...	33	BROWN (W.-G.)...	C.P.1			CLOTOWSKI (E.)...	24	DITTMAR (E.)...	5	EICHLER (L.)...	32
BARTLINGER (H.)	50	BROWN (W.-G.)...	C.P.1			CLUSIUS (K.)....	50	DINGER (A.)....	14, 17, 18		32, 33, 43, 45
BARSENBERG (H.)	35	BRECHHAUSEN (F.-				COHEN (S.)....	40	DIERSCHERL (W.)	26		32
BATHE (A.).....	3	I.).....	23			COLLET (H.)....	49	DIXON (J.-K.)...	4		31
		BRECKNER (H.)...	5			CORNEVIN (S.)...	C.P.8	DITTMAR (E.)...	5		27

Les règles de la nomenclature des combinaisons minérales; Remy H., *Die Chemie*, 1942, 55, 267-272). — Exposé des principes de la réforme de la nomenclature à la chimie minérale proposés par l'Union internationale de la chimie et commentaires.

Extraction d'iode et de chlorure de potassium des poussières de hauts fourneaux; MIDDEL W. (*Die Chemie*, 1942, 55, 239-242). — Par dépoussiérage électrique des gaz de hauts fourneaux on obtient un résidu pouvant contenir 0,03 0/0 d'iode. Cet iode est sous une forme soluble dans l'eau mais, la présence de produits organiques gêne son extraction par la méthode habituelle; on procède donc d'abord à un grillage oxydant de la masse de poussières; on évapore à sec la solution aqueuse obtenue et on soumet le résidu à un grillage oxydant. On reprend par l'eau, acidifie par l'acide chlorhydrique, libère l'iode par le chlorure ferrique et l'entraîne par distillation. Par addition de carbonate de calcium on élimine le fluor en même temps que le fer ajouté, par cristallisation des solutions obtenues on sépare sous forme de chlorure la plus grande partie (70 0/0) du potassium contenu dans les poussières (18 kg de KCl par tonne de poussières).

Sur la décomposition du monoxyde de soufre et les oxydes polysulfurés polymérisés; SCHENCK P. W. (Exposé à la 46^e réunion de la « Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V. », 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 855). — Par réchauffement à la température ordinaire, OS condensé dans l'air liquide se décompose en dégageant SO₂ et en passant du rouge au jaune. Dans CCl₄ refroidi, OS condensé donne une solution jaune qui perd par aspiration une partie de son oxygène sous forme de SO₂. Le poids moléculaire de la substance en solution, déterminé par cryoscopie est d'environ 800. Le rapport S/O est environ 3:1. Le poids moléculaire de OS dans la phase gazeuse est, d'après la densité du gaz, voisin de 70. Le gaz dépose sur les parois une pellicule jaune contenant de l'oxygène. La décomposition de OS, à l'état condensé, ou en phase gazeuse donne donc non S mais des polymères d'oxydes polysulfurés de composition non définie, dont la stabilité augmente au fur à mesure de leur appauvrissement en oxygène.

Sur le tétraoxyde de soufre SO₄; FICHTER Fr. et MARITZ A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 792-798). — Préparation par décharges électrique dans un mélange de SO₂ + O₂ d'un oxyde élevé de formule 3 SO₂ + SO₂ (S₄O₁₀) ou encore plus riche en O₂. Cet oxyde possède les mêmes réactions qualitatives que les solutions de SO₂NaH fluorées (Fichter, *Helv.*, 1926, 9, 602; 1927, 10, 553; 1930, 13, 378); sa solution dans une solution de SO₂Na, se comporte de façon semblable aux solutions de SO₂NaH fluorées dans lesquels avec le temps, la teneur en SO₂ décroît, tandis que la proportion de peroxydisulfate augmente. Dans les solutions de SO₂NaH fluorées la disparition de SO₂ est plus rapide. Les auteurs prouvent que si dans l'action de F₂ sur SO₂H₂ il se fait SO₂F₂, ce composé n'est pas volatil.

(Allemand.)

Sur la connaissance des acides polythioniques et leur formation. V. Transformations des chlorures de soufre; GOEHRING M., STAMM H. et FELDMANN U. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 250, 56-71). — Étude de l'action de l'eau et des acides sulfureux

et thiosulfureux sur le monochlorure et le dichlorure de soufre.

On a observé l'existence des réactions suivantes d'une part:



D'autre part, on a:



Remarques sur les conditions de la production d'acide sulfoxylique SO₂H₂ dans la liqueur de Wackenroder.

Recherches sur la préparation des phosphures métalliques par électrolyse ignée; CHENE M. (*Ann. Chimie*, 1941, 15, 187-285). — La méthode de synthèse électrolytique des composés binaires a été adaptée à la préparation des phosphures métalliques. Elle se réalise: 1° par électrolyse d'un phosphate alcalin fondu, généralement additionné de sels halogénés, tenant en dissolution l'oxyde, ou éventuellement un chlorure ou un fluorure, du métal dont on veut préparer le phosphure; 2° par électrolyse d'un phosphate du métal dont on veut préparer le phosphure, en présence de sels halogénés alcalins ou alcalino-terreux. Les phosphures se forment à l'état bien cristallisé à la cathode et sont aisément isolés par dissolution des bains dans les acides. La composition des bains est le facteur dominant; la densité de courant et la durée des expériences doivent être convenablement choisies. La méthode s'applique à la préparation de tous les phosphures non attaqués par l'eau ou les acides, et dont la température de dissociation est supérieure à la température de fusion des bains, qui peut être abaissée jusque vers 500°. Une méthode graphique très complète et très souple a été établie pour l'identification des produits recueillis à la cathode, combinaisons, mélanges, alliages, solutions solides. L'interprétation des résultats conduit à admettre une décharge des cathions comme réaction primaire, et une réduction de P₂O₅ avec union du P et des métaux comme réaction secondaire. Sont indiquées les conditions de préparation d'une vingtaine de phosphures bien définis, dont la plupart n'avaient jamais été isolés à l'état cristallisé ou dont l'existence était incertaine. Fer: PFe₂, PFe₃, PFe₄, P₂Fe, les deux derniers présentant une résistance remarquable aux agents chimiques; P₂Fe et PFe d'une part, PFe et PFe₂ d'autre part, fournissent des séries de cristaux mixtes. Nickel: PNi₂, P₂Ni, PNi₃, P₂Ni₃. Cobalt: PCo₂, PCo₃, P₂Co. Molybdène: PMo₂, PMo. Tungstène: PW₂, PW. Manganèse: PMn₂, PMn, ce dernier doué d'une résistance remarquable aux acides. Chrome: PCr. Vanadium: PV₂, PV.

Les composés peroxydiques du vanadium pentavalent et leur influence comme intermédiaires actifs dans la décomposition catalytique de l'eau oxygénée; JAHR K. F. (Exposé à la 46^e réunion de la « Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V. », 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 810). — Dans les solutions diluées, faiblement alcalines à faiblement acides, existe l'anion

jaune moyennement fort [VO₂(O₂)₂aq]⁻. Dans les solutions contenant des acides minéraux se forme le cation brun rouge [V(O₂)₂aq]⁺⁺. L'hydrate de pentaoxyde de vanadium se dissout dans O₂H₂ en formant l'anion jaune, qui se décompose avec dégagement de O₂. L'acide orthovanadique, produit primaire de la décomposition, se condense en acide pentavanadique orangé, produit final. Intermédiairement se produit l'acide octovanadique instable, rouge brun, catalyseur particulièrement actif de la décomposition de O₂H₂.

Sur la connaissance des oxydes inférieurs du vanadium; KLEMM W. et GRIMM L. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 250, 42-55). — Préparation d'une série d'échantillons de compositions comprises entre celle d'un vanadium à 99,1 0/0 et celle de l'oxyde V₂O₃ par chauffage du métal (provenant de The Vanadium Corporation) avec du trioxyde à des températures supérieures à 1300°.

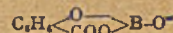
Ces échantillons ont été examinés aux rayons X; on a pu mettre ainsi en évidence l'existence de quatre phases distinctes.

Par solubilisation de l'oxygène dans le vanadium, le réseau cubique centré de celui-ci se déforme et devient quadratique (analogie avec la marlonsite).

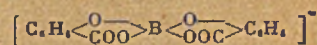
Pour une proportion élevée d'oxygène, on observe une phase VO de structure cubique (ClNa) avec une constante réticulaire égale à 4,10-4,11 et dont le domaine s'étend, aux hautes températures, de VO_{1,1} à VO_{1,2}. Aux basses températures, cette phase VO se décompose en vanadium (solution vanadium-oxygène) et en un oxyde supérieur dont la structure n'a pas été élucidée.

Enfin, à partir de VO_{1,1}, on observe la phase V₂O₃ à structure de corindon.

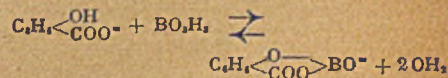
Sur la formation de complexes de l'acide borique avec l'acide salicylique en solution aqueuse; SCHAFER H. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 250, 82-95). — Étude des conditions d'existence de l'ion monosalicylborique:



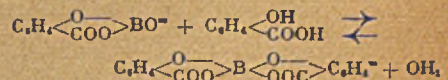
et de l'ion disalicylborique:



En solution aqueuse, on observe les deux équilibres:



et

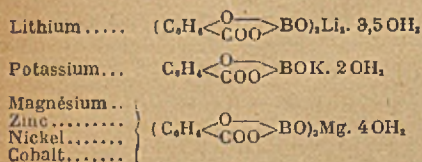


Détermination des constantes de ces équilibres par la mesure du produit de solubilité du salicylate de cadmium dans la solution de monosalicylborate de sodium et par titrages acidimétriques. En faisant varier les rapports acide salicylique-salicylate et acide borique-borate, on a constaté que l'ion disalicylborique ne se forme que dans une zone de pH voisin de 3 assez étroite tandis que l'ion monosalicylborique s'accommode d'un domaine plus large de pH compris entre 3 et 9.

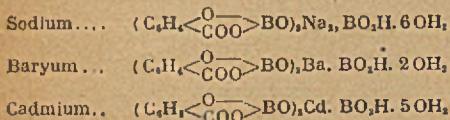
Sels de l'acide monosalicylborique; SCHAFER H. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 250,

96-109). — Étude de la préparation et des propriétés de divers salicyborates.

On a préparé les monosalicyborates de :



ainsi que les disalicytriborates de :



Enfin, quelques précisions sont fournies sur les salicylates de cadmium, d'argent, de plomb, cobalt, nickel, zinc.

Sur les complexes calciques de l'hexamétaphosphate et du tri-polyphosphate de sodium; RUDY H., SCHLOESSER H. et WATZEL R. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 525-531). — L'adoucissement des eaux industrielles peut être réalisé par la formation de complexes calciques solubles avec divers polyphosphates de sodium; dans ces complexes, les ions calciques sont masqués vis-à-vis de leurs réactifs précipitants (oxalates, savons) dans une mesure qui dépend du rapport Ca:P. Les phosphates les plus efficaces sont l'hexamétaphosphate $P_6O_{18}Na_8$ et le tripolyphosphate $P_3O_{10}Na_6$, surtout le premier. $P_6O_{18}Na_8$ est également, vis-à-vis des savons calciques préformés, un meilleur dissolvant que $P_3O_{10}Na_6$, surtout aux températures peu élevées. Un soi-disant tétrapolyphosphate qui correspondrait à $P_4O_{12}Na_8$ doit être un mélange. Son efficacité est intermédiaire entre celle de $P_6O_{18}Na_8$ et de $P_3O_{10}Na_6$. Le pyrophosphate $P_2O_7Na_4$ n'a qu'une faible tendance à la formation de complexes calciques. Les tri- et tétrapolyphosphates de sodium ne forment pas de complexes calciques.

Peut-il se former une apatite carbonatée dans un système aqueux? KLEMENT R., HÜTER F. et KOHRER K. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 334-337). — Par précipitation de solutions de phosphates par des solutions calciques en présence de quantités variables de carbonates, on obtient des précipités constitués, d'après l'analyse et l'examen roentgéographique, par des mélanges d'apatites hydroxylées et de CO_3Ca . Dans ces conditions, une apatite carbonatée $(PO_3)_4CO_3Ca_10$ ne se forme pas.

Sur l'influence des gaz étrangers sur la décomposition du sulfate de calcium en présence de silice; BISCHOFF F. V. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 250, 10-22). — On a chauffé un mélange équimoléculaire de sulfate de calcium anhydre pratiquement pur de la firme T. Schuchardt contenant 0,01 0/0 d'impuretés et de silice, titrant 99,99 0/0 de SiO_2 , à 1050°, 1100° et 1150°, dans l'argon, l'air, l'azote, l'oxygène, l'anhydride sulfureux, la vapeur d'eau. On a constaté que la décomposition atteint plus de 90 0/0 de la molécule de sulfate après 4 heures à 1100° dans un courant de vapeur d'eau ayant une vitesse de quatre litres à l'heure; dans les mêmes conditions, la décomposition n'atteint que 30 0/0 environ dans l'argon et l'azote et augmente lorsque l'air contient une proportion croissante de vapeur d'eau; elle est un peu plus faible dans l'oxygène et très minime dans le gaz sulfureux. Étude

de l'influence de la durée de l'expérience. La décomposition du sulfate de calcium dans l'air ou la vapeur d'eau en l'absence de silice reste inférieure à 1 0/0 à 1100°; elle est de 4,27 0/0 dans la vapeur d'eau à 1200°. Considérations théoriques.

Processus de transformation et de réaction avant et pendant la formation de spinelle de fer et zinc, à partir d'hydroxyde de zinc- β et d'hydroxyde de fer- γ , carbonatés. I. Comportement thermique de l'hydroxyde de zinc- β ; SCHRÖDER W. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 241-254). — On suit les transformations et réactions par la méthode à l'émanation de radiothorium, suivant Hahn, en partant de $(OH)_2Zn-\beta$ légèrement carbonaté afin d'augmenter la quantité de produit radioactif fixable. D'après les courbes de dégagement d'émanation et de perte de poids au cours de l'échauffement, et par examen roentgéographique, on met en lumière les processus suivants: perte de l'eau d'adsorption jusqu'à 100°; décomposition de l'hydroxyde à partir de 95°, maximum à 120°, décomposition du carbonate à partir de 150°, maximum à 255°. L'oxyde OZn fraîchement formé a un pouvoir d'émanation élevé, en relation avec un réseau cristallin très altéré et une structure secondaire lacunaire. Sa recristallisation débute vers 450°, avec une vitesse croissante et progresse au-dessus de 500° en même temps que la température s'élève jusqu'à 1000°. La discontinuité de la variation du pouvoir d'émanation observée avec l'oxyde précalciné à 1100° correspond à la première « période de désactivation » de Hüttig. Entre 500° et 850°, l'irrégularité de réseau de OZn régresse. Le début du changement de place général se manifeste vers 850° par une vive augmentation du pouvoir d'émanation. II. Comportement thermique du mélange d'hydroxyde ferrique γ et d'hydroxyde de zinc β contenant du carbonate et « indicé » (par du radiothorium); Id. (*Ibid.*, 1942, 48, 301-311). — L'addition de $HOOF\epsilon$ γ à $(HO)_2Zn$ β faiblement carbonaté et « indicé » par du radiothorium produit un accroissement marqué du pouvoir d'émanation. Elle n'influe pas sur la déshydratation de $(HO)_2Zn$ ni sur la dissociation de CO_2Zn et les courbes de pouvoir d'émanation présentent les mêmes discontinuités jusque vers 450° qu'avec $(HO)_2Zn$ sans addition de $HOOF\epsilon$ γ , mais le maximum observé à 250° correspond à un pouvoir d'émanation presque double, à cause de la quasi coïncidence des températures de dissociation de $HOOF\epsilon$ γ et de CO_2Zn . La recristallisation de OZn aux températures plus élevées n'est que peu gênée par O_2Fe , présent. La formation du spinelle et la transformation O_2Fe , γ en O_2Fe , α commencent à 700° et sont terminées vers 800°. La cristallisation du spinelle conduit, non à une diminution comme avec le cadmium, mais à une augmentation du pouvoir d'émanation.

Sur la réduction de la vapeur d'eau par l'aluminium en présence de traces de mercure; HACKSPILL L. et ROHMER R. (*C. R.*, 1942, 214, 490-493). — Des lames d'Al soumises pendant une centaine d'heures dans le vide à l'action de la vapeur saturante de Hg fixent une quantité de métal inférieure à 1/10 de mg pour 100 cm² de surface, mais cette quantité est suffisante pour provoquer la formation d'alumine à la température ordinaire et même au-dessous lorsqu'on introduit de la vapeur d'eau dans l'appareil où a lieu l'amalgamation. L'étude précise du phénomène en fonction de la température de la lame d'Al conduit à envisager une action beaucoup plus complexe que celle qui se produit avec Mg, par suite

de l'existence de plusieurs variétés allotropiques de l'alumine anhydre d'une part, et d'autre part d'une certaine passivité conférée au métal par une couche protectrice invisible d'oxyde anhydre.

Sur la préparation extractive des composés des métaux des terres rares et du glucinium à partir de la gadolinite; FISCHER W., HERRBACH P., PLENPE H. et WIRTHS G. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 250, 72-81). — Les auteurs proposent la méthode suivante pour extraire le glucinium et les terres rares de la gadolinite. Le minerai traité est d'origine norvégienne ($Yttria Y_2O_3$: 27 0/0, autres oxydes des terres rares: 18 0/0, glucine: 9 0/0, silice: 25 0/0, oxyde de fer O_2Fe : 15 0/0, O_2Al , + OCa + OMg : petite quantité).

1° La gadolinite est attaquée par ClH concentré; on filtre pour séparer la silice;

2° Le filtrat est additionné d'acide oxalique; on filtre pour séparer les oxalates de terres rares;

3° Dans le nouveau filtrat, l'acide oxalique est détruit; on réduit par SO_2 ; on précipite par $HONH_2$ en atmosphère d'hydrogène et on filtre après addition de $S_2O_3Na_2$; le fer est ainsi éliminé dans le filtrat;

4° Le précipité est solubilisé par CH_3CO_2N ; l'acétate de glucinium basique formé est séparé par distillation;

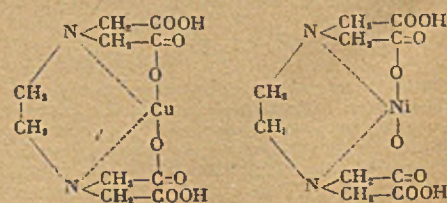
5° Le résidu final est traité en même temps qu'une nouvelle quantité de matière première.

Sur le dégazage de la poudre de fer provenant de diverses préparations; HÜTTIG G. F. et BLUDAU N. N. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 250, 36-41). — Différents échantillons de fer pulvérisé ont été chauffés dans le vide. Les dégagements gazeux maxima ont été observés au voisinage de 200°, 300° et 710°.

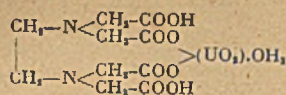
Recherches sur la réductibilité de l'oxyde de fer par l'hydrogène additionné de petites quantités de gaz étrangers; SEDLATSCHEK K. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 250, 23-35). — Étude de l'influence de l'addition de petites quantités de l'ordre de 0,1 à 1 0/0 en volume de chlore, brome, acides chlorhydrique et bromhydrique, gaz sulfureux, ammoniac et bioxyde d'azote sur la réduction de l'oxyde de fer (SO_2 : < 0,09 0/0; Li, Na, K < 0,01 0/0; Mn, Si: traces; Mg, Ba, Cl: néant) par l'hydrogène.

Ces gaz qui, dans les conditions des expériences effectuées, peuvent réagir sur l'oxyde de fer ou sur l'hydrogène augmentent la réductibilité de l'oxyde. L'accroissement de la vitesse de réduction est surtout importante à température élevée (vers 400°-500°); c'est vers cette même température, par contre, que la fixation de l'impureté mise en œuvre (ClH , BrH , Br) est la plus forte.

Composés du cuivre, du nickel et de l'uranyle avec l'acide éthylène diamine tétraacétique; BRINTZINGER H. et HESSE G. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 249, 113-118). — Préparation des deux composés suivants avec le cuivre et le nickel (complexes internes):

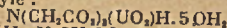


Avec l'acétate d'uranyle et l'acide éthylène-diaminotétracétique, on obtient le sel hydraté ci-après :



Sels et composés complexes de l'acide aminotriacétique; BRINTZINGER H. et Hesse G. (*Z. anorg. Ch.*, 1942, 249, 299-307). — Étude de la préparation et de quelques propriétés des sels complexes suivants :

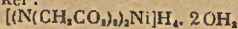
Aminotriacétate d'uranyle :



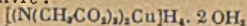
Aminotriacétate de fer III : $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3)_2\text{Fe}_2\text{OH}_2$

Aminotriacétate de fer III : $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3)_2\text{H}_2\text{Fe}_2$

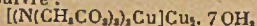
Aminotriacétate de nickel :



Aminotriacétate de cuivre :



Aminotriacétate de cuivre :



Dans le cas de ce dernier composé, les sept molécules d'eau de cristallisation ne sont pas toutes retenues avec la même affinité; par chauffage à 120°, 5 molécules sont éliminées, les deux autres le sont à 150°.

Sur les sulfures d'antimoine rouge

orangé et gris noir; FRICKE R. et DONGES E. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 250, 202-203). — On décrit en détail la préparation du sulfure d'antimoine orange, amorphe aux rayons X et celle du sulfure gris, cristallin. La chaleur de solubilisation dans une solution de sulfure de sodium 3 N/4 à 25°, par molécule gramme est respectivement 18,54 kcal et 26,07 kcal. On en déduit la « chaleur de cristallisation » du sesquisulfure S₂Sb₂: 7,5 + 0,1, kcal/mol.

Sur quelques sels d'indium. II. Iodate d'indium; ENSSLIN F. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 250, 199-201). — Préparation de l'iodate d'indium (IO₃)₃In à partir de l'iodate de potassium et du sulfate d'indium (SO₄)₂In₂·5 OH₂. Sa solubilité à 20° est 0,53 g par litre de solution dans l'eau et 16,89 g par litre de solution aqueuse à 300 g d'acide nitrique par litre. Cette dernière solubilité constitue un maximum dans les solutions aqueuses d'acide nitrique de concentrations croissantes.

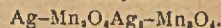
Sur le tétrachlorure de chrome; WARTENBERG H. V. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 250, 122-126). — Remarques sur les indications données par H. A. Doerner (*Bur. of Mines, Techn. Pap.*, 577, Washington D. C. 1937) relativement au tétrachlorure de chrome Cl₄Cr. Considérations sur sa préparation par action du chlore sur le

trichlorure (réaction endothermique) et condensation énergétique du composé formé ainsi que sur ses propriétés.

Obtention du chromate de plomb à partir d'oxyde de plomb; BRČIĆ (B.) (*Koll. Z.*, 1942, 98, 82-89). — Recherche d'un chromate de plomb pouvant remplacer comme pigment l'acétate de Pb. Mise au point des conditions optima d'humidité et de pulvérisation de l'oxyde initial.

Sur l'activation des métaux par addition de substances étrangères. Contribution à l'étude de la chimie de l'argent; SCHENCK R., BATHE A., KEUTH H. et SUSS S. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 249, 88-99). — Plusieurs sesquioxydes, Mn₂O₃, Rh₂O₃, Cr₂O₃, favorisent l'oxydation de l'argent métallique par l'oxygène gazeux à température élevée; ce phénomène est lié à la formation des composés Mn₂O₃Ag, Rh₂O₃Ag, Cr₂O₃Ag.

En présence d'argent le chromite d'argent n'est pas stable et s'oxyde réversiblement en chromate; étude du système Ag-Cr₂O₃-O₂ à 500°. On a également établi l'isotherme d'équilibre à 600° du système :



On a aussi déterminé l'influence du pentoxyde de vanadium sur l'oxydation de l'argent.

GÉOCHIMIE

Sur le dosage des impuretés de l'air et l'importance des méthodes de recherches chimiques pour la météorologie et la climatologie; QUITMANN E. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 80-82). — Résumé des travaux récents sur la question et programme de recherches à poursuivre.

Preuves directes de la contribution des diatomées à la genèse de certains silices; DEFLANDRE G. (*C. R.*, 1942, 214, 443-445). — L'étude du cortex des silices ménilites sahéliens d'Oranie et celle des portions de roches avoisinantes confirme la notion de l'apport de silice fait à la roche par les Diatomées. Ces constatations établissent en effet une série continue entre la fine poudre siliceuse constituée par des débris de Diatomées ou « micropèle » à Diatomées planctoniques formant la gangue de certains échantillons, le cortex de ces silices formé d'une opale « microgranulaire » accompagnée de débris de Diatomées, et la masse même des silices où l'opale précédente se retrouve en zones ou en traces. Les micropèles à Diatomées jouent donc un rôle de première importance dans l'évolution lithogénétique des silices.

Sur la teneur en chlorures de quelques sédiments fluviomarins; FRANCIS-BŒUF C. (*C. R.*, 1941, 213, 657-660). — En étudiant les vases de l'estuaire de la Penzé (Finistère), l'auteur a constaté que la teneur en chlorures de leurs eaux d'imbibition est supérieure à celle de l'eau qui les recouvre. Le phénomène s'expliquerait par une dessiccation du sédiment pendant la marée descendante, qui augmenterait la teneur des

nouvelles eaux d'imbibition à la remontée du flux. Cette teneur élevée en chlorures des eaux d'imbibition explique la présence de certaines espèces animales marines dans les estuaires malgré des conditions physicochimiques de vie en apparence différentes.

Sur la teneur en fer des sédiments fluviomarins; FRANCIS-BŒUF C. (*C. R.*, 1942, 214, 279-282). — Des dosages de fer ont été effectués par la méthode de Marguerite dans la partie active des vases fluviomarines du littoral atlantique : estuaire de la Penzé 2,7 0/0, estuaire de Bou-Regreg 6,9 0/0, côte de Guinée 5,5 0/0. Ces résultats conduiraient à une classification des vases par rapport aux différentes latitudes — zone tempérée, zones tropicale et subtropicale — en rapport avec l'existence de sols climatiques continentaux. L'examen microscopique confirme cette manière de voir. Le fer de cette phase active joue le rôle important de liant et explique l'identité de couleur et de comportement physique des vases étudiées. On n'observe pas d'évolution du fer vers la pyrite, il est plus vraisemblablement lié à la matière organique. D'autre part, l'origine de ce fer actif et évoluant ne peut être recherchée dans les eaux d'imbibition dont la teneur est très faible, même en admettant que des évaporations successives produisent une certaine concentration.

Sur la présence d'or libre dans les roches basiques du Cercle de Kaya (Haute Côte d'Ivoire); BAUD L. (*C. R.*, 1942, 214, 380-382). — La présence d'or libre amalgamable a été reconnue dans presque tous les échantillons de roches

basiques, gabbros basaltiques, schistes amphiboliques, gabbros et ophites, basaltes, provenant d'une prospection récente dans le Cercle de Kaya; quelques paillettes avaient plus d'un demi-millimètre. Les roches basiques les plus riches en or renfermaient souvent de la pyrite non altérée. Dans 25 0/0 des échantillons, le pourcentage était supérieur à 6 g à la tonne. L'examen des autres roches du Cercle de Kaya montre que les roches basiques sont de loin les plus régulièrement et les plus fortement minéralisées en or, le magma basique constituant ainsi la source de l'or dans cette région.

L'uranium dans la partie nord de la coupure de l'Erzgebirge; HOFFMANN J. (*Monatsh.*, 1941, 73, 242-253). Étude de la composition des terrains et des eaux de cette région plus spécialement au point de vue de la teneur en uranium.

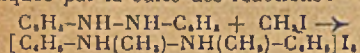
L'uranium dans la partie nord de la coupure de l'Erzgebirge; HOFFMANN J. (*Anzeiger*, 1940, 77, 87-99). — Dosage de l'uranium dans les terrains et les eaux de cette région.

Dosages d'uranium dans les sources du sud-est de l'Erzgebirge jusqu'à la région thermale de Vienne; HOFFMANN J. (*Monatsh.*, 74, 38-52). — Détermination de la teneur en uranium des eaux de 14 sources étudiées par des mesures de fluorescence. Elles varient entre env. 2,10⁻⁶ g/l et env. 10⁻⁴ g/l de U. Étude de l'influence de la température du pH ainsi que de la présence d'azote (nitrique, nitreux ou ammoniacal); on a constaté la présence de manganèse.

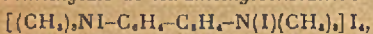
CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

La théorie de la transposition benzidinique; PONGRATZ A. et SCHOLTIS K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 138-145). — La transposition benzidinique est une réaction ionique dans laquelle intervient un H de l'un des groupes NH de l'hydrazoïque; en effet, elle ne se produit plus lorsque les 2 H des 2 NH sont substitués, mais se produit encore si un seul H est substitué. C'est ainsi que le N-monoacétylhydrazobenzène est transposé par ClH en N-monoacétylbenzidine F. 201°-203°, tandis que le diacétylhydrazobenzène n'est pas transformé. La transformation de l'hydrazobenzène en dérivés benzidiniques, par l'action de CH₃I est expliquée par la suite des réactions :



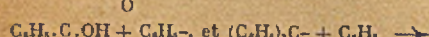
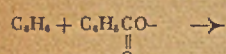
qui donne du diiodhydrate d'hydrazobenzène $[C_6H_5-NH_2-NH_2-C_6H_5]I_2$, et du N,N'-diméthylhydrazobenzène C₆H₅-N(CH₃)₂-N(CH₃)₂-C₆H₅, lesquels avec CH₃I donnent le tétraiodure de diiodométhylate de tétraméthylbenzidine :



F. 270°, ce dernier se forme aussi par action de CH₃I sur le diacétylhydrazobenzène et sur le diiodhydrate de tétraméthylbenzidine. La réaction de CH₃I sur le monoacétylhydrazobenzène fournit le diiodure de l'iodométhylate de la N-acétyl-N,N'-diméthylbenzidine, F. 205°-206°, réduit par le sulfite de Na en iodométhylate de N-acétyl-N,N'-diméthylbenzidine, F. 228°.

Vitesses de réaction et forces intramoléculaires; PALOMAA M. H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 336-339). — L'étude des constantes de vitesse des vitesses d'estérification: $Cl_2(CH_3)_n.CO_2H + CH_3OH \rightleftharpoons H_2O + Cl_2(CH_3)_n.CO_2CH_3$, des acides α-chloropropionique, β-chloropropionique, β-méthoxypropionique, des vitesses d'hydrolyse des esters correspondants ainsi que du β-chlorobutyrate de méthyle et des β-chloro- et β-bromopropionates d'éthyle, montre que: 1° l'influence de Cl est inférieure à celle de OCH₃; 2° l'influence minimum de Cl, aussi bien que de O se produit en position β; 3° l'influence de Br est plus faible que celle de Cl.

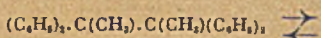
Sur le comportement des radicaux libres dans les réactions chimiques, diacétylperoxydes aromatiques et triphénylméthyle; WIELAND H. et MEYER A. (*Ann.*, 1942, 551, 249-253). — La réaction du peroxyde de benzoyle sur le triphénylméthyle, dans C₆H₆, fournit principalement du benzoate de triphénylméthyle, avec une petite quantité de tétraphénylméthane. Il est montré que le quatrième phényle de ce dernier est apporté par le solvant, le mécanisme étant le suivant :



en effet, lorsqu'on remplace C₆H₅ par un autre solvant aryle on obtient le triphénylarylméthane correspondant, par exemple avec C₆H₅Cl, le p-chlorotétraphénylméthane, F. 194°. La réaction du peroxyde de di-p-toluyle, F. 143°-144° (déc.) sur le triphényl-

méthyle, dans le toluène, donne du p-toluato de triphénylméthyle, F. 187°-189°, et un peu de tétraphénylméthane, F. 163°; dans C₆H₅Cl et dans le benzoate de méthyle il se forme un peu de chlorotétraphénylméthane et de tétraphénylméthane-carbonate de méthyle, F. 135°, acide libre F. 214°, identique avec l'acide obtenu par oxydation du p-méthyl-tétraphénylméthane; avec le p-tritolyl-méthyle, dans le toluène, il se forme du toluato de tritolyle, et du tétra-p-tolyl-méthane, F. 130°. Le peroxyde de dianisyle et le triphénylméthyle, dans C₆H₆, donnent de l'anisate de triphénylméthyle, F. 164°, il ne se forme pas de p-méthoxytriphénylméthane, mais du tétraphénylméthane. Dans la réaction du peroxyde de benzoyle sur le triphénylméthyle, dans le cyclohexane, il se forme, comme produit accessoire, du triphényl-cyclohexylméthane, F. 143°-145°.

Contribution à l'étude du carbone trivalent; ZIEGLER K. (*Ann.*, 1942, 551, 127-149). — L'auteur rappelle les principaux faits expérimentaux connus, concernant les arylalcoyléthers et les radicaux libres correspondants; il discute et complète, sur ce sujet, les vues de HÜCKEL (*Theoretischen Grundlagen der organische Chemie*, 1940, p. 115, 133), à qui un certain nombre de faits paraissent avoir échappé. Il signale en particulier, que les tétraphényldiméthyl- et diéthyléthers ont été isolés par lui (*Ann.*, 1924, 437, 227) à l'état cristallisé, et que ces composés se disproportionnent par l'intermédiaire de leurs radicaux libres qui échan-



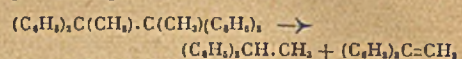
pour les tétraphényl-diméthyl-, diéthyl-, et diisopropyl-éthers, la disproportion se produit respectivement, 10, 100 et 3.500 fois plus lentement que la formation du radical libre. Le remplacement du groupe méthyle par le groupe cyclohexyle affaiblit fortement la liaison centrale; c'est ainsi que le tétraphényldicyclohexyléthane subit dès 30° la décomposition observée à 70° pour le tétraphényldiméthyléthane; le diphenyl-tétraméthyléthane est distillable tandis que le diphenyl-tétracyclohexyléthane se décompose rapidement à 40°.

Contribution à l'étude du carbone trivalent, cinétique et énergétique de quelques dissociations en radicaux; ZIEGLER K., SEIB A., KNÖVENAGEL K., HERTE P. et ANDREAS F. (*Ann.*, 1942, 551, 150-186). — L'absorption de O par l'hexaphényléthane dissocié en solution est une réaction monomoléculaire, indépendante de la pression partielle de O, la vitesse d'absorption dépend de la nature du solvant, sur 28 solvants examinés (p. 153) elle est la plus rapide dans CS₂ et la plus lente dans l'acétonitrile. On a déterminé la cons-

tante de décomposition $K = \alpha \times e^{-\frac{E}{RT}}$ ainsi que l'énergie d'activation E, et le facteur α indépendant de la température, dans le cas de: tétraphényl-diméthyl-, diéthyl-, di-n-propyl-, di-n-amyldiisopropyl-, dicyclohexyl-, dicyclopentyl-, di-tert-butyléthers, et hexaphényléthane (tableau numérique p. 161), ainsi que des diméthyl-,

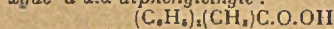
diéthyl-, di-n-propyl-, et di-n-butyl-dixanthyles (tableau numérique p. 164). Le tétraphényldicyclopentyléthane, F. 117°-119° (dans N) et 87°-89° à l'air, a été obtenu à partir du carbinol C₆H₅O, F. 40°, obtenu par condensation de la benzophénone et du bromure de cyclopentyle, éther méthylique, huile, Eb₁₀₀ = 100°-105°.

Contribution à l'étude du carbone trivalent, le mécanisme d'une disproportion; ZIEGLER K., WHITNEY R. B. et HERTE P. (*Ann.*, 1942, 551, 187-205). — On sait que les tétraphényldialcoyléthers se disproportionnent en diaryléthers dissymétriques et diaryléthylènes dissymétriques, par exemple :



Deux mécanismes peuvent être envisagés, la réaction directe: $R-R \rightarrow (R+H)+R-H$, et la réaction par l'intermédiaire du radical libre $R-R \rightleftharpoons 2 R \rightarrow (R+H)+R-H$. La détermination des vitesses de disproportion seule, en l'absence d'oxygène, et de fixation de O, comparées à la vitesse de dissociation en radical, montre que la disproportion se produit par l'intermédiaire du radical libre. La disproportion est plus lente que la formation du radical libre. Les rapports des quantités d'éthane disproportionné et oxydé sont respectivement les suivants: tétraphényldiméthyléthane, 19,3; 142,3; tétraphényldiéthyléthane, 1,12; 113,6; tétraphényldiisopropyléthane, 1; 3500.

Contribution à l'étude du carbone trivalent, hydroperoxydes de radicaux, le pyrogallol comme antioxydant; ZIEGLER K. et HERTE P. (*Ann.*, 1942, 551, 206-212). — La réaction de O sur le tétraphényldiméthyléthane dans C₆H₅Cl additionné de pyrogallol, à 80°, permet d'obtenir l'hydroperoxyde d'α,α-diphényléthyle :



F. 86°, décomposé à 160°, sublimable dans le vide à 70°-75°, hydrolysé par l'eau bouillante en H₂O₂ et diphenyl-1,1-éthanol, réagissant avec C₆H₅MgBr pour donner du diphenyl-1,1-éthanol, du phénol et C₆H₅, et avec (C₆H₅)₂CCL pour former le peroxyde (C₆H₅)₂C(CH₃)₂O.O.C(C₆H₅)₂, F. 126°-127°. On a préparé de manière analogue l'hydroperoxyde d'α,α-diphénylpropyle, F. 66°-67°. Le rôle du pyrogallol n'a pu être exactement déterminé; on pourrait penser qu'il apporte H nécessaire à la formation du peroxyde, mais la quantité de pyrogallol oxydée est bien inférieure à celle théoriquement nécessaire.

Contribution à l'étude du carbone trivalent, les radicaux comme catalyseurs de l'autoxydation; ZIEGLER K. et GANICKE K. (*Ann.*, 1942, 551, 213-221). — Il a déjà été montré (*Ann. chem.*, 1933, 504, 162) que le triphénylméthyle est un catalyseur très actif de l'autoxydation. Cette catalyse est une réaction par chaîne; la longueur de la chaîne dépend de la concentration du triphénylméthyle et de la pureté de l'accepteur. Les auteurs étudient à ce point de vue l'activité des arylalcoyléthers dans l'autoxydation du benzodiméthylfulvène; le tétraphényldiéthyléthane est un catalyseur beaucoup plus actif que le tétra-

phényldiméthyléthane qui est un catalyseur peu actif; le tétraphényldicyclohexyléthane est un peu moins actif que le tétraphényldiéthyléthane; les dialcoyldixanthyles sont moins actifs que le tétraphényldicyclohexyléthane et leur activité croît dans l'ordre diméthyl-, diéthyl-, dibutyldixanthyle. La longueur de la chaîne peut atteindre 50.000 unités, elle est diminuée par les inhibiteurs comme les phénols (tableau numérique p. 220). On pourrait penser que

le phénylmercaptan, en raison de la facilité avec laquelle il cède H, devrait agir comme inhibiteur; il se comporte au contraire comme accélérateur de l'autoxydation.

Contribution à l'étude du carbone trivalent, le tétracyclohexyldiphényléthane; ZIEGLER K. et HERTE P. (Ann., 1942, 551, 222-234). — Le tétracyclohexyldiphényléthane, F. 157°-158°, a été obtenu à partir de l'éther méthylique du phényldicyclo-

hexylcarbinol, F. 75°-76°, par l'intermédiaire du sel de K du phényldicyclohexylméthyle; peroxyde, F. 182°-184°. Il accélère fortement l'autoxydation du cyclohexadiène-1,3 et du styrène; par chauffage de sa solution benzénique, 40 heures à 70°, le pouvoir catalyseur disparaît, le tétracyclohexyldiphényléthane se trouvant disproportionné par l'intermédiaire de son radical méthyle.

COMBINAISONS ORGANO-MÉTALLIQUES

Composés aminés du chlorure de plomb triphénylé; FOSTER L. S., GRUNTFEST I. J. et FLUCK L. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1687-1690). — Étude des composés formés par action de NH₃ liquide sur Cl[Pb(C₆H₅)₃] et mesure de leurs tensions de vapeur à -33,4° C. On a décelé divers composés qu'on désigne par leur tension de vapeur dont un seulement a pu être analysé, mais on n'a pu exprimer par un rapport simple le nombre de molécules de NH₃ par molécule de Cl[Pb(C₆H₅)₃].

Préparation et propriétés de quelques dérivés du plomb-triphénylé; FOSTER L. S., DIX W. M. et GRUNTFEST I. J. (J. Amer. Chem. Soc., 1939, 61, 1685-1687). — Préparations de Pb(C₆H₅)₃ par la méthode de Bilman et Robinson, de Cl[Pb(C₆H₅)₃] en envoyant ClH sec dans une solution de Pb(C₆H₅)₂, de I[Pb(C₆H₅)₃] par action d'une solution d'iode dans CHCl₃ sur Pb(C₆H₅)₂, de Pb(C₆H₅)₃ par réduction de I[Pb(C₆H₅)₃] par Na dissous dans NH₃ liquide, de Pb(C₆H₅)₃Na par réduction en solution dans NH₃ de Cl[Pb(C₆H₅)₃] ou I[Pb(C₆H₅)₃] par Pb, Na, ou Na seulement, de Pb(C₆H₅)₃Na par action de C₆H₅Br sur Pb(C₆H₅)₂Na, de Pb(C₆H₅)₃NH₂ par action d'un sel de NH₄ sur Pb(C₆H₅)₃Na en solution dans NH₃ liquide. On montre que Pb, Na, est un agent réducteur doux en solutions ammoniacales. Lors de la préparation de Pb(C₆H₅)₃NH₂, stable et soluble dans NH₃ liquide, on n'a pu mettre en évidence de triphénylplombane.

Dérivés phénylés du chlorure de triphosphorenitrile; BODE H. et BACH H. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 215-226). — (NPCL)_x réagit avec C₆H₅Li pour donner, après hydrolyse, de l'acide diphenylphosphinique avec un mauvais Rt. Il forme avec Cl₂Al une combinaison P₃N₃Cl₃. 2 Cl₂Al, qui réagit avec C₆H₅ pour donner le diphenyl-tétrachlorophosphorenitrile, P₃N₃Cl₄(C₆H₅)₂, F. 92°-5, dont l'hydrolyse donne de l'acide diphenylphosphinique, et qui se polymérise à 250° en une matière gommeuse. La réaction d'une quantité limitée de C₆H₅MgBr sur (NPCL)_x conduit à l'oxyde de triphénylphosphine, avec une faible quantité d'hexaphényltri-phosphorenitrile, F. 228°; avec un excès de C₆H₅MgBr, on obtient le composé heptaphénylé N₃P₃(C₆H₅)₇H, bromhydrate, F. 185°-187°, perchlorate, F. 181°; l'hydrolyse du dérivé hexaphénylé donne de l'acide diphenylphosphinique. La réaction de NH₄Cl sur C₆H₅PCl₂ fournit (C₆H₅PNCL)_x, trans-

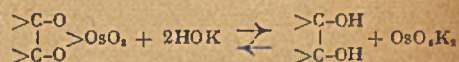
formé par hydrolyse partielle en triphénylchlorodioxyptriphosphorenitrile: (C₆H₅)₃P₃N₃Cl(OH)₂, F. 294°, et par hydrolyse totale en acide phénylphosphonique.

Sur deux réactions de précipitation des composés arsenicaux organiques; PERONNET M. et REMY R. H. (J. Pharm. Chim., 1939, 30, 353-364). — SH, en solution acétonique réagit avec un certain nombre de composés arsenicaux organiques en solution hydroalcoolique à 10/0 d'alcool, en donnant des précipités de sulfures d'arsines dans le cas de la β-chlorovinyl-dichlorarsine, de la phényldichlorarsine et du phénylarsionate de méthyle. Les acides arsénique et arsonique ne donnent aucun précipité. La solution de nitrate mercurique à 10/0 réagit sur ces mêmes composés arsenicaux en solution dans l'alcool absolu, en donnant aussi des précipités, sauf lorsque ces dérivés possèdent plusieurs groupements aliphatiques ou aromatiques liés à As en chaîne ouverte. La sensibilité de ces réactions est suffisante pour permettre la détection de faibles quantités de ces composés et surtout des arsines de guerre.

Contribution à l'étude des dérivés organiques de l'osmium; CRIGEE R., MARCHAND B. et WANNOWIUS H. (Ann., 1942, 550, 99-133). — OsO₄ formé avec divers dérivés organiques non saturés, et autres, des composés d'addition qui offrent de nombreuses possibilités réactionnelles (Ann. Chem., 1936, 522, 75). Il en a été fait les nouvelles applications suivantes: avec CH₂O + HOKn, le tétraméthylsomiante Os(OCH₂)₄(OK)₂, lamelles rhombiques vert olive, transformé par l'acide acétique en triacétylosmiante:

$O = Os(O.CO.CH_3)_4OK + 2 CH_3-CO_2H \rightleftharpoons$ prismes bleu de cobalt; avec CsOH on obtient de même Os(OCH₂)₄(OCs)₂, et $O = Os(O.CO.CH_3)_4OK$; avec la pyridine dans le cyclohexane on obtient: $OsO_4 \cdot 2 C_6H_5N$ et $OsO_4 \cdot C_6H_5N$. Le cyclopentène fixe OsO₄ pour former l'osmiante de cyclopentadiol C₅H₈O₄Os, aiguilles brun vert; des produits d'addition analogues ont été obtenus avec le tétraméthyléthylène, le diméthyl-1,2-cyclohexène, le camphène, le limonène, le Δ-dihydronaphtalène, le cholestérol, l'ergostérol, l'oxyde de métylène, la benzylidène-acétophénone, et l'α-pinène C₁₀H₁₆O₄Os, F. 169°; la formation de ces composés d'addition est grandement accélérée par la présence de

la pyridine, il y a alors en outre, addition de 2 mol. de pyridine, composés d'addition pyridique qui ont été préparés avec, tétraméthyléthylène, cyclopentadiène, cyclohexène, dicyclopentadiène, limonène, camphène, cholestérol, ergostérol, Δ-dihydronaphtalène, stilbène, dibiphényléthylène, tétraphényl-1.1.4.4-butadiène, Δ_{1,4}-cyclohexadiène, cycloheptène, tétraphényléthylène, phénanthrène, tolane, benzylidène-acétophénone, cholesténone, éthylène, propylène, amyène, cyclopentène, indène, Δ-cyclohexénol, anéthol, éther méthylique de l'isoengol, acides crotonique et cinnamique, tiglate d'éthyle. Ces composés d'addition sont hydrolysés par HOK, en diols correspondants, selon la réaction réversible:



la transformation en diol est complète en présence de mannite ou d'un sucre. La quinoléine donne des produits d'addition analogues. L'hydrolyse des produits d'addition pyridique du cyclopentadiène, du cyclohexadiène, du cycloheptène, du phénanthrène et de l'acénaphthène a donné respectivement les *cis*-cyclopentadiol-1,2, cyclohexandiol-1,2, cycloheptandiol-1,2, dihydro-9,10-phénanthrène-diol-9,10, et acénaphthylène-diol; l'ergostérol fournit l'ergostadiène-triol-3,5,6, F. 244°, probablement *cis*, oxydé par le tétracétate de Pb en un cétoaldéhyde, F. 155°-156°. Les diesters osmiques des glycols, colorés, qui peuvent aussi se former par la réaction du tétraméthylsomiante de K, ou mieux du triacétylosmiante de K sur le glycol, peuvent servir pour la caractérisation microcolorée des glycols, l'addition de 0,5 cm³ d'une solution *n*/1000 du sel de K à 10⁻⁴ mol. de glycol donne encore une coloration caractéristique, vert, jaune, brune ou violette selon le cas; d'une manière générale, seuls, les diols-1,2 donnent cette réaction; le propylène glycol-1,3, le butanediol-1,4, le *cis*-cyclohexanediol-1,4, l'hydrate de *cis*-terpine, ne réagissent pas, parmi les diols-1,2, les pinacones réagissent plus lentement; parmi les cyclopentanediols, les isomères *cis* seuls réagissent, avec les isomères *trans* la réaction est négative; les cyclohexanediols présentent en général les mêmes différences, à l'exception du *trans*-cyclohexanediol-1,2 et du *trans*-tétralinediol-1,2, qui réagissent; le *cis*- et le *trans*-cycloheptanediol donnent tous deux la réaction.

COMPOSÉS ACYCLIQUES

Sur les nombres d'octane d'un certain nombre de carbures d'hydrogène purs et de leurs mélanges binaires; SMITENBERG J., HOOG H., MOERBECK B. H. et ZIDJEN M. J. (Brennstoff Ch., 1941, 22, 195-199). — Détermination des nombres d'octane de cinquante carbures d'hydrogène préparés pour la plupart à l'état de pureté (Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1939, 58, 329) et de certains de leurs mélanges binaires.

Contribution à la connaissance des propriétés de l'hexane; BUNTE K., BRUCKNER H. et CHOULAT G. (Brennstoff Ch., 1941, 22, 205-210). — Des essais statiques effectués à 400° sous pression élevée (jusqu'à 220 kg par cm²) en vue d'étudier la possibilité de transformation de l'hexane en dérivés benzéniques, ont montré que parmi les catalyseurs examinés, TiO₂ fournissait les résultats les plus favorables.

Des essais en dynamique sous la pression ordinaire, ont permis d'établir quelle était l'influence de la température, de la surface du catalyseur et du temps de contact.

Il résulte de ces essais, que dans les conditions examinées, la formation de composés aromatiques n'a pas lieu immédiatement par déshydrogénation et cyclisation, mais exige la formation intermédiaire d'éthylène, qui par perte ultérieure d'hydrogène donne nais-

sance au benzène. La décomposition de l'hexane commence vers 450°, augmente considérablement à 685° et est complète à 760°; la formation d'hydrocarbures aromatiques débute à 685° et atteint son maximum à 860°. Jusqu'à cette température il se forme surtout des carbures benzéniques; au delà, la formation de goudrons et de naphthaline entraîne une baisse du rendement en composés benzéniques.

Contribution à l'étude des produits de la réaction simultanée du gaz sulfureux et du chlore sur les hydrocarbures aliphatiques à la lumière ultraviolette, sur la sulfochloruration de l'isobutane et la formation d'isomères par sulfochloruration et chloruration des hydrocarbures gazeux; ASINGER F. et EBENDER F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 344-349). — Tandis que la sulfochloruration du propane et du *n*-butane donne un mélange de 2 monosulfochlorures (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 34, 42), la sulfochloruration de l'isobutane fournit un seul monosulfochlorure (CH₃)₂CH-CH₂-SO₂Cl, Eb.: 87°, *N*-cyclohexylsulfamide correspondante, F. 45°; il se forme en outre un peu d'anhydride butanedisulfonique C₄H₈O₂S₂, F. 188°, transformé par PCl₅ en un chlorure d'acide disulfonique-1,3, disulfonamide, F. 118°; le même disulfochlorure s'obtient par sulfochloruration du monosulfochlorure dans CCl₄.

Isomérisation des oléfines sur l'alumine et la thorie; GOLDWASSER S. et TAYLOR H. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1761-1765). — On montre que 2 préparations différentes de O₂Al₂ sont comparables comme effet pour l'isomérisation des oléfines. On constate que suivant la vitesse de passage d'un alcool sur un catalyseur déshydratant, il y a un changement dans les proportions d'isomères obtenus, changement dû probablement à l'isomérisation des oléfines elles-mêmes. On a déterminé à 400° C les produits d'isomérisation pour les oléfines suivantes: hexène-1, heptène-1, 2-méthylpentène-2, 2-méthylhexène-2, 3-méthylpentène-2 *tert.*, 3-méthylhexène-2, 2-éthylbutène-1, 2-éthylpentène-1 et on a étudié les vitesses comparées d'isomérisation sur O₂Al₂ et O₂Th. On constate qu'un mécanisme de produits intermédiaires à anneau à 3 chaînons est aussi vraisemblable que dans le cas de la déshydratation des alcools. A 400° on peut ranger comme suit les oléfines par ordre de stabilité décroissante: 3-méthylpentène-2 *tert.*, 2-éthylbutène-1, 3-méthylbutène-2, 2-méthylpentène-2, 2-méthylpentène-1, hexène-1 et 3-méthylhexène-2 *tert.*, 2-éthylpentène-1, 3-méthylhexène-2, 2-méthylhexène-2, 2-méthylhexène-1, heptène-1. On voit que l'ordre est le même pour les hydrocarbures à 6 et 7 atomes de C.

Aromatisation des isomères de l'heptane, de l'heptène et de l'hexène sur de l'oxyde chromique; GOLDWASSER S. et TAYLOR H. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1766-1769). — On a étudié la déshydrogénation du cyclohexène et du 1,3-cyclohexadiène sur des surfaces de gels d'oxyde chromique. On montre l'influence du caractère du catalyseur sur l'aromatisation. Pour la transformation d'hydrocarbures aliphatiques en hydrocarbures aromatiques, il faut employer un catalyseur de déshydrogénation. On montre l'influence de la structure de l'oléfine sur la façon dont le catalyseur est emprisonné, sur l'aromatisation et sur les proportions des corps obtenus. On en tire des conclusions concernant l'isomérisation qui sont identiques à celles d'expériences sur d'autres catalyseurs.

Sur la séparation d'hydracide dans

les halogénures d'alcyle de poids moléculaire élevé, sans déplacement de la double liaison; ASINGER F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 660-663). — L'élimination de l'hydracide des halogénures d'alcyle est effectuée par chauffage avec le stéarate ou le palmitate de Ag, dans C₆H₆, à 200°-250°, sans déplacement de la double liaison. Le chloro-7-pentadécane fournit ainsi un mélange de pentadécylènes-7 et 8, le chloro-2-dodécane un mélange de dodécylènes-1 et 2, et le bromure de *n*-dodécyle du dodécylène-1. Dans le cas de Cl sur C primaire, plus difficile à éliminer, il se produit encore un léger déplacement de la double liaison; l'ozonolyse du dodécylène obtenu avec le bromure de *n*-dodécyle donne 94 0/0 d'acide undécylique et 5 0/0 d'acide décylélique.

Sur la scission d'hydracide dans les halogénures d'alcyle de poids moléculaire élevé; ASINGER F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 664-668). — L'élimination de ClH du chloro-2-dodécane, par le stéarate de Ag fournit 1/3 de dodécylène-1 et 2/3 de dodécylène-2, résultat analogue à celui obtenu dans la pyrolyse sans catalyseur du chloro-2-butane qui donne 35 0/0 de butène-1 et 65 0/0 de butène-2. Dans le cas du chloro-7-pentadécane, on obtient un mélange équimoléculaire des deux pentadécylènes attendus, l'ozonolyse de ce mélange donne en effet des proportions équimoléculaires des acides caproïque, cénanthique, caprylique et pélaronique.

Procédé pour la scission oxydante quantitative des ozonides d'oléfines de poids moléculaire élevé; ASINGER F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 656-660). — Les ozonides des oléfines élevées sont scindées quantitativement avec production d'acides, par l'action oxydante de Ag₂O + HONa, plusieurs heures à 90°-95°. On a ainsi oxydé le tridécylène-1 en acide laurique, le dodécylène-1 en acide undécylique, et l'acide oléique en acide pélaronique. La méthode peut aussi servir à la séparation des hydrocarbures saturés et non saturés.

Sur la composition des produits d'halogénéation des hydrocarbures de poids moléculaire élevé; ASINGER F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 668-675). — Cette composition est déterminée par l'ozonolyse des mélanges d'hydrocarbures éthyliques formés en éliminant l'hydracide par l'action du stéarate de Ag, dans C₆H₆, à 200°-250°. La chloruration du dodécane et de l'hexadécane se produit sur CH₂, et sur les groupes CH, dans la proportion de 1 : 3.25. Dans le cas du *n*-dodécane, chacun des C. 2, 3, 4, 5 et 6 prend environ 18.3 0/0 mol de Cl; dans le cas du *n*-hexadécane, chacun des C. 2, 3, 4, 5, 6, 7 et 8, prend environ 13.4 0/0 mol de Cl.

Recherches sur la structure moléculaire du nitrométhane, du nitrite de méthyle et du nitrate de méthyle à l'état de vapeur; ROCOWSKI F. (*Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1942, 75, 244-269). — Les mesures interférométriques, avec rayons cathodiques, effectuées sur ces composés indiquent: pour le nitrométhane, un squelette CNO, avec C-N = 1.47 + 0.02 Å, N-O = 1.22 + 0.02 Å et un angle ONO compris entre 130° et 140°; le produit contient en outre environ 5 0/0 d'un composé isonitré; pour le nitrite de méthyle, C-O = 1.44 + 0.02 Å, O-N = 1.37 + 0.02 Å et N-O' = 1.22 + 0.02 Å, avec deux angles tétraédriques égaux; pour le nitrate de méthyle, N est au sommet d'une pyramide dissymétrique, avec C-O = 1.44 + 0.03 Å, ON = 1.37 ± 0.04 Å, NO' = 1.22 ± 0.04 Å

les angles CON et ONO' sont tétraédriques et l'angle O'NO' = 131° ± 5.

Les spectres d'absorption de quelques composés contenant des groupes sulfo; BÖHME H. et WAGNER J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 606-614). — Les spectres d'absorption du *tris*-méthylsulfone-méthane, du méthylsulfone-1-bis-éthylsulfone-1,1-éthane dans H₂O, l'alcool et dans HONa *n*/10, indiquent une forte acidité de H de NH. Les absorptions de la diméthylsulfonylimide et de la diméthylsulfonylméthylamine sont faibles; elles sont plus prononcées avec les sels de K. Les spectres d'absorption du thiophénol, des acides benzènesulfonique et sulfonique, présentent à côté de la bande 237 mμ, une deuxième bande entre 260 et 270 mμ, on retrouve également le minimum du spectre du benzène; dans le cas de l'acide benzènesulfonique on retrouve les 3 bandes les plus fortes du benzène, ce qui indique que, dans les acides sulfoniques, tous les électrons de S sont liés. La benzènesulfonamide présente, en solution aqueuse et en solution alcaline deux maximum à 263 et 270 mμ; il n'y a pas de maximum en solution acide. La benzènesulfonamide et la benzènesulfonacétamide se comportent de manière analogue à l'acide benzènesulfonique.

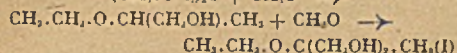
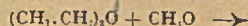
Déshydratation catalytique des alcools aliphatiques de C₂ à C₇; GOLDWASSER S. et TAYLOR H. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1751-1761). — Emploi pour la déshydratation catalytique des alcools élevés de l'appareil utilisé pour la déshydrogénation du cyclooctène (*Ibid.*, 1260) et description d'une colonne spéciale pour la séparation des isomères purs. Étude de la déshydratation catalytique des alcools suivants: hexanol-1, 2-éthylbutanol-1, heptanol-4, 2,4-diméthylpentanol-1, 2,4-diméthylpentanol-3; les catalyseurs employés sont dans tous les cas Al₂O₃ à 398° C et pour l'hexanol-1 et le 2-éthylpentanol-1 également la thorie à 398°. On a également essayé UO₂ et Cr₂O₃. On a étudié les effets de la vitesse de passage sur le catalyseur et de sa nature. On a cherché une corrélation entre la facilité de déshydratation et la structure de l'alcool et on montre que la déshydratation dépend du nombre d'hydrogènes sur le carbone en β par rapport à l'OH alcoolique. On montre qu'on passe par l'intermédiaire d'un anneau à 3 C, que Al₂O₃ tend à rompre les liaisons de cet anneau à 3 C, que Al₂O₃ tend à rompre les liaisons de cet anneau, que l'effet de la thorie est plus réduit et que Cr₂O₃ complique les réactions.

Contribution à l'étude des huiles essentielles sur le d-méthyl-3-pentanol-1 et l'hexène-3-ol-1, dans l'essence de géranium de la Réunion; BOHNSACK H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 502-505). — On a caractérisé, dans l'essence de géranium de la Réunion, à côté de l'alcool isoamylique, du d-méthyl-3-pentanol-1, semicarbazone, F. 278°-290°, et de l'hexène-3-ol-1, et dans les fractions plus élevées, du *n*-hexanol-1, et du méthylhexylcarbinol.

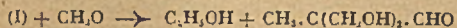
Propylène-glycol (propane-diol-1.2); AUNIS M. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1941, 79, 178-183). — Emploi et toxicité.

Sur la synthèse photochimique des hydrocarbures à longue chaîne, à partir de l'éther et de l'aldéhyde formique; PUMMERER R., HAHN H., JOHNE F. et KEHLEN H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 867-881). — Il a été trouvé que la lumière détermine la réaction de CH₂O avec le groupe CH, de l'oxyde d'éthyle, la benzophénone agit comme sensibilisateur. On a isolé de cette réaction, de la pentaglycérine

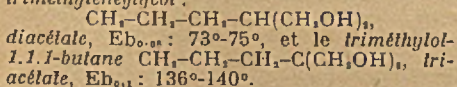
$\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, F. 201°, triacétate, Eb.: 161°-162°, et du β -méthyltriméthylène-glycol $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$, Eb.: 75°-76°, dérivé diacétyle, Eb.: 61°-63°, dérivé bis-m-nitrobenzoylé, F. 116°, dont les formations sont expliquées par le processus suivant :



(I), réduit en β -méthyltriméthylène-glycol + $\text{CH}_2\text{O} \rightarrow$ pentaglycérine, cette dernière pouvant aussi se former par :



réduit en pentaglycérine. Le méthyltriméthylène-glycol est oxydé par NO_2H en acide méthylmalonique. Parmi les produits de la réaction de CH_2O sur l'éther on a aussi isolé des produits réducteurs qui pourraient être la dialdéhyde méthylmalonique et l'oxyacétone. Avec l'oxyde de butyle et CH_2O , on a obtenu de manière analogue, le β -propyltriméthylène-glycol :



Le spectre d'absorption des aldéhydes β, γ non saturés; BÖHME H. et WAGNER J. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 614-617). — Les aldéhydes β, γ non saturés présentent une forte absorption inattendue, dans des régions de plus faible longueur d'onde que celles du groupe CO. Les bandes d'absorption de l'éthyl-2-hexène-2-al-1, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-CHO}$, dans l'alcool et dans l'hexane, sont respectivement à 230 et 317 μ , et à 224 et 326 μ ; les courbes d'absorption de l'éthyl-2-hexène-3-al-1 sont analogues. Les coefficients d'extinction sont élevés, environ le double dans le cas de l'éthyl-2-hexène-2-al-1, et 5 à 10 fois celui des aldéhydes saturés dans le cas de l'éthyl-2-hexène-3-al-1.

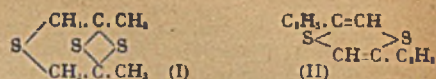
Sur le comportement des γ -dicétones; HUNSDIECKER H. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 447-454). — La (méthyl-2-furfurylidène-méthyl-)-propylcétone, Eb.: 138°5, obtenue par condensation du méthylfurfural avec la méthylpropylcétone, est hydrogénée par l'amalgame de Na en oxo-5-méthyl-2-hexyl-5-furan, Eb.: 89°-90°; ce dernier est réduit par la méthode de Wolff-Kishner en méthyl-2-hexyl-5-furan, Eb.: 96°, lequel, chauffé dans l'acide acétique + SO_3H_2 , fournit l'undécandione-2,5, F. 33°, Eb.: 141°. La furylidène-acétone est transformée par ClH dans l'alcool bouillant en acide oclandione-4,7-oïque-1 ou acide acétonyllevulique, F. 78°, ester butyrique, Eb.: 186°, l'électrolyse de cet acide acétonyllevulique en présence de l'un des acides, propionique, butyrique, valérique, isovalérique, caproïque, caprylique, laurique, méthoxy-5-pentanone, succinate monométhylé, adipate monométhylé et isoamyl-3-butyrique, a donné, à côté de la tétradécandione-2,5, 10,13, F. 104°-105°, respectivement, la nonandione-2,5, Eb.: 113°, la décandione-2,5, Eb.: 132°, l'undécandione-2,5, la méthyl-9-décandione-2,5, Eb.: 130°, la dodécandione-2,5, F. 40°5, Eb.: 148°, la tétradécandione-2,5, F. 51°, Eb.: 158°, l'octadécandione-2,5, F. 71°, Eb.: 170°, la méthoxy-11-undécandione-2,5, F. 23°, Eb.: 167°, la décandione-6,9-oïle-1 de méthyle, Eb.: 195°, la dodécandione-8,11-oïle-1 de méthyle, F. 32°, Eb.: 164°, et l'isoamyl-9-décandione-2,5, Eb.: 139°. L'acide nonandione-4,6-oïque-1, F. 87°, et l'acide valérique conduisent de même à la dodécandione-3,6, F. 41°, Eb.: 150°. On a aussi préparé les esters, isovaléry-

caproyl-, α -nanthyl- et phénacétylacétiques, Eb.: 64°, Eb.: 109°, Eb.: 115°, Eb.: 125°; et les α -caproyl-, α -hepténoyl- et α -isovaléryl- β -méthyl-levulales de méthyle, Eb.: 143°, Eb.: 123°, Eb.: 142°. Il n'a pu être isolé de γ -dicétone des produits de réaction de ZnI_2 avec les chlorures d'acides γ -cétoniques.

La cyclisation en cyclopenténones des γ -dicétones du type $\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-R}$; HUNSDIECKER H. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 455-460). — Les γ -dicétones $\text{CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO-CH}_2\text{-R}$ cyclisées par HONa à 2 0/0 dans l'alcool (bouillant ou en autoclave selon le cas), en méthyl-1-alcoyl-2-cyclopentène-1-one-3; ces dernières ont été préparées avec alcoyl : méthyle, Eb.: 75°, semicarbazone, F. 247° (déc.); propyle, Eb.: 94°5, semicarbazone, F. 212°; butyle, Eb.: 107°; semicarbazone, F. 193°; amyloyle, Eb.: 120°, semicarbazone, F. 178°; isoamyloyle, Eb.: 114°5, semicarbazone, F. 181°5; heptyloyle, Eb.: 144°, semicarbazone, F. 164°; octyloyle, Eb.: 157°, semicarbazone, F. 159°; dodécyloyle, F. 34°, Eb.: 171°, semicarbazone, F. 152°; $(\text{CH}_2)_6\text{-OCH}_2$, Eb.: 145°, semicarbazone, F. 151°; $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{-CH}_2$, Eb.: 132°, semicarbazone, F. 131°; $\text{CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$, F. 108°5-110°5, semicarbazone, F. 215°; $(\text{CH}_2)_6\text{-CO}_2\text{H}$, F. 63°, Eb.: 182°; $(\text{CH}_2)_6\text{-CO}_2\text{CH}_3$, Eb.: 136°; méthyl-5-butyl-2, Eb.: 115°, semicarbazone, F. 232° (déc.); méthyl-4-butyl-2, Eb.: 104°; méthyl-5-isopropyl-2, Eb.: 78°; méthyl-5-isopropyl-2-oate-4 de méthyle, Eb.: 93°; et butyl-2-oate-4 de méthyle, Eb.: 130°.

Synthèse de la jasmone; HUNSDIECKER H. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 460-468). — L'oxo-5-méthyl-2-hexyl-5-furan, précédemment préparé (Ber., p. 447) est réduit par l'isopropylate d'Al en oxy-5-méthyl-2-hexyl-5-furan, Eb.: 102°-109°, déshydraté par PO_5H_3 sur C actif, à 260°-270°, en méthyl-2-hexényl-5-furan, Eb.: 87°, lequel est transformé par SO_2I_2 dans l'acide acétique en undécène- α -dione-2,5, Eb.: 139°-143°, cette dernière, chauffée avec HOK à 2 0/0 fournit la jasmone, Eb.: 122°-125°. Les essais de scission de l'isoamyl-9-décandione-2,5, Eb.: 139° ou de son produit de cyclisation, n'ont donné que des produits résineux; β -isoamyl-3-butyrate d'isoamyle, Eb.: 134°, acide libre, Eb.: 134°-139°. Le bromo-1-hexène-3, Eb.: 100°-102°, a été transformé en nitrile, Eb.: 78°-80°, acide heptène-4-oïque-1, Eb.: 104°-109°, dont le chlorure, Eb.: 66°5, a été condensé avec l'ester acétylacétique en hepténoyllacétate d'éthyle, Eb.: 125°-133°, ester méthylé correspondant, Eb.: 106°5; l'hepténoyllacétate d'éthyle est condensé avec la bromacétone en α -hepténoyllévulate d'éthyle, Eb.: 123°, lequel, chauffé avec HONa à 3 0/0, conduit à la jasmone. La jasmone a encore été préparée, à partir de l'acroléine qui a été successivement transformée en pentène-1-ol-3, Eb.: 35°-38°, bromo-1-pentène-2, Eb.: 33°-38°, acide heptène-1-oïque-1, Eb.: 113°-117°, puis en jasmone comme ci-dessus.

Contribution à l'étude des dimères de thioicétones; BÖHME H., PEIFER H. et SCHNEIDER E. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 900-909). — Le dimère de la thioacétone n'a pu être obtenu selon le mode opératoire de Kretow et Kommissarow (J. allgem. chem., 1935, 5, 388). La réaction de H_2S sur la thioacétone, en présence de Cl_2Zn , fournit la triithioacétone, F. 24°, Eb.: 116°-117°, lentement décomposé à 215° en isopropyl-mercaptan, Eb.: 58°, sulfure d'isopropyle et de dinitrophényle, F. 95°. La réaction de H_2S sur la monochloracétone, en présence de ClH , à basse température, donne le diméthyl-2,6-(endosulfido-2,6)-dithian (I),



F. 50°-51°, Eb.: 116°-118°, chloromercurate $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}_2\text{HgCl}$, déc. à 110°, oxydé par MnO_2K en une trisulfone $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S}_3$, se sublimant à 210°-220°, déc. à 255°, et en une substance $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{S}_3$, F. 227°, Eb.: 110°-120°. La monochloracétone a aussi été transformée par Na_2S en sulfure de diacétone, F. 49°, Eb.: 99°-100°. La réaction de H_2S + ClH sur la chloracétophénone fournit la diphenyl-2,5-dithiane-1,4 (II), F. 118°-119°. Le sulfure de diphenyl, chauffé à 100° avec P_2S_5 , donne le diphenyl-2,6-thiophène, F. 155°-156°.

Sur la synthèse de l'acide formique libre à partir de l'oxyde de carbone et de l'eau; PICHLER H. et BUFFLER H. (Brennstoff Ch., 1942, 23, 73-77). — Étude des conditions de formation de l'acide formique par action de CO sur OH , sous des pressions pouvant atteindre jusqu'à 2.000°k. On a constaté qu'il y avait à chaque température une relation entre la concentration du liquide en acide formique et la pression de l'oxyde de carbone. L'établissement de l'équilibre est accéléré par la présence de certains catalyseurs : tels que l'acide sulfurique et l'acide phosphorique. Détermination des conditions optima de cette synthèse qui dans les limites de température (140°-225°) et de pression (180 à 2.200 k) étudiées, s'opère d'autant plus facilement que la pression est plus élevée et que la température est plus basse.

Une nouvelle réaction de l'acide formique; DAVIS T. L. et GREEN W. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1274-1276). — Br réagit avec l'acide formique pour former une substance qui, en présence d'un excès de Br, réagit avec l'aniline pour donner des dérivés de l'urée, notamment de la diphenylurée et des bromodiphenylurées. La substance intermédiaire qui n'est susceptible d'existence qu'en présence de Br libre, est probablement le dibromodioxyméthane formé par addition de Br au C dioxydivalent, forme tautomère de l'acide formique.

Sur la dégradation des sels d'acides aliphatiques par le brome; HUNSDIECKER H. et HUNSDIECKER Cl. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 291-297). — Le Br réagit sur les sels d'Ag des acides aliphatiques pour donner des dérivés halogénés, avec dégagement de CO_2 ; les rendements sont parfois plus élevés avec les sels de Hg; les sels de K. donnent des rendements moins bons. On a ainsi transformé le caprylate de Hg en bromo-1-heptane, Eb.: 74°, avec un rendement de 75,50/0 de la théorie. Les sels de Ag des esters monométhylés d'acides bibasiques fournissent, par action de Br, les esters d'acides halogénés. On a ainsi préparé : le bromo-5-pentanoate de méthyle, Eb.: 101°, le bromo-7-heptanoate de méthyle, Eb.: 112°, le bromo-8-octanoate..., Eb.: 124°, le bromo-9-nonanoate..., Eb.: 131°, le bromo-10-décanoate..., Eb.: 165°, le bromo-11-undécanoate..., F. 17°, Eb.: 176°, le bromo-12-dodécanoate..., F. 7°, Eb.: 130°, le bromo-13-tridécanoate..., F. 30°, Eb.: 168°, le bromo-14-tétradécanoate..., F. 22°, Eb.: 164°, le bromo-15-pentadécanoate..., F. 40°, Eb.: 186°, le bromo-16-hexadécanoate..., F. 31°, Eb.: 210°, et le bromo-17-heptadécanoate..., F. 48°5, Eb.: 212°. On a isolé les acides libres correspondants qui ont aussi été transformés par I^+Na en acides iodés : Acides bromo-5 et iodo-5-pentanoïques, F. 39° et 56°; bromo-7 et iodo-7-heptanoïques, F. 30° et 48°; bromo-8 et iodo-8-octanoïques, F. 37° et 43°5; bromo-9 et iodo-9-nonanoïques, F. 34° et 36°; bromo-10 et iodo-10-décanoïques, F. 43° et

53°; bromo-11 et iodo-11-undécanoïques, F. 50° et 66°; bromo-12 et iodo-12-dodécanoïques, F. 53° et 62°; bromo-13 et iodo-13-tridécanoïques, F. 58° et 71°; bromo-14 et iodo-14-tétradécanoïques, F. 63° et 71°; bromo-15- et iodo-15-pentadécanoïques, F. 66° et 77°; bromo-16 et iodo-16-hexadécanoïques, F. 71° et 75°; bromo-17 et iodo-17-heptadécanoïques, F. 74° et 82°.

Etude de l'action de l'acide périodique sur l'acide lactique et ses produits de dégradation (aldéhyde acétique, alcool méthylique, aldéhyde formique, acide formique); FLEURY P. et BOISSON R. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 145-162). — A la température du bain-marie bouillant, l'acide périodique oxyde l'acide lactique en donnant du CO₂ et de l'aldéhyde acétique, qui, lui-même, est oxydé avec rupture de la liaison carbonée et formation d'acide formique et d'alcool méthylique; à cette réaction se superposent les réactions propres de ces deux corps, l'alcool méthylique dominant de l'aldéhyde formique, puis de l'acide formique qui se résoud en CO₂ et H₂O. Cette étude met en relief l'action oxydante de l'acide périodique qui se manifeste par la rupture de la liaison carbonée, que les fonctions soient deux fonctions alcools, ou un carboxyle et une fonction alcool ou même simplement une fonction aldéhyde.

Action de l'acide périodique sur l'acide pyruvique, l'acide acétique et l'acide propionique; FLEURY P. et BOISSON R. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 307-316). — L'acide pyruvique s'oxyde complètement sous l'action de l'acide périodique en donnant exclusivement de l'acide acétique et du CO₂. On a établi que la réaction est quantitative. L'oxydation est plus rapide que celle de l'acide lactique, et ce fait, joint à la lenteur relative de l'oxydation de l'acétaldéhyde, montre que l'acide pyruvique n'est pas un produit intermédiaire de l'oxydation de l'acide lactique par l'acide périodique. Les chaînes carbonées de l'acide acétique et de l'acide propionique résistent énergiquement à l'action oxydante de l'acide périodique.

Étude de quelques dérivés des acides α -cétoniques en série aliphatique; GODFRIN A. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 321-326). — De même que la semicarbazone de l'acide pyruvique, les semicarbazones des acides α -cétoniques ne se déshydratent pas sous l'action des alcalis dilués pour donner les dioxotriazines attendues. Ces dernières ne peuvent être obtenues que par l'intermédiaire des sulfoxytriazines. On a préparé et étudié au cours de ce travail les corps suivants: thiosemicarbazones du méthylpyruvate d'éthyle, F. 105°; de l'éthylpyruvate d'éthyle, F. 99°; de l'acide propylpyruvique, F. 118° et de l'acide isopropylpyruvique, F. 150°; éthylsulfoxytriazine, F. 165°; butylsulfoxytriazine, F. 143°; isobutylsulfoxytriazine, F. 182°; propylsulfoxytriazine, F. 149°; éthylidioxotriazine, F. 152°; butylidioxotriazine, F. 135° et isobutylidioxotriazine, F. 185°.

L'addition de l'oxygène aux esters méthyliques; TREIBS W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 203-210). — Le linoléate de méthyle fixe 4 O, avec séparation de 1 mol. H₂O: C₁₈H₃₄O₂ + 4 O = C₁₈H₃₀O₄ + H₂O. Le linoléate de méthyle fixe 10 O, avec séparation de 1 ou 2 mol. H₂O. L'ester méthylique de l'acide hexaénoïque de l'huile de foie de morue fixe 7 O, avec séparation de 1 mol. H₂O. L'éléostéarate de méthyle absorbe rapidement 2 O, puis lentement un 3^e O, sans séparation d'eau.

Analyse viscosimétrique de l'addition

d'oxygène à un ester méthylique; TREIBS W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 331-335). — La viscosité des esters méthyliques d'acides gras non saturés augmente avec le nombre de double liaisons conjuguées; on trouve en effet, par rapport à H₂O = 1: esters, linoléique, 5, linoléique, 6,9, oléique, 10,2, ricinénique, 13,5, isoéléostéarique, 15,8, α -éléostéarique, 20,3, hexaénoïque de l'huile de foie de morue, 6,3; glycérides, dilinolène-linoléique, 105, et triéléostéarique, 367. On a suivi la fixation de O par ces esters méthyliques par la mesure des variations de viscosité; on trouve ainsi que l'éléostéarate de méthyle donne de suite un polymère de monoperoxyde, et que les linoléate et hexaénoate de méthyle forment d'abord un monoperoxyde monomère, qui, par oxydation plus avancée et séparation de H₂O donnent des produits polymérisés.

Sur la préparation des esters à partir des alcools et des chlorures d'acides en présence des métaux; SPASSOW A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 780-784). — Il a déjà été montré (*Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1937, 70, 1926) que Mg améliore le rendement en ester dans la réaction des chlorures d'acides sur les alcools, particulièrement dans le cas des alcools tertiaires. L'auteur étudie maintenant l'influence de Na, Ca, Al et Zn. Dans tous les cas, Na diminue le rendement, depuis 5 0/0 pour l'acétate d'amyle tertiaire, à 39 0/0 pour l'acétate de butyle tertiaire. Zn améliore le rendement dans le cas des alcools secondaires, de 5 à 17,5 0/0; il diminue le rendement dans le cas des alcools tertiaires, 34 au lieu de 91,5 0/0 avec Mg pour l'alcool butylique tertiaire, avec l'alcool amylique tertiaire il se forme uniquement du chlorure d'amyle tertiaire. Ca améliore le plus souvent les rendements, mais moins que Mg, de — 4 0/0 (butyrate de butyle tertiaire) à + 48 0/0 (phénylacétate de butyle tertiaire). Al est à peu près sans influence sur le cours de la réaction; cependant, dans la plupart des cas les rendements sont un peu diminués, en présence de Al, la presque totalité de ClH formé dans la réaction du chlorure d'acide sur l'alcool se dégage, tandis que les autres métaux sont attaqués par une partie de ClH avec dégagement de H.

Sur l'analyse réfractométrique de l'addition d'oxygène aux esters méthyliques d'acides gras non saturés; TREIBS W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 925-933). — Les courbes des densités et des indices de réfraction relativement à la proportion d'oxygène absorbée par les esters méthyliques des acides linoléique, linoléique, α -éléostéarique, et hexaénoïque de l'huile de foie de morue, permettent de suivre la proportion d'oxygène fixé. Dans le cas de l'ester linoléique les deux courbes ascendantes, sont sensiblement parallèles jusqu'à absorption de 3 atomes O; pour l'ester linoléique elles restent ascendantes et se coupent entre 2 et 3 O; pour l'ester α -éléostéarique, la courbe des densités est ascendante, la courbe des indices est descendante, et ces 2 courbes se coupent au voisinage de 2 O; pour l'ester hexaénoïque, les deux courbes ascendantes, se coupent au voisinage de 3 O.

Condensations des esters γ -bromocrotoniques au moyen du zinc; ZIEGLER K., SCHUMANN W. et WINKELMANN E. (*Ann.*, 1942, 551, 120-126). — La condensation du β -bromocrotonate de méthyle avec l'aldéhyde benzolique, par Zn, fournit, avec un rendement de 70 0/0, l'oxyster:

C₆H₅-CHOH-CH₂-CH = CH - CO₂CH₃, Eb₁₀: 175°-179°, hydrogéné et déshydraté par SO₂KH en:

C₆H₅-CH = CH-CH₂-CH₂-CO₂CH₃, F. 75°, Eb₁₀: 158°-162°, lequel, hydrogéné et saponifié, conduit à l'acide δ -phénylvalérique, avec l'aldéhyde cinnamique on obtient de même l'oxyster C₆H₅-CH = CH-CHOH-CH₂-CH = CH-CO₂CH₃, F. 112°. Le γ -bromo- β -méthylcrotonate de méthyle et l'aldéhyde benzolique, donnent un oxyster, huile, Eb₁₀: 192°-203°, acide libre F. 154°, hydrogéné en C₆H₅-CHOH-CH₂-CH(CH₃)-CH₂-CO₂CH₃, F. 65°; l'oxyster non saturé est transformé par PBr₃ en bromure correspondant, huile, lequel, chauffé avec la collidine à 110°, donne, après saponification, l'acide phényl-5-méthyl-3-pentadiène-2,4-oïque:

C₆H₅-CH = CH-C(CH₃)₂ = CH-CO₂H F. 157°, ester méthylique, Eb₁₀: 173°-181°; avec l'aldéhyde cinnamique on a obtenu l'acide triénique:

C₆H₅-CH = CH-CH = C(CH₃) = CH-CO₂H, F. 192°, Eb₁₀: 142°-153°.

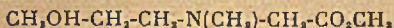
Sur l'autoxydation et le pouvoir de formation de films élastiques des triglycérides naturels; TREIBS W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 632-644). — L'étude de l'autoxydation des huiles de pavot, de soja et de lin, ainsi que des linoléate et linoléate de méthyle, du glycéride dilinoléique, et du glycéride dilinolène-linoléique, montre que dans le cas des huiles de pavot et de soja, la dessiccation est déterminée par deux chaînes acides actives vis-à-vis de l'oxygène, et dans le cas de l'huile de lin par 2 à 3 de ces chaînes actives. Le film formé par dessiccation est d'autant plus épais que la non-saturation est plus prononcée.

Contribution à l'étude de l'hydrolyse de quelques thioalactones et de la lactonisation de quelques thioacides; SCHJANBERG E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 468-482). — Étude des vitesses de lactonisation des acides γ -thiobutyrique, thioparacétique, thioitalmique, γ -thiovalérique, γ -thioacétylique, δ -thiovalérique, ainsi que de l'hydrolyse, acide et alcaline, des thioalactones correspondantes. La variation de la température modifie la vitesse d'hydrolyse ainsi que l'état d'équilibre. L'acide δ -thiovalérique est stable et ne se lactonise pas, ni en solution aqueuse ni en solution acide, tandis que la δ -thiovalérolactone est complètement hydrolysée dans les mêmes conditions. Dans le cas des γ -thioalactones la somme des constantes d'hydrolyse et de lactonisation $k_a + k_l$, est, en gros, proportionnelle à la concentration du catalyseur acide. Une substitution alcoylée sur le C lié ou S augmente $k_a + k_l$; un CO₂H en β par rapport à S diminue les constantes de vitesse d'environ moitié. L'hydrolyse acide des δ -thioalactones est beaucoup plus rapide que celle des γ -thioalactones. Dans la plupart des cas, en solution aqueuse, il y a autocatalyse.

Sur la synthèse d'aminopropanols; HROMATKA O. (*Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1942, 75, 131-138). — L'alcool allylique a été condensé, par Na, avec la pipéridine, la morpholine, la diéthylamine, le méthylamino-2-butane, le méthyl-2-méthylamino-4-pentane, et la monoéthylaniline, respectivement en: N-(γ -oxypropyl)-pipéridine, Eb₁₀: 223°, s'obtenant également par réduction catalytique du β -pipéridinopropionate d'éthyle, Eb₁₀: 150°, chlorhydrate, F. 151°, picrate, F. 69°, iodométhylate, F. 133°-134°, chlorhydrates des esters benzoïque et p-nitrobenzoïque, F. 190°-191° et 211° (γ -oxypropyl)-4-morpholine, Eb₁₀: 143°-145°, picrate, F. 136°-137°, chloroaurate, F. 125°-127°, chlorhydrates des esters benzoïque et p-nitrobenzoïque, F. 190° et 238°; diéthylamino-3-propanol, Eb₁₀: 122°; (méthylsec-butylamino)-3-propanol, Eb₁₀: 108°-110°, également préparé par réduction cataly-

lique du β -(méthyl-sec-butylamino)-propionate d'éthyle, $E_{b,101}$: 102°-105°, picrate de l'ester benzoïque, F. 96°-98°, chlorhydrate de l'ester-*p*-nitrobenzoïque, F. 152°-154°; (méthyl- β -isohexylamino)- β -propanol, $E_{b,102}$: 115°-120°, chlorhydrate de l'ester-*p*-nitrobenzoïque, F. 127°-128°, et méthyl- γ -oxypropyl-aniline, $E_{b,103}$: 180°-185°.

Synthèse d'aminopropanols; KOMATKA O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 379-383). — La condensation du sel de Na de la sarcosine avec l'allylate de Na, dans l'alcool allylique, fournit, après estérification par CH_3O , l'ester méthylique de la *N*- γ -oxypropylsarcosine:



$E_{b,1}$: 133°-138°, benzoate, F. 151°-153°. La condensation de l'alcool allylique avec l'aniline donne la *N*- γ -oxypropylaniline, $E_{b,2}$: 140°, picrate, F. 113°-114°, et avec la β -phényléthylamine, la γ -oxypropyl- β -

phényléthylamine, $E_{b,3}$: 127°-135°, picrate, F. 138°, et la bis- γ -oxypropyl- β -phényléthylamine, $E_{b,4}$: 187°-190°. On a aussi condensé l'éthylvinylcarbinol avec la diéthylamine en diéthylamino-1-pentanol-3, styphnate, F. 103°, et avec la pipéridine en pipéridino-1-pentanol-3, $E_{b,5}$: 115°, styphnate, F. 98°-99°, chlorhydrate du *p*-nitrobenzoate, F. 174°. Le géraniol et la pipéridine ont donné le diméthyl-2,6-pipéridino- β -octène-2-ol-8, picrate, F. 116°.

Chromatographie des acides aminodicarboniques sur alumine; TURBA F. et RICHTER M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 340-344). — La chromatographie sur alumine activée (par ClH à 1 0/0) permet de séparer quantitativement les acides aminodicarboniques, qui sont retenus, des acides aminocarboniques qui passent dans le filtrat. Dans un milieu de pH = 3,3, avec acide acétique *n*-acétate, on peut séparer

quantitativement l'acide asparagique, qui est retenu, de l'acide glutamique.

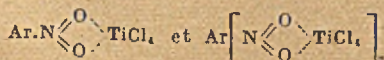
Imides bis-alcoylsulfoniques; HELFERICH B. et FLECHSIG H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 532-536). — Les imides bis-alcoylsulfoniques ont été préparées par les deux réactions: $NH_2Cl + 2 R'SO_2Cl + 4 HONa = (RSO_2)_2NNA + 3 ClNa + 4 H_2O$ et $R'SO_2NH_2 + R''SO_2Cl + 2 HONa = R'SO_2(R''SO_2)NNA + ClNa + 2 H_2O$. On a ainsi préparé, la dimésylymide $(CH_3SO_2)_2NH$, $E_{b,1}$: 170°, et divers de ses sels; l'imide bis-éthanesulfonique, F. 78°-79°, se sublimant à 56° sous 2 mm., acide fort titrable au méthylorange, sel de Na, F. 157°-158°; bis-*n*-butanesulfonique, F. 84°-85°; bis-*n*-hexanesulfonique, F. 88°-89°; bis-*n*-octanesulfonique, F. 98°; méthane-sulfonique, éthanesulfonique $(CH_3SO_2)(C_2H_5SO_2)NH$, F. 103°-104°, sel de Na $C_2H_5O_2NS_2Na + H_2O$, F. 163°; et cyclohexanesulfonique-méthanesulfonique, F. 94°-95°.

COMPOSÉS AROMATIQUES

La décomposition thermique du p -cymène; BRENECK H. et MULLER H. F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 554-560). — La décomposition du *p*-cymène, à 650°, en présence de Fe, Cu, Al, fournit respectivement 36,5, 38 et 24 0/0 de *p*-méthylstyrolène; en présence de Ni le cymène est totalement décomposé avec séparation de C. Le rendement en méthylstyrolène atteint 50 0/0 en présence de C absorbant ou de coke, et 54 0/0 en présence de coke et de vapeur d'eau. La décomposition de l'isopropylbenzène donne, dans les mêmes conditions 51,5 0/0 de styrolène; l'isothymol donne du toluène, du *m*-cymène et un peu de *m*-crésol.

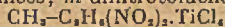
Sur les phényldodécènes et phényldodécènes isomères; SCHMIDT A. W. et GROSSER A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 829-833). — On a préparé, par les réactions classiques: le phényl-2-dodécène, $E_{b,1}$: 125°, à partir de l'acétophénone et du chlorure de décyle-Mg; le phényl-3-dodécène, $E_{b,2}$: 145°-146°, à partir de la propiophénone et du bromure de nonyle-Mg; le phényl-4-dodécène, $E_{b,3}$: 118°-120°, à partir de la butyrophénone et du chlorure d'octyle-Mg; le phényl-6-dodécène, $E_{b,4}$: 131°-132°, à partir de la valérophénone et du bromure d'heptyle-Mg; et le phényl-6-dodécène, $E_{b,5}$: 127°, à partir de la caprophénone et du chlorure d'hexyle-Mg. Ces dodécènes ont été hydrogénés en phényl-2-, 3-, 4-, 5- et 6-dodécanes, $E_{b,6}$: 143°, $E_{b,7}$: 127°, $E_{b,8}$: 140°-142°, $E_{b,9}$: 113°, $E_{b,10}$: 108°. La viscosité augmente avec la longueur de la chaîne, et est en général plus élevée pour les dodécènes que pour les dodécènes; l'accroissement de viscosité devient moins important ou même nul quand la température s'élève jusqu'à 80°.

Systèmes binaires formés de tétrachlorure de titane et de composés nitrés; PUSCHIN N. A., NIKOLIE Lj., RADOJEIN A. et VOROPOVA T. (*Ann.*, 1942, 551, 259-271). — Cl_4Ti forme avec les dérivés mono- et dinitrés aromatiques des composés d'addition:



dans lesquels l'indice de coordination de Ti est 6; le trinitrotoluène ne forme pas de combinaison, le trinitrophénol réagit avec Cl_4Ti , mais probablement par son OH. Ces composés forment des cristaux jaunes décomposés par la chaleur en devenant verts, puis bruns; ils sont décomposés violemment par l'eau. On a déterminé les diagrammes

thermiques de ces systèmes binaires, lesquels indiquent des combinaisons équimoléculaires avec: nitrobenzène, F. 75°; *m*-chloronitrobenzène, F. 61°-5, formant un eutectique F. 40° avec le *m*-chloronitrobenzène (92 mol. 0/0 de ce dernier; *p*-chloronitrobenzène, F. 54°-5 eutectique F. 50°, pour 60 mol. 0/0 de *p*-chloronitrobenzène; *m*-bromonitrobenzène, F. 72°, eutectique F. 53°, pour 95 mol. 0/0 de bromonitrobenzène; *o*- et *m*-nitrotoluènes, F. 62°-5 et 75°, *p*-nitrotoluène, F. 72°-3, eutectique F. 45° pour 80 mol. 0/0 de *p*-nitrotoluène; nitroxyène-1,3,4, F. 64°; *m*-dinitrobenzène, $C_6H_4(NO_2)_2$, $TiCl_4$, F. 60°-61°, 2 $TiCl_4$, F. 64°; les nombreuses combinaisons indiquées par Hertel et Demmer (*Ann.*, 1932, 499, 134) n'ont pu être confirmées; *m*-dinitrotoluène:



F. 43° et 2 $TiCl_4$, F. 46°. Dans le cas du trinitrotoluène, entre 95 0/0 et 36 0/0 en poids de $TiCl_4$, à 68°-2, il y a équilibre entre deux phases liquides dont il peut cristalliser du trinitrotoluène; au-dessus de 93°-5 les deux phases liquides se mélangent.

Condensation des composés nitroso-arylés avec le dinitrotoluène; TANASESCU I. et NANU I. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 650-655). — La condensation de l'oxynitrosotoluène avec le dinitro-2,4-toluène fournit, en présence de pipéridine, la dinitrobenzylidène-*o*-toluidine $(NO_2)_2C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH_3$, F. 153°, et en présence de CO_2Na , ou de PO_4Na_2H , le dinitrobenzo-*o*-toluidide $(NO_2)_2C_6H_4-CO-NH-C_6H_4-CH_3$, F. 227°. La réaction du chlorure de dinitrobenzyle sur l'oxynitrosotoluène, en présence de HOK, donne le dinitrophényl-*N*-*o*-tolyluiron $(NO_2)_2C_6H_4-CH=N(O)-C_6H_4-CH_3$, F. 99°-5, lequel, par l'action d'un excès d'alcali ou du chlorure d'acétyle, se transforme dans le toluidide F. 227°; ce nitron est acétylé par l'anhydride acétique en un dérivé *N*-acétylé:

$(NO_2)_2C_6H_4-CO-N(CO-CH_3)(C_6H_4CH_3)$, F. 218°. On a préparé de même, avec le *m*-nitrosotoluène, le dinitrophényl-*N*-*m*-tolyl-nitron, F. 161°, le dinitrobenzo-*m*-toluidide, F. 178°, et le dinitrobenzo-*N*-acétyl-*m*-toluidide, F. 158°-5.

Note sur la soi-disant benzène-sulfonyl-guanidine et les composés analogues; KARRER P. et EPPRECHT A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 310-311). — Par le chlorure d'acide en solution aqueuse, il se fait en réalité le sel de guanidine peu soluble qu'on obtient simplement en mélangeant les solutions aqueuses d'acide et de base

(ou de son carbonate). L'ac. *p*-nitrobenzène sulfonique donne le sel F. 250°-252° et l'ac. *p*-amino-... F. 216° (par réduction $Pt-H_2$).

(Allemand.)

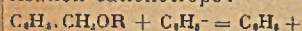
Le blocage des hydroxyles phénoliques par estérification au moyen de l'acide méthanesulfonique; HELFERICH B. et PALAMBROU P. (*Ann.*, 1942, 551, 235-241). — La transformation des phénols en esters méthanesulfoniques $Ar.O.SO_2CH_3$, par l'action du chlorure de l'acide méthanesulfonique (chlorure de méssyle) en présence de pyridine, fournit des composés stables aux acides, mais sensibles aux alcalis. On a préparé les esters monomésyliques de phénol, F. 59°-61°, β -naphthol, F. 105°, hydroquinone, F. 76°, et phloroglucine, F. 130°-5; dimésyliques de: pyrocatechine, F. 104°-105°, résorcine, F. 87°, hydroquinone, F. 167°, phloroglucine, F. 118°, alizarine, F. 210°; et trimésyliques de: phloroglucine, F. 149°-5, pyrogallol, F. 159°, oxyhydroquinone, F. 115°.

Sur la formation des oxychalcones et des oxyflavones; REICHEL L., BURKART W. et MULLER K. (*Ann.*, 1942, 550, 146-151). — La formation de butéine (tétraoxy-3,4,4'-oxychalcone) par condensation de la résacétophénone avec l'aldéhyde protocatéchiq, indiquée par Göschke et Tambor (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1911, 44, 3502), et niée par Shinoda, Sato et Kawagoye (*J. pharm. Soc. Jap.*, 1929, 49, 123), a été confirmée, dérivé acétylé, F. 128°; cette condensation a lieu en présence de HOK alcoolique à 50 0/0, à 60°, ou bien en présence de HONa + borax, pH: 10,9 à 37°. On a condensé de même, l'aldéhyde protocatéchiq avec la trioxy-2,4,6-acétophénone, en eriodictyol ou tétraoxy-5,7,3',4'-flavanone, F. 267°, dérivé acétylé, F. 137°; l'aldéhyde vétratrique avec l'oxyacétophénone et avec l'éther diméthylque de la phloracétophénone, respectivement en diméthoxy-3',4'-flavanone, F. 125°, et en oxy-2'-tétraméthoxy-3,4,4',6'-chalcone, F. 151°; le pipéronal avec l'oxyacétophénone en oxy-2'-méthylénedioxy-3,4'-chalcone, F. 138°, et méthylénedioxy-3',4'-flavanone, F. 129°; et l'aldéhyde benzoïque avec l'éther diméthylque de la phloracétophénone en diméthoxy-5,7-flavanone, F. 145°.

Sur les acides galloylallagiques; REICHEL L. et SCHWAB A. (*Ann.*, 1942, 550, 152-159). — Le sel de Na de l'acide ellagique a été transformé, par le chlorure de tricarbo-méthoxygalloyle en acide tétra(tricarbo-méthoxygalloyl)-ellagique, F. 182°-183°, hydrolysé par NH_3 , en acide tétragalloylallagique

$C_{10}H_{10}O_{11}$, déc. à 300°-320°. L'acide tétracarbéthoxycellagique, F. 247°, traité par une quantité limitée de soude *n*, dans le dioxane bouillant, donne l'acide dicarbéthoxycellagique, $C_{10}H_{10}O_{11}$, déc. à 350°-380°, sel disodique, aiguilles jaune verdâtre, transformé en acide dicarbéthoxy-bis-(tricarboéthoxy-galloyl)-ellagique, F. 106°-110°, lequel est hydrolysé par NH_3 , en acide digalloylcellagique, $C_{10}H_{10}O_{11}$, déc. à 300°-310°.

Sur l'isomérisation cationotrope de certains éthers benzyliques par action du phényl-lithium; WITTIG G. et LÖHMANN L. (*Ann.*, 1942, 550, 260-268). — La réaction de C_6H_5Li sur l'oxyde de méthyle et de benzyle conduit au méthylphénylcarbinol; l'oxyde de benzyle est transformé par C_6H_5Li en phénylbenzylcarbinol, F. 67°-68°. Ces réactions s'expliquent par isomérisation cationotrope:



(-)

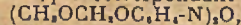


Elles dépendent de la charge de l'atome central, car dans le cas de l'oxyde de benzyle et d'éthyle, l'action de C_6H_5Li conduit à une scission avec formation d'alcool benzylique.

La scission des éthers phénoliques par les sels de pyridine; PREY V. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 537-546). — Beaucoup de sels de pyridine sont susceptibles de scinder les éthers phénoliques en phénol libre, à chaud, notamment, le chlorhydrate, le sulfate, le phosphate de pyridine, avec des R'' , variables selon la nature du phénol; c'est ainsi que l'anisol et le galacol, chauffés avec le sulfate de pyridine, donnent respectivement, dans les mêmes conditions, 56 0/0 de pyrocatechine et 52 0/0 de phénol. PO_4H_3 seul, à 100 0/0, peut aussi scinder les éthers phénoliques; le nitrate de pyridine n'est pas à recommander, car il y a en même temps nitration. Le trichloracétate et l'oxalate de pyridine ne scindent pas les éthers phénoliques. Les combinaisons des chlorures d'acides avec la pyridine transforment les éthers phénoliques en esters phénoliques. La combinaison de Br_2Al avec la pyridine est plus active pour la scission des éthers phénoliques que Br_2Al seul. La combinaison de Cl_2Zn avec la pyridine scinde le vétratol dans la proportion de 50 0/0 et attaque peu l'anisol. La combinaison de PCl_5 avec la pyridine scinde l'anisol et l'anisol, mais avec formation de produits chlorés. L'oxyde de phényle n'est scindé par aucun de ces réactifs.

Sur la réduction cathodique des éthers nitrophénoliques; BRAND K. et SCHREBER W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 156-165). — La réduction cathodique de l'o-nitrophénate de méthoxyméthyle:

$NO_2-C_6H_4-OCH_2OCH_3$, F. 30°-5, E_b_{11} : 154°, avec cathode de Hg, fournit l'azoxyque correspondant:



non isolé, hydrolysé par ClH en dioxy-2,2'-azoxybenzène, F. 153°, éther diméthylque, F. 81° et l'hydrazine ($CH_3OCH_2O-C_6H_4-NH_2$), non isolée, oxydée par l'air dans l'azolque ($CH_3OCH_2O-C_6H_4-N$), F. 103°-5; cet azolque est obtenu avec un R'' de 40 à 60 0/0 de la théorie lorsque la réduction est effectuée avec cathode de Ni; il a été hydrolysé en dioxy-2,2'-azobenzène, F. 174°, éther monométhylque, F. 122°, éther diméthylque, F. 154°-5. On a réduit de même le p-nitrophénate de méthoxyméthyle, F. 21°-2, E_b_{11} : 166°, en diméthoxyméthoxy-4,4'-azobenzène, F. 82°-83°, hydrolysé en dioxy-4,4'-azobenzène, F. 211°, cristallisé avec 1 mol. H_2O , éther diméthylque, F. 163°.

La scission des éthers phénoliques par le chlorhydrate de pyridine; PREY V. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 350-356). — Les éthers phénoliques sont scindés avec régénération du phénol, par chauffage avec le chlorhydrate de pyridine vers 200°-220°; on peut aussi chauffer l'éther phénolique, additionné de 20 0/0 de chlorhydrate de pyridine, dans un courant de ClH ; l'anisol est décanté plus lentement que le galacol; à côté du phénol, il se forme CH_2Cl et du chlorométhylate de pyridine.

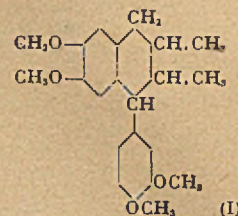
La scission des éthers phénoliques par le chlorhydrate de pyridine, le dosage du méthoxyle; PREY V. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 445-446). — On chauffe 3 à 4 heures, à 220°, l'éther méthylique de phénol, avec un excès de chlorhydrate de pyridine, qui sépare CH_3 à l'état de CH_2Cl , puis on dose alcalimétriquement le chlorhydrate de pyridine restant. Les résultats sont exacts à 0,2 ou 3,9 0/0 près selon le cas.

Sur la dimérisation de l'éther méthylique de l'isoeugénol; MÜLLER A., RALTSCHUEX M. et PAPP M. (*Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1942, 75, 692-703). — La condensation du vétratol avec l'aldéhyde propionique, par SO_2H_2 à 75 0/0, à froid, fournit le tétraméthoxy-3'.4'.3'.4'- α -diphénylpropane, F. 76°-77°, et par SO_2H_2 à 90 0/0 ou par $Cl_2Zn + ClH$, donne le tétraméthoxy-2.3.6.7-diéthyl-9.10-anthracène, F. 239°-240°, oxydés par CrO_3 , respectivement en tétraméthoxybenzophénone, F. 144°-145°, et en tétraméthoxy-2.3.6.7-anthraquinone, F. 338°-340°; ce tétraméthoxydiéthylantracène est différent de l'éther méthylique du bis-isoeugénol, il donne avec NO_2H concentré une coloration bleu foncé qui passe au vert puis au jaune, tandis que le second donne une coloration rouge cerise. La condensation du vétratol avec les aldéhydes acétique et isovalérique donne de même, le tétraméthoxy-2.3.6.7-diméthyl-9.10-anthracène, F. 316°, et le tétraméthoxy-2.3.6.7-diisobutyl-9.10-anthracène, F. 223°-224°, également oxydés en tétraméthoxyanthraquinone. L' α -vétratyl- α -oxypropane (CH_3O), C_6H_4 - $CHOH$ - CH_2 - CH_3 , E_b_{11} : 158°-166°, obtenu par réduction de la vétratyléthylcétone, dérivé benzoylé, F. 49°-50° est condensé par Cl_2Zn en tétraméthoxy-2.3.6.7-diéthyl-9.10-mésodihydro-anthracène, F. 105°-106°, identique à l'éther méthylique du bis-isoeugénol, dérivé bromé $C_{18}H_{16}O_2Br$ F. 125°. La dimérisation de l'éther méthylique de l'isoeugénol donne, à côté du dimère F. 105°, un stéréoisomère F. 100°, qui n'a pu être séparé du premier, mais qui a été obtenu par hydrogénation de l'éther méthylique du déhydro-bis-isoeugénol, F. 122°, formé par élimination de BrH du dérivé monobromé, F. 147°, obtenu par action de Cu sur le dibromure de l'éther méthylique de l'isoeugénol; la bromuration de ce stéréoisomère donne un dérivé monobromé, F. 110°; l'absorption de ces deux stéréoisomères est sensiblement la même.

Sur l'acylation des phénols en présence de magnésium et la préparation des esters de phénols; SPASSOW A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 779-790). — Mg facilite la réaction des chlorures d'acides sur les phénols et la rend à peu près totale. La réaction est effectuée dans C_6H_6 , bouillant avec 1,2 g de Mg pour chaque OH de 0,1 mol. de phénol et 0,1 à 0,12 mol. de chlorure d'acide. On a ainsi préparé, avec des rendements de 90 à 98 0/0 de la théorie, les acétates de phényle, o- p-crésyle, p-nitrophényle, α - et β -naphthyle, et du thymol; les propionate, n-butyrate, phénylacétate et benzoate de phényle; le n-butyrate du thymol, les isobutyrate d'o-crésyle et d' α -

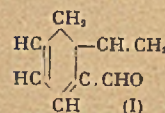
naphthyle; le diacétate d'hydroquinone et le triacétate de phloroglucine.

La constitution du bis-éther méthylique de l'isoeugénol; MÜLLER A. et HARTAI M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 891-899). — L'étude du bis-éther méthylique de l'isoeugénol montre que ce composé répond à la constitution d'un (diméthoxy-3'.4'-phényl)-1-diméthyl-2.3-diméthoxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-naphthalène (I). Son oxydation par MnO_4K donne la lactone de l'acide tétra-



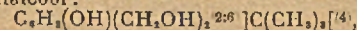
méthoxy-3.4.3'.4'-benzhydrol-carbonique-6, F. 187°; son oxydation chromique donne, avec 3 O, un composé oxy-oxo (sur le noyau hydrogéné de I) $C_{18}H_{16}O_4$, F. 156°, et, avec 5 O, de l'acide vératrique et de l'acide o-vétratrylvératrique; le composé oxy-oxo, forme une semicarbazone, F. 198°, il est oxydé par NO_2H en tétraméthoxy-2.3.6.7-anthraquinone, F. 336°, et acide vétratrylvératrique; par l'action de $HONa$ alcoolique à 10 0/0. Le composé oxy-oxo fournit le (diméthoxy-3'.4'-phényl)-1-diméthyl-2.3-oxy-4-diméthoxy-6.7-naphthalène, F. 175°, dérivé acétylé, F. 138°, dérivé méthanesulfonylé, F. 179°-5, méthylé en... triméthoxy-4.6.7..., F. 128°.

Synthèses diéniques avec les dérivés de l' amino-1-butadiène-1,3; LANGENBECK W., GÖDDE O., WESCHKY L. et SCHALLER R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 232-236). — La distillation du produit de condensation de l'acroléine avec le diéthylamino-1-butadiène-1,3 fournit l'aldéhyde diéthylaminotétrahydrobenzoïque, E_b_{11} : 90°-93°; l'hydrolyse du même produit de condensation par ClH à 5 0/0, avant distillation donne l'aldéhyde dihydrobenzoïque, E_b_{11} : 77°-79°, oxime, F. 39°, semicarbazone, F. 182°, oxydée en acide dihydrobenzoïque, F. 80-82°. Avec l'aldéhyde crotonique on obtient de même l'aldéhyde dihydro-o-toluïque (I), E_b_{11} : 88°-

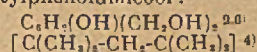


90°; semicarbazone, F. 201°. On a transformé, de manière analogue, la quinone en α -naphthoquinone, l' α -naphthoquinone en anthraquinone, et la naphthazarine en quinizarine.

Sur la formation de groupes aldéhydes par durcissement de quelques phénoldialcools; HULTZSCH K. et SCHIRMANN G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 363-368). — Lors du durcissement du p-tert. butylphénoldialcool:



à 230°, on a mis en évidence la formation du tert-butylphénol-dialdéhyde-2,6, F. 105°-5, diazime, F. 184°-185°-5, de l'aldéhyde oxy-2-méthyl-3-tert-butyl-5-benzoïque, et du diméthyl-2,6-tert-butyl-4-phénol, F. 80°. Avec p-diisobutylphénoldialcool:



on a isolé la p-diisobutylphénoldialdéhyde-diazime, F. 168°, l'aldéhyde diisobutyl-5-oxy-2-méthyl-3-benzoïque, oxime, F. 123°-126°.

Contribution à l'étude de la formation de vanilline à partir des lessives de sulfite-cellulose; BRENECK H. et MULLER H. F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 561-565). — La vanilline peut être obtenue des lessives de sulfite-cellulose, par chauffage de celles-ci avec HOK, avec des rendements qui varient avec la température et le catalyseur. Parmi les catalyseurs essayés, MnO, Mn₂O₃, Cu(OH)₂, Fe(OH)₃, Co(OH)₂, le Co a été le plus actif, et le Fe le moins efficace. Le meilleur rendement, 3,6 g de vanilline pure et 4,3 g de vanilline brute, par litre de lessive de bois de pin, a été obtenu en chauffant 12 heures à 110°, 1 litre de lessive avec 100 g HOK + 770 g CO₂K₂; le rendement diminue aux températures inférieures à 110°.

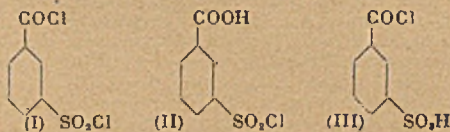
Sur l'acide 4.5-dinitro-2-méthoxybenzoïque; GOLDSTEIN H. et JACQUES A. (*Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 30-37). — La nitration de l'acide nitro-4-salicylique ne conduit pas au dérivé dinitro-4.5; par contre en traitant son dérivé méthylié, on obtient facilement l'ac. dinitro-4.5-méthoxy-2-benzoïque (I) F. 144° donne par NH₃ l'ac. nitro-5-amino-4-méthoxy-2-benzoïque (II) F. 248°; ac. acétylamino-4... F. 193° et par KOH méthanolique l'ac. nitro-5-diméthoxy-2.4-benzoïque (III) F. 220°; ester méthylique F. 150°; (II) donne par diazotation l'ac. nitro-5-méthoxy-2-benzoïque F. 162° et l'ac. nitro-5-iodo-4-méthoxy-2-benzoïque F. 227°; (III) donne réduction l'ac. amino-5-diméthoxy-2.4-benzoïque F. 199°; acétylamino 5... F. 217°. I par HONa à 70/0 donne l'ac. nitro-5-hydroxy-4-méthoxy-2-benzoïque F. 192°; par la diméthylamine, l'ac. nitro-5-diméthylamino-5-méthoxy-2-benzoïque F. 208° par CO₂K₂ et aniline, l'ac. nitro-5-anilino-4-méthoxy-2-benzoïque F. 204°. Par l'hydrate d'hydrazine, l'ac. nitro-5-hydrazino-4-méthoxy-2-benzoïque (IV) F. 237°; ...4-acétylhydrazino... F. 256° IV donne avec l'acétone une nitro-6-méthoxy-3-carboxy-4-phénylhydrazone F. 242°. I donne avec la phénylhydrazine, l'ac. nitro-5-phényl-4-hydrazino-méthoxy-2-benzoïque (V) F. 193°. (V) par chauffage avec l'ac. acétique donne l'ac. phényl-2-méthoxy-6-benzotriazole-oxyde-3-carboxylique-5 F. 208°. I par ébullition avec le polysulfure de sodium dans l'alcool donne le disulfure de bis-[nitro-6-méthoxy-3-carboxy-4-phényle] F. déc. 264°. (Français.)

Recherches sur la synthèse de l'acide homoisovanillique; HROMATKA O. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 123-131). — Le chlorure de nitro-3-méthoxy-4-benzyle est transformé en cyanure, F. 86°-87°, Eb₁₀₀: 175°, réduit sur Pd en cyanure d'acide-3-méthoxy-4-benzyle, chlorhydrate, F. 202°, picrate, F. 180°. La réaction de HOK alcoolique sur le cyanure de nitro-3-méthoxy-4-benzyle ne donne que des résines; il est hydrolysé par SO₂H₂ à 85 0/0 en amide. F. 155°, déméthylée en amide nitro-3-oxo-4-phénylacétique, F. 162°; l'amide F. 155° peut être hydrolysée par HOK en acide nitro-3-méthoxy-4-phénylacétique, F. 132°, avec un R₁ de 98 0/0 de la théorie; les produits précédents ont été réduits sur Pd en amide amino-3-méthoxy-4-phénylacétique, F. 164°, et acide amino-3-méthoxy-4-phénylacétique, F. 105°. L'acide nitro-3-méthoxy-4-phénylacétique, traité par CH₃ONa, donne l'acide diméthoxy-2.2'-azoxybenzène-diacétique, F. 195°-196°. L'o-chloroanisole a été transformé par CH₃O + ClH en chlorure de chloro-3-méthoxy-4-benzyle, F. 38°, il se forme aussi du dichloro-3.3'-diméthoxy-4.4'-diphénylméthane, F. 78°; ce chlorure a été transformé en cyanure, F. 55°, acide chloro-3-méthoxy-4-phénylacétique, F. 98°, oxydé en acide chloro-3-méthoxy-4-benzoïque, F. 213°;

l'acide chlorométhoxyphénylacétique, chauffé à 210° avec HOK + HONa, donne l'acide oxy-2-méthoxy-4-phénylacétique, F. 130°, transformé par distillation en méthoxy-6-isocoumaranone, F. 56°, méthylié en acide diméthoxy-2.4-phénylacétique, F. 113°. L'acide chloro-3-méthoxy-4... a été déméthylé en acide chloro-3-oxo-4-phénylacétique, F. 107°.

Sur l'acide β-oxy-α-phénylbutyrique; HROMATKA O. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 814-820). — L'α-phénylacétylacétate d'éthyle C₆H₅-CH(CO₂C₂H₅)-CO-CH₃, n'est pas réduit en β-oxy par l'amalgame d'Al, ni par H en présence de noir de Pt ou de Pd; sa réduction en β-oxy-α-phénylbutyrate d'éthyle Eb₁₀₀ = 133°, p-nitrobenzoate, F. 87°, a pu être réalisée par H en présence de PtO, dans l'alcool, à la température de 17°; l'hydrolyse de ce β-oxy... par ClH ou par HONa bouillante donne de l'acide phénylacétique, sa décomposition par la chaleur dégage de l'aldéhyde acétique; son hydrolyse par HONa n, à température ordinaire, permet d'obtenir l'acide β-oxy-α-phénylbutyrique C₆H₅-CH(CO₂H)-CHOH-CH₃, F. 136°, avec encore de l'acide phénylacétique. L'amide α-phénylacétylacétique, F. 129°-130°, obtenue par hydrolyse du cyanure d'acétylbenzyle, a été réduite de même en amide β-oxy-α-phénylbutyrique, F. 113°-114°, dont l'hydrolyse a donné l'acide phénylacétique.

Les chlorures de l'acide m-sulfobenzoïque et leurs réactions avec les amines et les phénols. Sur les acides sulfocarboniques. I; RUGGLI P. et GRÜN F. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 197-212). — Historique, critique, mise au point de la nomenclature I: « dichlorure » de l'acide m-sulfobenzoïque; II ac. benzoïque-m-« sulfochlorure »; III chlorure de m-sulfo-

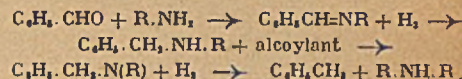


benzoyle. Préparation de l'ac. m-sulfobenzoïque pur F. 133° (sel acide d'aniline F. 224°-226°) et de III par SOCl₂ à 40°-50°; il se fait un peu d'anhydride polymérisé. I donne une dianilide F. 163° et un di-β-naphtylester F. 172°; II donne une amide F. 236°, une anilide F. 212°-215° (ramollit à 180°); un β-naphtylester F. 155°; III donne une amide (sel de Am), une anilide F environ 120° hygroscopique (sel d'aniline F. 250°) un β-naphtylester (sel de pyridine F. 74°). Dans la pyridine, II se transpose en III; III + benzène + ClAl donne l'ac. benzoïque m-sulfonique; amide F. 144° oxime de l'amide F. 155°; diméthylanilide F. 82°-84°. (Allemand.)

Sur la copulation des anilines dialcylées; HOLZACH K. et SIMON A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 166-167). — Dans la copulation de la di-n-butylaniline avec les diazoïques des nitro-4-, chloro-2-nitro-4-, dinitro-2.4-, et bromo-6-dinitro-2.4-anilines, qui fournit respectivement les azoïques, C₆H₄(O₂N)₂, F. 122°, C₆H₄(O₂N)₂Cl, F. 85°-5, C₆H₄(O₂N)₂, F. 110°, et C₆H₄(O₂N)₂Br, F. 122°, il n'a pas été observé de scission de l'un des groupes N-alcyle, contrairement à ce qui avait été indiqué par Karrer (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1915, 48, 1398).

Etude sur la scission hydrogénante des dérivés N-benzylés; BIRKOFER L. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 429-441). — De même que les dérivés O-benzylés, les dérivés N-benzylés de la forme R-N(R')-CH₂-C₆H₅, peuvent être scindés, par hydrogénation

catalytique sur PtO, en toluène et R-NH-R' ce qui permet de préparer les amines secondaires à partir des bases de Schiff obtenues avec l'aldéhyde benzoïque:



La benzylamine, la dibenzylamine, la méthylbenzylamine et l'iodure de tribenzylméthylammonium ne sont pas hydrogénés. On a hydrogéné la tribenzylamine en dibenzylamine, la méthylcétylebenzylamine en cétyl-méthylamine, chlorhydrate, F. 167°, la dodécylidibenzylamine en dodécylthéazhydrobenzylamine, chlorhydrate, F. 218°, la dibenzylhydrazine asym. en monobenzylhydrazine, le tétrabenzyltétrazène en dibenzylamine, l'hydrate de tribenzylméthylamine en benzylméthylamine, picrolonale, F. 210°, flavianate, F. 190°, le chlorure de diméthylphénylbenzylammonium en cyclohexyldiméthylamine, le N-benzyl-dihydroisindol en dihydro-1.3-isindol, la N-N'-dibenzylpipérazine en pipérazine, l'α-monobenzylaminotétrazol en aminotétrazol, la tribenzyl-1.3.5-triiminotriazine-1.3.5 en mélamine, la N-benzyl-α-pyridonimide en α-pipéridonimide, l'α-benzylaminopyridine en α-benzylaminotétrahydropyridine, picrale, F. 131°, picrolonale, F. 199°, la N-benzylaniline et la N-N-dibenzylaniline en aniline, le N-N-dibenzyl-β-aminonaphtalène en β-naphtylamine, le N-N-dibenzylglycocolle en glycocolle, le N-N-dibenzyl-glycocolle de méthyle en glycocolle de méthyle, et la dibenzylcyanamide en dicyanidamide. La dibenzyluréthane et la N-N-dibenzylaldiamide ne sont pas hydrogénés.

Le mécanisme de la réaction de O. Fischer-Hepp, transposition des nitrosamines; NEBER P. W. et RAUSCHER H. (*Ann.*, 1942, 550, 182-195). — La transposition de la méthylphénylnitrosamine (C₆H₅)(CH₃)N-NO en nitroso-monométhylaniline NO-C₆H₄-NH-CH₃, par l'action de ClH, n'est pas une réaction intramoléculaire, mais se produit avec formation intermédiaire de NOCl, qui nitrose la monométhylaniline. Le rendement augmente avec la concentration de ClH, et dépend de la nature de l'acide. Lorsqu'on soumet à l'action de ClH des arylméthylnitrosamines dont la position para est occupée, comme la dinitro-2.4-phénylméthylnitrosamine, la trinitro-2.4.6-phénylméthylnitrosamine, la N-méthyl-N-nitroso-m-xylidine, en présence de diméthylaniline, il se forme jusqu'à 87 0/0 de la quantité théorique de p-nitrosodiméthylaniline. C'est ainsi encore que si l'on soumet à l'action de ClH en présence de diméthylaniline, la p-nitroso-diphénylnitrosamine NO-C₆H₄-NH-C₆H₅, dont la position para restée libre est peu réactive, il ne se forme pas du tout de p,p'-dinitrosodiphénylamine, mais uniquement de la p-nitrosodiméthylaniline.

Diamino-4.4'-benzophénone et autres composés non sulfurés possédant l'activité sulfonamide; KUHN R., MÖLLER E. F., WENDT G. et BEINERT H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 711-719). — L'activité du p-amino-benzoate de méthyle vis-à-vis du *Streptobacterium plantarum* est seulement le 1/50 de l'activité de l'acide p-aminobenzoïque libre; les esters éthylique, butylique, F. 56°, laurylique, F. 83°, et cétylique, F. 87°, n'ont aucune propriété bactériostatique, il en est de même des acides cis- et trans-hexahydro-p-aminobenzoïques. La toxicité de la diamino-4.4'-benzophénone est un peu supérieure à celle de la diamino-4.4'-diphénylsulfone, elle n'est pas diminuée par la

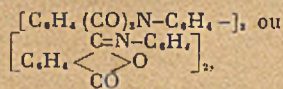
présence de l'acide *p*-aminobenzofque. On a aussi comparé à l'activité de l'acide *p*-aminobenzofque, les actions des composés suivants : *p*-nitrobenzoyl- α -aminopyridine, F. 244°, *p*-aminobenzoyl- α -aminopyridine ou carbopyridine, F. 168°, d'action 1.000 fois plus faible que celle de la sulfapyridine; *p*-nitrobenzoyl-*p*-amino-benzoate de méthyle, F. 244°, *p*-aminobenzoyl-*p*-aminobenzoate de méthyle, F. 235°, inactif; *p*'-nitrobenzoyl-*p*'-aminobenzoyl-*p*-aminobenzoate de méthyle, F. 365° (déc.), inactif; *p*-nitrobenzoyl-oxyéthyl-5-méthyl-4-thiazol, F. 123°, et *p*-aminobenzoyl-oxyéthyl-5-méthyl-4-thiazol, F. 126°-127° (tableau numérique, p. 715). On a déterminé les diagrammes thermiques des systèmes binaires : *p*-aminobenzamide + *p*-aminosulfanilamide, eutectique F. 126° pour 60 0/0 d'aminosulfanilamide; et diamino-4,4'-benzophénone + diamino-4,4'-diphénylsulfone, eutectique F. 160° pour 82 0/0 de diamino-diphénylsulfone.

Sur les sulfamides à longue chaîne et leurs propriétés thérapeutiques; ARNOLD H., HELMERT E., MÖBUS Th., PRIGGE R., RAUEN H. et WAGNER-JAUREGG Th. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 369-378). — On a préparé, l'hydnocarpylsulfamide $(\text{CH}_2)_{11}\text{-SO}_2\text{NH}_2$, F. 90°-92°, la *N*-chaulmoogyrosulfanilamide, F. 185°-187°, la *N*-undécényl-sulfanilamide, F. 196°-198°, la *N*-dodécénylsulfanilamide, F. 120°-122°, la *N*-oleyl-*N*-acétylsulfanilamide, F. 126°-127°, la *N*-oleyl-sulfanilamide, F. 120°, dérivé formaldéhydebisulfite de cette dernière, $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Na}$, inf. 260°, la *N*-*N*-dioléyl-*N*-acétylsulfanilamide, F. 92°, et la *N*-hydnocarpylsulfanilamide, F. 116°, et on a déterminé leur action sur les pneumocoques (tableau p. 372).

Condensation des di et des polyamines primaires avec l'anhydride phtalique dans l'acide acétique; WANAG G. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 719-725). — La condensation des arylènediamines avec l'anhydride phtalique, dans l'acide acétique bouillant a donné : les *N.N*'-*o*-, *m*- et *p*-phénylène-diphthalimides, F. 293°, 318° et 357°; les *N.N*'-*o*-, *m*- et *p*-toluylènediphthalimides, F. 265°, 233° et 322°; la *N.N*'-sym-toluylènediphthalimide, F. 274°; les diphthalimido-2,2' et 2,4'-diphényles, F. 328° et 276°; le diphthalimido-4,4'-diphénylméthane, F. 308°; le diphthalimido-4,4'-stilbène, F. 428°; le diphthalimido-4,4'-tolane, F. 199°; les *N.N*'-(naphtylène-1,4,1,5 et 2,7)-diphthalimides, F. 402°, 442°-444° (déc.), et 298°; le diphthalimido-4,4'-dinaphtylène-1,1', F. 260°. Avec les arylpolymines on a préparé : le triphthalimidobenzène sym., déc. > 420°; le triphthalimido-2,4,6-toluène, F. 358° (déc.), le triphthalimido-4,4',4'-méthyl-3-triphénylméthane, F. 329°, le triphthalimido-4,4',4'-méthyl-3-triphénylcarbinol, F. 323°; le tétraphthalimido-4,6,4',6'-diméthyl-3,3'-diphénylméthane, F. 370° (déc.). Avec les polyamines grasses on a préparé : le diphthalimidométhane, F. 232°, le diphthalimido-1,2-éthane, F. 236°, le diphthalimido-1,3-propane, F. 198°, le diphthalimido-1,2-propane, F. 232°, le diphthalimido-1,4-butane, F. 227°, et le diphthalimido-1,5-pentane, F. 188°.

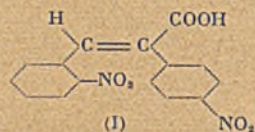
Sur la formation et la structure de la diphtalybenzidine et de quelques composés voisins; WANAG G. et VEINBERG A. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 725-736). — La condensation de l'anhydride phtalique avec la benzidine, dans l'acide acétique froid fournit l'acide *N.N*'-(diphénylène-4,4')-diphthalimidique, $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})\text{-CO-NH-C}_6\text{H}_4\text{-}]_2$, F. 384°-385°, également obtenu par action de la benzidine sur l'acide phtalique, et par

action de CH_3ONa sur la diphtalybenzidine; ce composé est scindé en benzidine par SO_2H_2 , concentré, transformé par l'aldéhyde benzoïque en dibenzylidènebenzidine F. 235°-245°, et par l'anhydride acétique en *N*-acétyl-*N*, *phtalybenzidine*, F. 324°. La réaction de l'anhydride phtalique sur la benzidine, dans l'acide acétique bouillant, donne la diphtalybenzidine :



F. 390°, également obtenue par action de l'acide phtalique sur la benzidine dans l'acide acétique bouillant, de l'anhydride phtalique sur la benzidine dans la pyridine bouillante, de l'anhydride phtalique sur la dibenzylidènebenzidine, et par chauffage de l'acide diphénylènediphthalimidique à 150°-200°. On a préparé de manière analogue : avec l'*o*-tolidine, l'acide *N.N*'-(diméthyl-3,3'-diphénylène-4,4')-diphthalimidique, F. 328°, la diphtalyl-*o*-tolidine, F. 332°; avec l'*o*-dianisidine, l'acide *N.N*'-(diméthoxy-3,3'-diphénylène-4,4')-diphthalimidique, F. 354°-356°, et la diphtalyl-*o*-dianisidine, F. 359° (déc.); avec le *p,p*'-diaminodiphénylméthane, l'acide *N.N*'-(diphénylméthane-4,4')-diphthalimidique, F. 132° (déc.); avec les *o*- et *p*-phénylènediamines, les acides *N.N*'-*o*- et *p*-phénylènediphthalimidiques, F. 183° (déc.) et F. 358°; avec le *p*-aminodiphénylène, l'acide *N*-*p*-diphénylphthalimidique, F. 272°; avec l'aniline, α et β -naphtylamine, respectivement, les acides *N*-phénylphthalimidique, F. 164° avec perte de H_2O , et *N*-naphtyl-1. et 2-phthalimidiques, F. 189° et 216°, avec perte de H_2O .

Sur les formes stéréoisomères de l'*o*-*p*'-dinitro stilbène; synthèses du phénanthrène III; sur l'isomérisie cis-trans du stilbène-5; RUGGLI P. et DINGER A. (Helv. Chim. Acta, 1941, 24, 173-185). — La condensation de l'*o*-nitro-benzaldéhyde avec l'ac. *p*-nitro-phénylacétique (sel de Na + Cl₂Zn dans l'anhydride acétique) conduit à l'ac. *cis*-*o*-*p*'-dinitro stilbène-*u*'-carbonique F. 185° I. dans la pipéridine, il

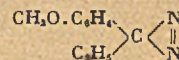


ya a décarboxylation et on obtient un mélange *cis* + *trans* *o*-*p*'-dinitro stilbène. La réduction (Raney) de I donne l'ac. *cis*-*o*-*p*'-diamino-... F. 186°; diacétate F. 240°, qui par diazotation donne 18 0/0 d'ac. phénanthrène carbonique-9 F. 252°. La décarboxylation de I donne un mélange *cis* + *trans* dont on sépare du *cis* F. 140°. Le *cis* s'isomérisie en *trans* par chauffage dans le nitrobenzène + un peu d'iode : F. 140°. Le dinitro-2,4-toluène et le *p*-nitro-benzaldéhyde donne le *trans*-*o*-*p*'-trinitro-stilbène; $\text{S}(\text{NH}_3)$, donne le *trans*-*p*-amino-*op*'-dinitro-stilbène F. 202°; (acétate F. 237°) qui diazoté donne le *trans*-*o*-*p*'-dinitro-stilbène F. 140°. La réduction (Raney) du *cis* *o*-*p*'-dinitro-... donne le diamino (II) F. 105° (diacétate F. 180°) qui diazoté donne 17 0/0 de phénanthrène. La distillation de II donne le *trans* F. 126° comme la réduction (Raney) du *trans* *o*-*p*'-dinitro-...; diacétate F. 241°; sa diazotation donne 13 0/0 de stilbène. Dibromures : *o*-*p*'-dinitro stilbène : *trans* F. 212°; *cis* F. 165°. Dichlorures : *trans* F. 125°-126°; *cis* F. 204°. (Allemand.)

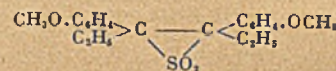
L'influence des accepteurs d'hydro-

gène sur la polymérisation des dérivés vinyliques; BREITENBACH J. W. et BREITENBACH H. L. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 505-509). — La proportion de styrène polymérisée en présence de 1×10^{-4} mol. de peroxyde de benzoyle pour 1 Mol. de styrène, après 5 heures à la température de 50°, est de 9,7 0/0; tandis qu'elle est nulle, dans les mêmes conditions, en présence de 1×10^{-4} mol. de chloranile; elle est de 0,2 0/0 seulement en présence du peroxyde de benzoyle et du chloranile réunis. Ces faits sont discutés du point de vue du mécanisme de la polymérisation, relativement au rôle joué par H du groupe vinylo.

Une nouvelle synthèse des dialcoyldiaryléthylènes symétriques; VARGHA L. V. et KOVACS E. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 794-802). — Les dialcoyldiaryléthylènes symétriques peuvent être obtenus par la méthode utilisée par Staudinger et Pfenninger (Ber. dtsh. chem. Ges., 1916, 49, 1946) pour la préparation du tétraphényléthylène. L'hydrazone de la *p*-méthoxypropionophénone, F. 74°-76°, est oxydée par HgO en *p*-méthoxyphényl-éthyl-diazométhane



lequel est transformé par SO_2 en bis-(*p*-méthoxyphényl)-1,1'-diéthyl-1,1'-éthylène-sulfone I



se décompose déjà à la température ordinaire, rapidement à 80°-100°, avec dégagement de SO_2 , pour donner le *trans*-bis-(*p*-méthoxyphényl)-1,1'-diéthyl-1,1'-éthylène, F. 123°-124°. On a préparé de même le bis-(*p*-bromophényl)-1,1'-diéthyl-1,1'-éthylène, *trans*, F. 125°, *cis*, F. 74°, à partir de l'hydrazone de la *p*-bromopropionophénone, F. 35° (azine correspondante, F. 112°), l'isomère *trans*, chauffé avec HOK + alcool, à 180°-190°, est transformé en *trans*-diphényl-1,1'-diéthyl-1,1'-éthylène, F. 76°, Eb_{11} : 165°, également préparé à partir de l'hydrazone de la propionophénone Eb_{11} : 88° (azine, F. 68°); le *trans*-bis-(*p*-aminophényl)-1,1'-diéthyl-1,1'-éthylène, F. 132°, chlorhydrate, déc. à 220°, sulfate neutre, déc. à 210°, dérivé bis-acétylé, inf. 3000°; ce dérivé aminé a été transformé par l'intermédiaire du diazoïque en dérivé oxhydrilé correspondant en diéthylstilbostron, F. 171°. Le *cis*-bis-*p*-bromophényldiéthyléthylène, chauffé 12 heures à 150° avec CuI , ammoniacal, est transformé dans son isomère *trans*.

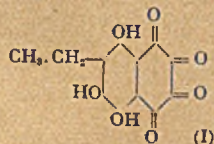
Sur quelques α - ω -diphényles à longue chaîne; SCHMIDT A. W. et GROSSER A. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 826-829). — Les dicétones obtenues par condensation des dichlorures de diacides gras avec C_6H_5 , ont été réduites, par l'isopropylate d'Al, en diphényl-1,6-hexanediol-1,6, F. 133°-5, diphényl-1,10-décanediol-1,10, F. 72°, et diphényl-1,18-octadécanediol-1,18, F. 76°, (diphényl-1,18-octadécanediol-1,18, F. 101°); ces diols ont été déshydratés en diphényl-1,6-hexadiène-1,5, F. 81°, diphényl-1,10-décadiène-1,9, F. 53°, et diphényl-1,18-octadécadiène-1,17, F. 93°, lesquels ont été hydrogénés en diphényl-1,6-hexane, F. 29°, Eb_{10} : 140°, diphényl-1,10-décane, F. 17°-5, Eb_{10} : 169°-170°, et diphényl-1,18-octadécane, F. 61°, et dicyclohexyl-1,10-décane, F. 33°-5-34°-5, Eb_{10} : 158°; la viscosité augmente par l'hydrogénation du noyau benzénique.

COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

Sur la réduction des peroxydes en alcools; HOCK H. et LANG S. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 313-316). — Le peroxyde de la tétraline a été réduit par la solution aqueuse de sulfite de Na en *α-tétralol* avec un rendement de 90 0/0 de la théorie, la réduction par le bisulfite donne seulement 35 0/0 d'*α-tétralol*, et 30 0/0 de dialine-1.2, il se forme aussi de l'*oxyde d' α -ditétralyle* (C₁₀H₁₄O), F. 84°-85°; déc. à 180° en dialine-1.2; cet oxyde se forme aussi par action du bisulfite sur l'*α-tétralol*. On a aussi réduit par le sulfite, le peroxyde du cyclohexène en cyclohexénol avec un rendement de 850/0, et le peroxyde du menthène en menthène-3-ol-2 avec un rendement de 90 0/0.

Synthèse de l'éthyl-2-tétraoxy-3.5.6 (ou 7)-8-naphtoquinone-1.4; WALLENFELS K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 785-793). — La résorcine est condensée avec l'acétylacétate d'éthyle, par SO₃H, concentré, en oxy-7-méthyl-4-coumarine, dont le dérivé acétylé est transposé par Cl₂Al en *acétyl-8-oxy-7-méthyl-4-coumarine*, hydrolysée par HONa 5 n en *dioxy-2.6-acétophénone*, F. 156°-157°, méthylée par le sulfate de méthyle en *oxy-2-méthoxy-6-acétophénone*, F. 59°; cette dernière est transformée par le persulfate en *dioxy-2.5-méthoxy-6-acétophénone*, F. 90°, méthylée en *triméthoxy-2.3.6-acétophénone*, F. 42°, Eb₁₁: 166°, réduite par Zn amalgamé + ClH en *triméthoxy-2.3.6-éthyl-1-benzène*, F. 54°, Eb₁₁: 136°-137°; ce dernier est condensé avec l'anhydride maléique, par Cl₂Al + ClNa fondus, en *éthyl-2-trioxy-3.5.8-naphtoquinone-1.4*, F. 185°, soluble dans CO₂, NaH, méthylée par le diazométhane en *éthyl-2-méthoxy-3-dioxy-5.8-naphtoquinone-1.4*, F. 83°-84°, insoluble dans CO₂, NaH; cette dernière est oxydée par le tétracétate de Pb en *éthyl-2-méthoxy-3-naphthodiquinone-1.4.5.8*, déc. à 50°-60°, laquelle, chauffée avec l'anhydride acétique + SO₃H, donne l'*éthyl-2-méthoxy-3-trioxy-5.6 (ou 7)-8-naphtoquinone-1.4*, F. 158°-160°, méthylée par le diazométhane en *éthyl-2-diméthoxy-3.6 (ou 7)-dioxy-5.8-naphtoquinone-1.4*, F. 139°, et déméthylée par Cl₂Al en *éthyl-2-tétraoxy-3.5.6 (ou 7)-8-naphtoquinone-1.4*, F. 192°.

Sur le déhydroéchinochrome; KUHN R. et WALLENFELS K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 407-413). — Le *déhydroéchinochrome*, C₁₁H₈O, + 2H₂O, F. 160°-165° (déc.), obtenu par action de Ag₂O ou de ClOH sur l'échinochrome, n'est vraisemblablement pas

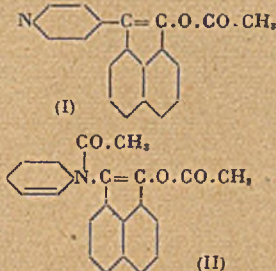


Hexachlorobutadiène et octachlorocyclopentène; KOHLRAUSCH K. W. F. et WITTEK H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 227-236). — L'étude du spectre Raman de l'hexachlorobutadiène C₂Cl₄ confirme la constitution butadiène C = C - C = C de ce composé; on peut prévoir pour la forme trans 9 raies polarisées, et 3 dépolarisées; on a obtenu 5 raies polarisées certaines, 4 probablement polarisées, 3 dépolarisées certaines, 3 probablement dépolarisées et 4 d'un degré de dépoliarisation non déterminé. Pour l'octachlorocyclopentène C₂Cl₈, on peut prévoir 11 raies polarisées et 22 dépolarisées;

une naphthodiquinone-1.4.5.8 substituée, mais plutôt un dérivé du tétracéto-1.2.3.4-tétrahydronaphtalène, probablement (I), ainsi que le montrent, sa solubilité, son spectre d'absorption et la formation d'un monomère d'un dihydrate, et sa comparaison avec le *dioxy-5.8-tétracéto-1.2.3.4-tétrahydronaphtalène*, F. 175° (déc.), obtenu par oxydation de la *dioxy-2.3-naphtazarine* au moyen de Ag₂O.

Sur la déshydrogénation de l'échinochrome et d'autres dioxy-2.3-naphtoquinones par la peroxydase et l'eau oxygénée; WALLENFELS K. et GAUHE A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 413-424). — L'échinochrome n'est pas déshydrogénée en déhydroéchinochrome par H₂O₂ seule, mais il est déshydrogéné par la peroxydase seule ou en présence de H₂O₂, en milieu légèrement acide (pH optima = 4,7); la réaction est du premier ordre. Par action de la peroxydase + H₂O₂, on a aussi déshydrogéné la *dioxy-5.8-naphtoquinone-1.4*, la *tétraoxy-2.3.5.8-naphtoquinone-1.4*, les *pentaoxy-2.3.5.6.8-éthyl-7* et *acétyl-7-naphtoquinones-1.4*, et le spinochrome A. Beaucoup d'autres oxynaphtoquinones (oxy-2 et 5-naphtoquinones-1.4, dioxy-5.8..., trioxy-2.5.8..., tétraoxy-2.5.6 (ou 7)-8..., et le spinochrome P n'ont pas été déshydrogénés.

Action des anhydrides d'acides sur l'acénaphthénone; GUIGI E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 764-778). — La réaction de l'anhydride acétique sur l'acénaphthénone, dans la pyridine, fournit l'*acétate de l'oxy-7- γ -pyridyl-8-acénaphthylène* (I), F. 245°-247°, et l'*acétoxy-7-(N-acétylpyridino)-8-acénaphthylène* (II), F. 145°-147°; par l'action prolongée

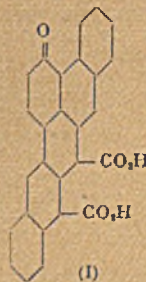


de l'anhydride acétique + pyridine, (II) se transforme dans (I); dans ces réactions il se forme aussi de l'anhydride naphthalique. L'hydrolyse de (I) donne l'*oxy-7- γ -pyridyl-8-acénaphthylène*, qui existe sous 2 formes, rouge, C₁₁H₈ON + H₂O, F. 126°-127°, et blanche, F. 185°-192°, *chlorhydrate*, C₁₁H₈ON.HCl + 2 H₂O, F. 262°, *picrates* des formes rouge et blanche, F. 190° et 191°, chauffée à 130°-140°, la forme rouge perd H₂O et donne l'*acide (pyridine- γ -carboxyl)-8-naphtalène-car*

bonique-1, F. 228°, *phénylhydrazone* de la forme blanche, F. 240°. Par distillation avec la poudre de Zn, (I) donne de l'acénaphthène et du *γ -pyridyl-8-acénaphthylène, picrate*, F. 264°-265°, *chloroaurate*, F. 205°-210°. L'oxydation de (I) par MnO₂, K en milieu alcalin ou par CrO₃, donne l'*acide (pyridine- γ -carboxyl)-8-naphtalène-carbonique-1, picrate*, F. 235°-240° (déc.), *acide hydroxamique* correspondant C₁₁H₈O₂N₂ + H₂O, F. 184°-185°; cet acide naphthalène-carbonique est oxydé par H₂O₂ en un *N-oxyde*, F. 251°-255°; par fusion alcaline, ce même acide donne de l'acide α -naphtolique et de l'acide isonicotinique; chauffé avec Cu dans la tétraline bouillante il est décarboxylé en *α -naphthyl- γ -pyridylcétone*, F. 50°-51°, *picrate*, F. 168°-169°, *oxime*, F. 195°-196°; *phénylhydrazone*, F. 232°, réduite en *α -naphthyl- γ -pyridylcarbinol*, F. 174°-175°, *picrate*, F. 200°. L'anhydride propionique et l'acénaphthénone donnent de même le *propionate de l'oxy-7-(γ -pyridyl)-8-acénaphthylène*, F. 220°. L'anhydride benzoïque ne réagit pas avec l'acénaphthénone dans la pyridine.

Les hydrocarbures aromatiques du pétrole roumain, caractérisation de triméthylnaphtalènes et de phénanthrène; GAVAT I. et IRIMESCU I. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 820-826). — On a isolé et caractérisé dans le pétrole roumain, les *triméthylnaphtalènes-1.2.5 (agathaline), picrate*, F. 142°-143°; 2.3.6, F. 102°, Eb₁₁: 146°-148°, *picrate*, F. 130°; 1.3.6, Eb₁₁: 140°-144°, *picrate*, F. 115°; 1.2.6, Eb₁₁: 146°, *picrate* F. 121°-122°; et du phénanthrène. Les picrates isolés paraissent aussi indiquer la présence de méthyl-2-éthyl-8 et d'éthyl-1-méthyl-7-naphtalènes.

Sur la furano-1.12-dibenzo-2.3.10.11-pérylènequinone; ZINKE A., ZIEGLER E. et GOTTSCHALL H. (*Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1942, 75, 148-151). — La *dibenzo-2.3.8.9-pérylènequinone-4.10*, F. 367°, a été réduite par l'hydrosulfite en *hydroquinone* correspondante, *dérivé bis-p-bromobenzoylé*, F. 344°, chlorée en C₂₁H₁₀O₂Cl₂, infusible à 350°, et oxydée par CrO₃ dans l'*acide* (I) (?) F. 300°-302°.



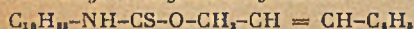
COMPOSÉS ALICYCLIQUES

on a trouvé 8 raies polarisées certaines, 2 probablement polarisées, 10 certaines et 4 probablement dépolarisées.

Sur quelques thiols non saturés élevés et leurs dérivés; LENNARTZ T. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 833-853). — L'*oléylthiol*, Eb₁₁: 177°-178°, obtenu à partir du bromure ou du sulfocyanure d'oléyle, *p-nitrobenzoate*, F. 50°, est condensé avec le bromure de chaulmoogryle en *chaulmoogrylthiol*, Eb₁₁: 183°-199°; le *cinnamylthiol*, Eb₁₁: 116°-118°, a été transformé en *cinnamate de chaulmoogrylthiol*. F. 43°-48°. On a préparé, par action

des dérivés halogénés sur les dérivés sodés des thiols, les *sulfures de oléyle et éthyle*, Eb₁₁: 191°-195°, *oléyle et benzyle*, Eb₁₁: 250°, *chaulmoogryle et benzyle*, Eb₁₁: 234°, *chaulmoogryle et cinnamyle*, Eb₁₁: 250°-260°, *hydrocarpyle et cinnamyle*, Eb₁₁: 228°-232°, *dioléyle*, F. 43°-45°, *diisohydrocarpyle*, F. 47°-48°, de *cinnamyle et de β -diéthylaminoéthyle*, Eb₁₁: 154°-156°, *d'oléyle et de β -diéthylaminoéthyle*, Eb₁₁: 206°-209°; de manière analogue, les *oxydes de: oléyle et éthyle*, Eb₁₁: 184°-190°, *oléyle et benzyle*, Eb₁₁: 198°-204°, *oléyle et cinnamyle*, Eb₁₁: 231°-250°, de *chaulmoogryle et de cinnamyle*,

Eb.: 252°-265°. L'oléylthiol et le glucose ont été condensés en *dioéylmercaptal du glucose*, F. 104°. On a préparé, par action, des halogénures d'alcyle sur la thiourée, les bromhydrates, *d'oléylisothiourée*, F. 108°-109°, *d'hydnoacarylisothiourée*, F. 108°-110°, et de *chaulmoogrylisothiourée*, F. 132°, le chlorhydrate *d'ocladéylisothiourée*, F. 132°; et isolé, l'*ocladéylisothiourée*, F. 89°-91°, l'*oléylisothiourée*, F. 83°, la *chaulmoogrylisothiourée*, F. 83°-85°, la *N-acétyl-S-oléyl-isothiourée* F. 118°, la *N(N-acétylsulfanyl)-S-oléyl-isothiourée*, F. 107°. On a préparé, à partir des sulfocyanures ou des thiols, ou des isothiourées, les *thiocarbamates de oléyle*, F. 101°-102°, *hydnoacaryle*, F. 93°-94°, *chaulmoogryle*, F. 102°, (*chlorothiof ormate de chaulmoogryle*, Eb.: 200°-203°), *ocladéyle*, F. 108°-5-109°; la *cinnamyl-N-oléyl-xanthogénamide* :



F. 98°-99°. L'*oléylsulfonate de Na*, suintant à 135°, F. 155°, a été transformé en *oléylsulfonamide*, F. 88°.

Dérivés acétyléniques du cyclohexane; MARVEL C. S., MOZINGO R. et WHITE R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1880-1881). — La méthyléthylcétone est condensée avec le dérivé Mg de l'éthynyl-1-méthyl-2-cyclohexanol en (*méthyl-3-pentène-1-ol-3-1-méthyl-2-cyclohexanol*, F. 69°-70°, déshydraté par SO_2KH à 180°, en (*méthyl-3-pentène-3-pentène-3-ynyl-1-1-méthyl-2-cyclohexène*, Eb.: 82°-84°). Le méthyl-2-cyclohexanone est condensée avec le dérivé Mg de l'éthynyl-1-cyclohexanol en *méthyl-2-dicyclohexanol-1.1'-acétylène*, F. 94°-95°, déshydraté en *méthyl-2-dicyclohexényl-1.1'-acétylène*, Eb.: 115°-117°.

Electrolyse des sels de l'acide cyclohexane carbonique en présence de nitrates; FICHTER Fr. et PETROVITCH A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 253-260). — L'électrolyse des sels de Na à température ordinaire, en solution concentrée sous 0,69 amp/cm² donne: cyclohexanone, cyclohexanol, nitrate de cyclohexyle Eb.: 70°-72° en se décomposant un peu en cyclohexène et NO_2H , cyclohexanecarbonate de cyclohexyle, éther di-cyclohexylique, di-cyclohexyle, nitrate de *cis-cyclohexane-diol-1.2*. Il se fait sans doute aussi un peu de dinitrate de cyclohexanetriol. (Allemand.)

La préparation des semi-esters de la quinone et de la p-oxy-cyclohexanone; DIMROTH K., SCHMEL E. et DAAKE W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 317-321). — L'hydrolyse par SO_2H_2 alcoolique du produit brut de réaction du chlorure de benzoyle + pyridine sur le mélange des monoacétates de la quinone, permet d'isoler facilement le *monobenzoate trans de la quinone*, F. 86°-87°, qui a été oxydé par CrO_3 en *benzoate de la p-oxy-cyclohexanone*, F. 63°-64°, Eb.: 142° *dinitro-phénylhydrazone*, F. 161°.

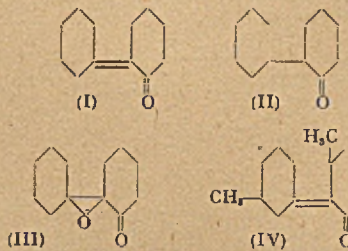
Sur la tétrahydro-résorcine (oxy-3-cyclohexanone); DIMROTH K. et RÉSIN K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 322-326). — La résorcine est hydrogénée sur Ni en résorcite, dont le mélange d'isomères *cis* et *trans* a été transformé en *monobenzoates*, Eb.: 135°-138°, *dinitro-3.6-benzoate du monobenzoate, cis*, F. 165°-157°, *trans*, F. 123°-124°. Le monobenzoate a été oxydé par CrO_3 en *benzoate d'oxy-3-cyclohexanone*, F. 61°-62°, *dinitro-phénylhydrazone*, F. 146°-148°; cette oxydation donne aussi de la cyclohexénone-2, *dinitro-phénylhydrazone*, F. 167°-5-169°. On a oxydé le *monoacétate de la résorcite*, Eb.: 131°-132°-5, en *acétate de l'oxy-3-cyclohexanone*, Eb.: 116°-118°, hydrolysé en *tétrahydro-résorcine*, huile, Eb.: 98°.

Quelques réactions des dérivés propar-

gylques; ZEILE K. et MEYER H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 356-362). — La condensation du bromure de propargyle avec la cyclohexanone, par Zn, fournit de l'*oxy-1-cyclohexyl-propine-2* :

$C_6H_{10}(OH)(CH_2-C \equiv CH)$, F. 56°-5, Eb.: 80°-83°, du *bis-oxy-cyclohexyl-propine* $C_6H_{10}(OH)-CH_2-C \equiv C-C_6H_{10}(OH)$, F. 113°, *bis-dinitrobenzoate*, F. 159°-5, *diacétate*, Eb.: 155°-157°; il se forme aussi de la *cyclohexylidène-cyclohexanone*, Eb.: 95°-96°, *semicarbazone*, F. 192°-194°. L'*oxy-cyclohexylpropine* est hydrogéné sur Pd, dans l'alcool, en propane correspondant; le *bis-oxy-cyclohexylpropine* est hydrogéné dans l'alcool en *bis-oxy-cyclohexyl-propane*, F. 120° et dans l'acide acétique, en *oxy-cyclohexyl-cyclohexyl-propane* $C_6H_{10}(OH)-CH_2-CH_2-C_6H_{10}$, isolé à l'état de *dinitrobenzoate*, F. 88°. Le diacétate ci-dessus, partiellement hydrogéné, forme avec l'anhydride maléique un *produit d'addition* $C_{12}H_{20}O_2$, F. 141°-5. La cyclohexanone est condensée avec le dérivé Mg de l'alcool propargylique en *oxy-cyclohexylpropinol* $C_6H_{10}(OH)-C \equiv C-CH_2OH$, F. 51°, Eb.: 130°-134°, *formiate*, Eb.: 149°-150°, *monobenzoate*, F. 47°, Eb.: 166°-167°, *diacétate*, Eb.: 151°-155°. L'alcool propargylique a été transformé en *méthinesulfonate*, Eb.: 109°-110°, *toluènesulfonate*, Eb.: 117°-120°, *étheryltylique*, F. 111°, ce dernier, par l'action prolongée de C_2H_5MgBr est transformé en *éther tritylique du trityl-1-oxy-3-propine* $(C_6H_5)_3C.O.CH_2-C \equiv C(C_6H_5)$, F. 191°.

Sur la cyclohexylidène-2-cyclohexanone, un isomère de la Δ_1 -cyclohexényl-2-cyclohexanone; REESE J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 384-394). — La chlorocyclohexylcyclohexanone $C_6H_{10}Cl-C_6H_9O$, traitée par CH_3ONa à basse température, est transformée en *cyclohexylidène-2-cyclohexanone* (I), F. 57°, Eb.: 105° *semicarbazone*, F. 186°-188°, oxydée par l'acide perbenzoïque ou par H_2O_2 , alcaline en une *oxydétolone* (III), F. 98°; cette dernière est réduite



par H sur Pt dans l'*oxydoalcool* correspondant $C_{12}H_{20}O_2$, F. 94°, qui régénère (III) par oxydation chromique. (I) est transformé par la chaleur dans la Δ_1 -cyclohexénylcyclohexone (II), qui est obtenue par l'action de la pyridine à chaud sur la chlorocyclohexylcyclohexanone; (II) est transformée dans (I) par l'action des alcalis. L'hydrogénation catalytique de (I) et de (II) donne la cyclohexylcyclohexanone. L'oxydation de (II) par H_2O_2 , alcaline donne l'*acide cyclohexényl-oxy-capronique* :

$C_6H_9-CHOH-(CH_2)_4-CO_2H$
 F. 70°, avec (III), hydrogéné en *acide cyclohexyl-oxy-capronique*, F. 41°, Eb.: 160°-170°, oxydé en *acide cyclohexyl-oxocapronique* $C_6H_9CO-(CH_2)_4-CO_2H$, F. 57°-58°, *semicarbazone*, F. 176°-177°, l'acide cyclohexylidène-oxy-capronique précèdent est déshydraté par la chaleur en *acide cyclohexylidène-hexène-oïque* $C_6H_9-CH=CH-(CH_2)_4-CO_2H$, huile, Eb.: 173°-180°, hydrogéné en *acide cyclohexylhexanoïque*, F. 32°-33°, Eb.: 145°. La distillation de (III) fournit une cétone, *semicarbazone* $C_{11}H_{20}O_2N_2$, F. 224°. La (*chloro-1'-méthyl-3'-cyclohexyl*)-2-méthyl-3-

cyclohexanone, F. 95°, obtenue par action de ClH gazeux sur la méthyl-3-cyclohexanone est transformée par CH_3ONa dans la cétone, F. 71°, *semicarbazone*, F. 171°.

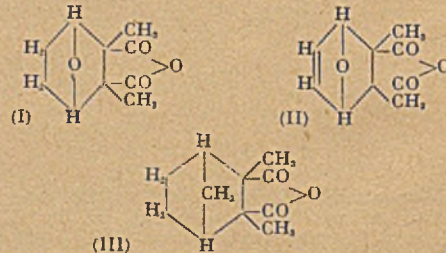
Sur la condensation de l'o-méthylène-cyclohexanone avec l'ester malonique; MANNICH C. et KOCH W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 803-805). — L'o-diméthylaminométhylcyclohexanone :

$C_6H_9O-CH_2-N(CH_3)_2$, se décompose facilement avec mise en liberté de diméthylamine et réagit comme o-méthylène-cyclohexanone sur l'ester malonique pour donner le *cyclohexanonylméthylmalonate d'éthyle* $C_6H_9O-CH_2-CH(CO_2C_2H_5)_2$, huile, Eb.: 195°-197°, *semicarbazone*, F. 108°, dont l'acide libre est *décarboxylé* par la chaleur en *acide β -cyclohexanonylpropionique*, F. 65°, Eb.: 180°, *semicarbazone*, F. 186°; ce dernier, chauffé avec l'anhydride acétique, donne la *lactone de l'énol* correspondant ou *hexahydrocumarine* $C_6H_{10}O_2$, huile, Eb.: 141°-142°, *amide de l'acide*, F. 160°.

Sur les aldéhydes méthoxy-4-, éthoxy-4- et méthoxy-4-méthyl-1- Δ_1 -tétrahydrobenzoïques; FIESSLMANN H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 881-891). — La condensation de l'éthoxyprène :

$CH_2=CH-C(OC_2H_5)=CH_2$, avec l'acroléine additionnée d'un peu d'hydroquinone, fournit l'*aldéhyde éthoxy-4- Δ_1 -tétrahydrobenzoïque*, Eb.: 104°-105°, *semicarbazone*, F. 163°; *aldéhyde méthoxy-4- Δ_1* : 94°-95°, *semicarbazone*, F. 151°, *dinitro-phénylhydrazone*, F. 163°, combinaison avec le dimédon, F. 142°; avec l'aldéhyde crotonique et le méthoxyprène on obtient l'*aldéhyde méthoxy-4-méthyl-2- Δ_1 -tétrahydrobenzoïque*, Eb.: 102°, *dinitro-phénylhydrazone*, F. 125°, combinaison avec le dimédon F. 163°. L'oxydation des aldéhydes éthoxy-4-, et méthoxy-4-méthyl-2-tétrahydrobenzoïques par $AgOH$ a donné les *acides cyclohexanone-4-carbonique-1, oxime*, F. 148°, *semicarbazone*, F. 196°, et *méthyl-2-cyclohexanone-4-carbonique-1, semicarbazone*, F. 205°. L'*oxime de l'aldéhyde Δ_1 -tétrahydrobenzoïque*, Eb.: 106°-108°, a été déshydraté en *Δ_1 -tétrahydrobenzoximilite*, Eb.: 74°. Ces aldéhydes ont été hydrogénés, sur PtO_2 , en *alcool méthoxy-4- Δ_1 -tétrahydrobenzoylique*, Eb.: 116°, *p-nitrobenzoate*, F. 111°-5; et en *alcool Δ_1 -tétrahydrobenzoylique*, Eb.: 82°, *p-nitrobenzoate*, F. 62°; *acétate de l'énol de l'aldéhyde Δ_1 -tétrahydrobenzoïque*, Eb.: 91°-92°.

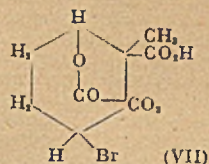
La synthèse de la cantharidine; ZIEGLER K., SCHENCK G., KROCKOW E. W., SIEBERT A., WENZ A. et WEBER H. (*Ann.*, 1942, 551, 1-79). — La synthèse de la cantharidine (I) ne peut être réalisée à partir



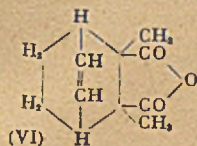
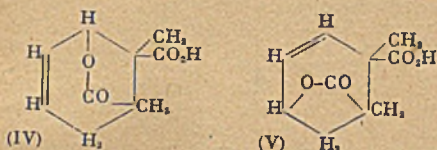
de l'anhydride diméthylmaléique, car ce dernier ne s'additionne pas au furan pour former (II) dont l'hydrogénation donnerait (I). L'endométhylène-3.6-hexahydroprolatale de méthyle, obtenu par hydrogénation et estérification du produit d'addition de l'anhydride maléique au cyclopentadiène, a été méthylé en *méthylène-cantharidine* (III), F. 206°, hydrolysée en *acide trans méthylène-cantharidinique*, F. 320°-323°, instable, régé-

nérant l'anhydride dans l'eau chaude. L'addition du butadiène au nitrile fumarique et à l'anhydride diméthylmaléique fournit respectivement le *trans-dicymo-4.5-cyclohexène-1*, F. 125°, Eb₁₁: 160°-170°, et l'*anhydride diméthyl-1.2-tétrahydro-1.2.3.6-phthalique*, F. 101°, hydrogéné dans l'anhydride diméthyl-1.2-hexahydrophthalique, F. 129°, rencontré par Gadamer (Arch. d. Pharm., 1917, 255, 290) parmi les produits de dégradation de la cantharidine, et nommé par lui désoxy-cantharidine; ce dernier est bromé en un dérivé dibromé-4.5, C₁₀H₁₂O₂Br₂, F. 181°, chauffé à 100° avec la triméthylamine anhydre, ce dibromure donne l'anhydride diméthyl-1.2-dihydro-1.2-phthalique, F. 70°, Eb₂: 112°, dibromure C₁₀H₁₀O₂Br₂, F. 126°, imide correspondante, F. 136°. L'addition de la N-bromosuccinimide au butadiène donne l'anhydride bromo-6-diméthyl-1.2-tétra hydro-1.2.3.6-phthalique, qui existe sous 2 formes, F. 106°, stable, et F. 72°, perdant spontanément BrH; la déc. du bromure brut, à 180°, donne l'acide diméthyl-1.2-dihydrophthalique, F. 158°; chauffé avec HONa à 20 0/0, ce bromure fournit un acide lactonique, l'acide isocantharique N°2 (IV), F. 204°-206°, hydro-

rique (VII), F. 185°-186°, ester méthylique,



F. 115°-116°; par l'action de la chaleur, VII perd BrH et donne de l'acide cantharique, le produit de déc. possède l'action vésicante de la cantharidine, mais celle-ci n'a pu être isolée à l'état cristallisé parmi les produits de dégradation du sel d'Ag par Br, on a aussi isolé, un ester diméthylrique C₁₁H₁₄O₂Br(OCH₃)₂, F. 119°, l'ester lactonique d'un acide oxytricarbonique C₁₁H₁₄O₅(OCH₃)₂, F. 184°-185°, et un acide lactone dicarbonique C₁₁H₁₄O₄, F. 296°-297°, anhydride, F. 296°-297°.

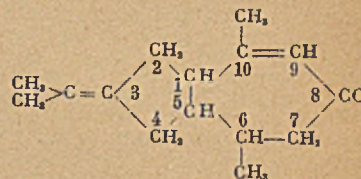


géné en acide dihydroisocantharique, F. 263°, ester méthylique, F. 65°; le produit d'hydrolyse du bromure, traité par le chlorure d'acétyle donne l'anhydride diméthyl-1.2-acétoxy-6-tétrahydro-1.2.3.6-phthalique, F. 101°-5-102°. Dans l'action de la triméthylamine sur le dibromure ci-dessus, il se forme en outre un acide pseudocantharique (V), F. 187°, hydrogéné en acide dihydroisocantharique, F. 270°-275°, ester méthylique, F. 100°. L'addition de l'anhydride diméthylmaléique au cyclohexadiène, à 170°-180°, fournit l'anhydride diméthyl-1.2-endovinyllène-3.6-hexahydrophthalique (VI), F. 263°-5, qui doit avoir la constitution d'un anhydride endo-dicarbonylique; il n'a pu être oxydé en dicétone correspondante, qui, par réduction aurait pu donner un glycol susceptible d'être déshydraté en cantharidine; il est oxydé par l'hypobromite en milieu alcalin, en un acide bromolactonique C₁₁H₁₄O₄Br, F. 231°-232°, ester méthylique, F. 164°-165°; par ébullition de la solution aqueuse du sel de Na de l'acide bromolactonique, on obtient la dilactone correspondante C₁₁H₁₄O₄, F. 375°, hydrolysé par HONa.2 n en un acide oxytricarbonique, C₁₁H₁₄O₅.H₂O, ester monométhylrique, F. 177°-178°. L'oxydation de VI par MnO₂.K donne l'anhydride diméthyl-1.2-endo-dioxyéthylène-3.6-hexahydrophthalique, F. 303°, produit d'addition avec l'acétone C₁₁H₁₆O₄, F. 214°-215°, dinitrate C₁₁H₁₄O₆N₂, F. 157°-158°; ce dioxy-acide est oxydé par NO₂H dilué en acide dicéto-4.5-endoéthylène-3.6-diméthyl-1.2-hexahydrophthalique, F. 338°-340° (déc.), ester diméthylrique, F. 173°-174°; l'oxydation du dicétoacide par NO₂H fumant fournit le dianhydride de l'acide diméthyl-1.2-cyclohexane-cis-tétracarbone-1.2.3.6, F. 245°-246°; esters tétraméthylriques cis, F. 108°-109°, et trans, F. 111°-112°, esters diméthylriques-1.2, huile, et F. 208°. Le sel de Ag de l'ester diméthylrique précédent, traité par Br dans CCl₄, fournit l'acide épiphidrobromocantha-

L'halogénéation des substances non saturées; ZIEGLER K., SPATH A., SCHAAP E., SCHUMANN W. et WINKELMANN E. (Ann. 1942, 551, 80-119). — Étude de l'halogénéation des composés éthyléniques par les dérivés N-halogénés des amides et des imides. La réaction de la N-bromophthalimide sur un excès de cyclohexène bouillant fournit 50 0/0 de bromo-1-cyclohexène-2, Eb: 50°-55°, 21 0/0 de dibromure de cyclohexène, et 21 0/0 d'un produit d'addition C₁₁H₁₄O₂NBr, F. 132°-133°; la réaction est moins facile dans CCl₄ ou dans CHCl₃. La N-chlorophthalimide ne réagit pas sur le cyclohexène bouillant; à 140°, il se forme seulement 12,3 0/0 de chloro-1-cyclohexène-3, et une petite quantité d'un produit d'addition. La dichloramine T perd immédiatement la moitié de son halogène actif au contact du cyclohexène, et la seconde moitié après plusieurs heures d'ébullition, avec formation de chlorocyclohexène et de toluènesulfamide. On obtient également du chlorocyclohexène par action sur le cyclohexène, de la N-chloro-N-benzoyl-p-toluènesulfamide, F. 59°-63°, de la N-chloro-di-p-toluènesulfimide, F. 100°-102°, de la N-chlorosaccharine et de la chloramide trichloracétique, avec ces deux dernières il se forme aussi les produits d'addition, F. 169°, et 84°; avec la N-bromosaccharine on obtient du bromocyclohexène et un produit d'addition, F. 128°. La N-p-dichloracétanilide, la N-chloro-p-nitroacétanilide, et la N-o-p-trichloracétanilide réagissent aussi comme agents substituants de Cl sur le cyclohexène, la N-chloro-p-nitroacétanilide se comporte de façon particulière et donne des proportions égales de mono- et de dichlorocyclohexène, même avec un excès de cyclohexène. Le N,N'-dichlorovéronal et l'acide N,N',N''-trichlorocyanurique agissent aussi comme chlorurants. La N-bromosuccinimide agit uniquement comme agent bromurant, il ne se forme jamais de produit d'addition, dans le cas du cyclohexène, du triméthyléthylène, du méthyl-2-hexène-2 (formation de bromo-méthyl-2-hexène, Eb₁₁: 54°), du n-octylène (bromo-octylène, Eb₁₁: 69°), du diisobutylène (monobromodiisobutylène, Eb₁₁: 53°), du nonène-4 (monobromononène, Eb: 99-112°), du dodécylène (monobromododécylène, Eb₁₁: 55°-57°), du phényl-1-propylène-1, du diphenyl-1.1-propylène-1 (bromure de γ-γ-diphénylallyle, Eb₁₁: 96°-98°), du diphenyl-1.1-n-butylène-1 (bromure (C₆H₅)₂C=CH-CHBr-CH₃, F. 82°), et du pinène (formation de produits complexes non déterminés); le temps de réaction est très variable avec la constitution du dérivé éthylénique, par exemple, 1080 minutes pour (C₆H₅)₂C=CH-CH₃, et 10 minutes pour (CH₃)₂C=CH-CH₂-CH₃, dans CCl₄ bouillant. Ces dérivés monohalogénés ont été transformés, par l'action de la quino-

léine bouillante, respectivement, en cyclohexadiène-1.3, méthyl-2-hexadiène-2.4, Eb₁₁: 107°, nonadiène-2.4 (ou 4.6), Eb₁₁: 85°-88°, dodécadiène (probablement 1,3), Eb₁₁: 101°, F. — 52°, cyclohexadiène, diméthyl-2.9-décadiène-2.8, Eb₁₁: 88°; le dodécatriène-1.3.5, F. — 34°, Eb₁₁: 100°-108°, a été obtenu à partir du dibromododécylène, Eb₁₁: 86°. On a aussi bromé, avec la bromosuccinimide, le crotonate de méthyle en γ-bromocrotonate de méthyle, Eb₁₁: 83°-85°, acide-γ-bromocrotonique, F. 74°, transformé par HONa en oxyde d'ω,ω'-dicarboxyallyle (CO₂H-CH=CH-CH₂)₂O, F. 195°; le β-méthylcrotonate de méthyle en γ-bromo-β-méthylcrotonate de méthyle, Eb₁₁: 84°-89°, l'oléate de méthyle fixe plus d'un atome de Br.

Études sur les matières végétales volatiles. XIII. Sur les α- et β-vétivones; NAVES Y. R. et PERROTTET E. (Helv. Chim. Acta, 1941, 24, 3-29). — Les α et β vétivones isolées des essences de vetiver possèdent la même formule plane. Ce sont des isomères



stériques. Leur structure probable est déduite de considérations de tension et d'encombrement dont on recherche la confirmation dans l'étude des propriétés physiques. Les dérivés dihydro-9-10 sont sans doute mésolides et la structure 1-c-5-c-10 c correspond probablement à l'α-vétivone. Propriétés physiques des vétivones, sesquiterpènes et vétivanes α et β. Les parachors présentent des anomalies provenant des contraintes tensionnelles; les réfractations moléculaires sont plus élevées dans la série α, ce qui est en contradiction avec les Eb₁₁, d et n_D plus élevés de cette même série; par contre les moments de dipôle sont en accord; valeurs des dispersions de réfraction, valeurs de Darrois et « réfractive intercept »; discussion des spectres Raman qui sont très voisins; recherche des fréquences caractéristiques du système vétivanique; les courbes d'absorption U-V sont semblables mais avec des différences marquées surtout pour les sesquiterpènes.

Vétivones régénérées des semicarbazones; α, Eb₁₁: 126°-127°, Eb₁₁: 144°-144°5; F. 51°-51°5; d. (surf.) = 1,0035, n_D²⁰ = 1,5370, [α]_D²⁰ = + 238°25 (alc.) β: Eb₁₁: 130°-132°, Eb₁₁: 140°-142°, F. 44°-44°5, d₄²⁰ = 1,0001, n_D²⁰ = 1,5309, [α]_D²⁰ = — 38°92 (alc.). Semicarbazones α: F. 222°-223°; [α]_D²⁰ = + 334°20 (ac. acét.) β: F. 228°-229°; [α]_D²⁰ = — 71°10 (ac. acét.); dinitro-2.4-phénylhydrazones α: F. 149°; β: F. 190°-191°. Réactions colorées des α- et β-vétivones. La deshydrogénation de l'α-vétivone par le sélénium donne 2,3 0/0 de vétivazulène et de l'eudalinol. Ozonolyse des vétivones et vétivanes α et β. La réduction des semicarbazones des vétivones selon Wolff-Kishner fournit les sesquiterpènes α: (41,6 0/0) Eb₁₁: 124°; d₄²⁰ = 0,9244; n_D²⁰ = 1,5171; [α]_D²⁰ = + 98°64 et β: (50 0/0) Eb₁₁: 103°-103°5; d₄²⁰ = 0,9240; n_D²⁰ = 1,5112; [α]_D²⁰ = — 33°76. L'hydrogénation catalytique (PtO₂) conduit aux vétivanes α: Eb₁₁: 102°-103°; d₄²⁰ = 0,8919; n_D²⁰ = 1,4820; [α]_D²⁰ = — 3°21 et β: Eb₁₁: 101°-102°; d₄²⁰ = 0,8807; n_D²⁰ = 1,4757; [α]_D²⁰ = — 2°96. L'hydrogénation catalytique (PtO₂) des vétivones donne un mélange de vétivane et

de vétivanols (tétrahydro-vétivanols); β vétivanols: 1° F. 108°-108,5; $[\alpha]_D^{20}$: inactif; dinitro-3,5-benzoate F. 161°-161,5; allophanate F. 196°-196,5; α vétivanols: allophanate F. 218°-218,5; α vétivanols: mélange (?) incristallisable Eb.,: 132°-134°; $d^{20} = 0,9758$; $n_D^{20} = 1,4962$; $[\alpha]_D^{20} = \pm 0$; un seul allophanate isolé F. 225°-226°; dinitro-3,5-benzoate huileux. L'oxydation chromique des vétivanols donne les vétivanones β : Eb.,: 134°-136°; F. 38°; $n_D^{20} = 1,4852$; semicarbazone F. 198°-199°; dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 152°-152,5; α : semicarbazone F. 224°-225°; dinitro-2,4-phénylhydrazone F. 95°-95,5 puis 131°-132°. Tableau des constantes diélectriques et moments permanents. (Français.)

Déshydrogénation du cyclooctène; GOLDWASSER S. et TAYLOR H. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, 61, 1260-1263). — A cause de l'importance de la connaissance des propriétés des hydrocarbures constituants de l'essence, on a pensé qu'il était nécessaire d'étudier la déshydrogénation catalytique de certains carbures. Les auteurs décrivent l'appareil qu'ils ont utilisé pour ce travail. Dans le cas du cyclooctène, la déshydrogénation sur l'oxyde de chrome donne du styrène et pas de cyclooctatène; les chaînes fermées à 8 atomes de carbone semblent donc avoir tendance à donner des chaînes à 6 atomes à 300° et au-dessus.

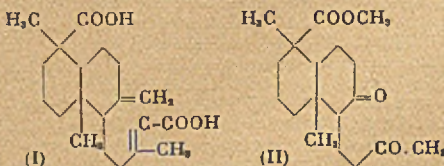
Néomenthol et pentachlorure de phosphore; HÜCKEL W. et KÜMMERLE K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 115-120). — La substitution de OH par Cl dans le néomenthol se produit différemment de celle du menthol, et de manière analogue à celle trouvée par Whitmore et Johnston (*J. Am. Chem. Soc.*, 1938, 60, 2539) pour certains alcools aliphatiques. Le menthol est transformé en chlorures de menthyle et de néomenthyle, en proportions variables selon les conditions. Le *d*-néomenthol fournit principalement du chlorure de néomenthyle racémisé et du *tert*-chloro-4-menthane, dans les proportions de 3 à 2, avec de petites quantités de chlorures de *l*-menthyle et de *d*-néomenthyle, en proportions sensiblement égales; une partie du chloro-4-menthane se retrouve sous la forme de *p*-menthanol-4.

L'autoxydation des hydrocarbures, sur le peroxyde de *p*-menthène et les peroxydes méthylés; HOCK H. et LANG S. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 300-313). — Le *p*-menthène-3-inactif fixe O, vers 50°, pour former un peroxyde C₁₀H₁₈O₂, Eb.,: 57°-57,5; $D^{20} = 0,9601$, $n_D^{20} = 1,47812$, réduit par le sulfite de Na en *p*-menthène-3-ol-2, Eb.,: 64°, lequel est oxydé par CrO₃ en carvénone inactive, Eb.,: 90°-92°; on a aussi retiré du produit brut d'oxydation, de l'oxyde de menthène, du carvénol, et du menthane-trans-diol-3,4, Eb.,: 85°. Ce peroxyde est méthylylé par le sulfate de méthyle en un méthylperoxyde C₁₁H₂₀O₂, Eb.,: 33°-34°. On a aussi préparé les peroxydes de l'ac-méthyl-1-tétraline et du cyclohexène, qui ont été méthylés en méthyl-peroxydes correspondants, Eb.,: 72°-75 et Eb.,: 19°-5.

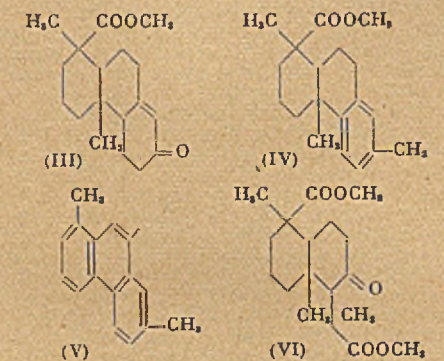
L'activité optique des composés terpéniques; HÜCKEL W. et KALUBA H. (*Ann.*, 1942, 550, 269-287). — L'influence du solvant sur le pouvoir rotatoire du bornéol est faible, elle est très prononcée dans le cas de l'isobornéol; cette influence est plus forte pour l'éther méthylique du bornéol que pour le bornéol lui-même, tandis que c'est l'inverse pour l'éther méthylique de l'isobornéol, l'influence du solvant est plus faible pour l'éther isobornylique; enfin,

l'influence du solvant est plus prononcée pour l'éther du bornéol que pour l'éther de l'isobornéol. Ces éthers méthyliques du bornéol et de l'isobornéol ne se comportent pas, au point de vue optique, comme des antipodes. Les solvants susceptibles d'échanger un proton, et par suite de former une liaison H avec l'atome d'oxygène du groupe éther-oxyde, abaissent le pouvoir rotatoire, d'autant plus que H est plus acide, dans l'ordre, alcool éthylique, acide acétique, acide formique, dans ce dernier solvant le pouvoir rotatoire est diminué de près de moitié; les solvants de moment dipole élevé, comme le nitrométhane, l'acétonitrile, ont une influence du même ordre que celle de l'alcool. CS₂ est le seul solvant qui élève le pouvoir rotatoire de manière notable. C₆H₆, CCl₄, l'éther, le cyclohexane sont sans influence notable. L'isobornéol est plus soluble que le bornéol dans un grand nombre de solvants, la solubilité augmente dans l'ordre suivant: CCl₄, C₆H₆, cyclohexane, dioxane, alcool éthylique, alcool méthylique (tableaux numériques, p. 281 et 285).

Sur les diterpènes. XLV. Dégradation de l'acide agathène-dicarboxylique par l'ozone; RUZICKA L., BERNOLD E. et TALLICHET A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 223-237). — La formule probable (I) est confirmée par l'action d'O₃ sur le diester méthylique qui donne de l'acide oxalique, du formaldéhyde et un dicéto ester (II) F. 211°-213° et 217°-219°



$[\alpha]_D^{20} = + 69,5$ (CHCl₃), ainsi qu'un peroxyde (à l'une des deux fonctions cétones) F. 166°-167° $[\alpha]_D^{20} = + 171,2$ (CHCl₃) qui hydrogéné par 3H₂ (PtO₂)

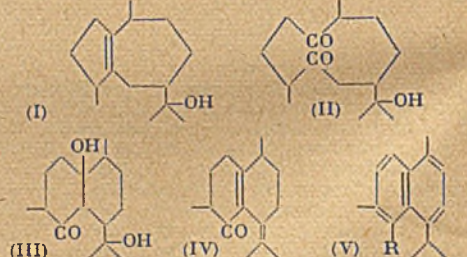


donne un diol qui par CrO₃ donne (II). La déshydratation très facile de (II) donne un céto ester (III) F. 117°; semi-carbazone F. 233° ayant l'absorption UV des cétones α, β -éthyléniques. L'action de IMgCH₃ suivie d'une distillation donne un ester diéthylénique F. 73°-74° dont l'absorption UV correspond à 2 doubles liaisons conjuguées dans 2 cycles différents (type ac. abiétique) par isomérisation du produit initial de déshydratation (type ac. lévo-pimarique). La déshydrogénation au noir de Pd donne un ester méthylique (IV) F. 98°; celle au Se le pimanthrène (V) F. 86°. La fraction acide d'ozonisation donne après méthylation un diester F. 165°-166° $[\alpha]_D^{20} = + 14,2$ (CHCl₃) sans doute VI et un monoester F. 173°-174°, provenant d'une dégradation plus poussée ou de la présence dans le produit initial d'un isomère ayant une double liaison β, γ .

L'ester diméthyl. de I donne avec l'anhydride maléique un corps de structure inconnue dont l'ester tétraméthyl. a $[\alpha]_D^{20} + 28,5$ (CHCl₃). (Allemand.)

Sur les triterpènes. LVIII. Préparation de l'épi- β -amyrine à partir de l'acide β -boswellinique et de la β -amyrone; RUZICKA L. et WIRZ G. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 248-252). — La réduction (Wolff-Kishner) de l'acétyl- α -boswellinaldéhyde donne l'épi- β -amyrine C₃₀H₄₈O F. 225°, $[\alpha]_D^{20} = + 73,3$ (CHCl₃) donnant un acétate F. 128° et par oxydation chromique la β -amyroné F. 168° (semicarbazone F. 248°-249°). Celle-ci par Na + alcool ou H₂ (Pt) donne la β -amyrine mais par H₂ (Raney) à 200° sous 60 kg/cm, un mélange dont on sépare l'épi- β -amyrine. L'épimérisation ne se fait pas par l'éthylate de Na. (Allemand.)

Sur les sesquiterpènes. XLVI. Transformation du guaïol en cadaline; PLATTNER Pl. A. et MAGYAR G. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 191-197). — L'oxydation MnO₂K du guaïol donne une dioxycétone C₁₅H₂₄O₂ F. 220°-221°; $[\alpha]_D^{20} = + 50$ ° (alc.); la fonction cétone ne donne pas de dérivés par empêchement mais est décelable par l'absorption UV; NaOH fait perdre 2H₂O comme aux corps β -oxy carbonylés et donne une cétone à 2 doubles liaisons conjuguées avec le C = O, Eb.,: 140°-143°; $[\alpha]_D^{20} = + 128$ ° (alc); $d_4^{20} = 1,008$ $n_D^{20} = 1,5295$. La double liaison du guaïol se trouve entre 2 at. de C entièrement substitués; la non-réactivité du C = O rend probable la formule I qui par oxydation donne l'oxydicétone II s'isomérisant en dioxycétone III, se déshydratant en IV.



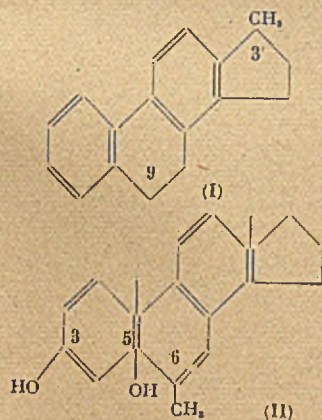
La déshydrogénation (noir de Pd, 300°) de IV donne en tube scellé la cadaline (V; R = H) picrate F. 115°, trinitrobenzénate F. 113° et en tube ouvert l'oxycadaline (V; R = OH). (Allemand.)

Le dosage de l'acide dextropimarique dans les mélanges de résines naturelles; SANDERMANN W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 174-178). — Dupont a montré (*Bull.* (4), 1921, 29, 727; 1924, 35, 886) que le pouvoir rotatoire de l'acide dextropimarique n'est pas modifié par action de ClH en solution alcoolique, tandis que le pouvoir rotatoire de l'acide lévopimarique tombe à une faible valeur. L'auteur dose l'acide dextropimarique dans les mélanges de résines naturelles, en déterminant le pouvoir rotatoire après 2 heures d'Eb. dans l'acide acétique. Le 0/0 d'acide dextropimarique se calcule par $\frac{\alpha_D + 81 \times 100}{138}$ on a ainsi trouvé 38,4 0/0 dans le galipot, et 23,4 0/0 dans la résine de pin.

Sur quelques dérivés de l'i-androstane; BUTENANDT A. et SURANYI L. A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 591-597). — Le toluènesulfonate de déhydroandrostérone, F. 153°-154°, chauffé avec l'acétate de K dans l'acétone, donne la *i*-androstanol-6-one-17, F. 136°-138°; $\alpha_D^{20} = 122$ ° dans l'alcool, acétate, F. 113°-114°. semicarbazone, F. 237°-

240°; traité par BrH, l'acétate précédent donne la *bromo-3-Δ₁-androsténone-17*, F. 174°, transformée par l'acétate d'Ag en *acétate de déhydroandrosténone*, F. 164°-165°. L'hydrogénation sur PtO₂ de l'acétate de *i*-androstanolone fournit l'*androstanol-17*, F. 158°-159°. L'*i*-androstanolone est oxydée par CrO₃ en *i*-androstandione-6.17, F. 182°-183°, *dioxime*, F. 269°-271°, laquelle, avec acide acétique + SO₃H₂, donne l'*acétate d'androstanol-3-dione-6.17*, F. 197°-198°. Par l'action de la levure de bière, la *i*-androstandione est transformée en *i*-androstanol-17-*one-6*, F. 182°-183°, *acétate*, F. 109°-110°; et par BrH, dans l'acide acétique, en *bromo-3-androstandione-6.17*, F. 184°, régénérant la *i*-androstandione par l'action de l'acétate de K, et transformée par la quinoléine bouillante en Δ₁(?)*-androsténone-6.17*, F. 191°-191°5, également obtenue par l'ébullition de la solution de *i*-androstandione dans la quinoléine, et oxydée par l'acide perbenzoïque en un *oxyde* C₂₁H₃₂O₂, F. 174°-176°; cette androsténone est hydrogénée sur Pd en *androstandione-6.17*, F. 134°-135°, *dioxime*, F. 288°-290°. La semicarbazone de la déhydroandrosténone, traitée par C₂H₅ONa, fournit le Δ₁ *androsténo-3*, F. 131°, *acétate*, F. 91°-93°, dont le *toluènesulfonate*, F. 136°, traité par l'acétate de K, puis oxydé par CrO₃, donne la *i* *androstano-6*, F. 122°-122°5.

Transformation des hormones stéroïdes en méthylhomologues du cyclopenténophénanthrène; BUTENANDT A. et SURANYI L. A. (*Ber. dtisch. chem. Ges.*, 1942, 75, 597-606). — Le Δ₁-androsténediol, chauffé avec Se à 310°-320°, est transformé en *méthyl-3'-cyclopenténophénanthrène* (I),

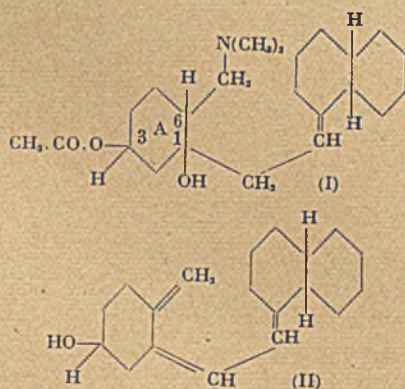


F. 125°-126°, *picrate*, F. 115°-116°, *trinitrobenzolate*, F. 150°-151°, *trinitrotoluale*, F. 92°. Le Δ₁-androsténo-3 est oxydé par l'acide perbenzoïque en un *oxyde*, F. 151°-152°, qui, avec CH₂MgI, donne le *méthyl-6-androstandiol-3.5* (II), *monoacétate*, F. 137°-138°, déshydrogéné sur Se en *méthyl-9-cyclopenténophénanthrène*, F. 98°-101°, *picrate*, F. 150°-151°, *trinitrobenzolate*, F. 167°-168°. L'*oxyde d'androsténo-3.17*, *diacétate*, F. 165°, est transformé par CH₂MgI en *méthyl-6-androstanol-3.5.17*, F. 166°-167°, qui est déshydrogéné sur Se en *diméthyl-3.9-cyclopenténophénanthrène*, F. 78°-78°5. Le Δ₁(?)*diméthyl-6.17-androsténediol-6.17*, C₂₁H₃₂O₂ + H₂O, F. 80°-85°, obtenu par action de CH₂MgI sur la Δ₁(?)*androsténone-6.17*, a été déshydrogéné en *triméthyl-3.3'.9-cyclopenténophénanthrène*, F. 96°-97°, *picrate*, F. 154°-155°, *stypnane*, F. 159°-160°, *trinitrobenzolate*, F. 160°-161°; ce triméthylcyclopenténophénanthrène s'obtient aussi à partir de la déhydroandrosténone, qui est oxydée par l'acide perbenzoïque en un *oxyde*, F. 220°-221°, puis par CH₂MgI en *diméthyl-6.17-*

androstanol-3.5.17, huileux, qui est déshydrogéné sur Se. Le dérivé sodé du méthyl-2-cyclopentanone-1-carbonate-2 d'éthyle est méthylé par CH₂Br en *diméthyl-2.5...*, Eb₁₀: 110°-125°, décarbonylé en *diméthyl-2.5-cyclopentanone-1*, Eb₁₀: 146°-147°, *semicarbazone*, F. 196°-197°.

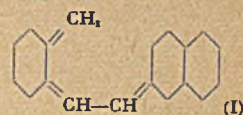
Sur le dihydrate de l'acide dicholestérylpyrophosphorique symétrique; WAGNER-FAUREG P. et LENNARTZ T. (*Ber. dtisch. chem. Ges.*, 1942, 75, 178-179). — Le composé obtenu par Euler (*Ber. dtisch. chem. Ges.*, 1929, 62, 2451), en traitant la cholestérol par POCl₃ dans la pyridine est bien le dihydrate d'un acide dicholestérylpyrophosphorique [C₂₇H₄₆O₂(OH)₂]₂O. car il forme un *sel monopotasique* C₅₄H₉₂O₄P₂K, lamelles F. 186°-189°, et un *sel monosodique* C₅₄H₉₂O₄P₂Na, F. 178°-180°, le *sel tétrasodique*, F. 265°-270°; le dosage Zerewitinoff sur ce dihydrate indique 4 H actifs.

Recherches sur la préparation des vitamines antirachitiques, substances avec un hydroxyle dans le noyau A; DIMROTH K. et STOCKSTROM A. (*Ber. dtisch. chem. Ges.*, 1942, 75, 510-521). — Synthèses de produits de constitution analogue à celle de la vitamine D. L'*α*-acétoxy-3-(diméthylaminométhyl)-6-cyclohexanone est condensée par le dérivé Mg du bromure d'*α*-déchahydro-naphtylidène-éthyle en un *alcool tertiaire* (I), qui existe sous 2 formes, F. 188°5 et



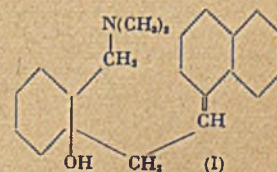
135°; avec le β-acétoxy-3-(diméthylaminométhyl)-6-cyclohexanone on obtient de même un *alcool tertiaire* analogue F. 148°-149°; l'alcool F. 135° est transformé par PBr₃ en un bromure, lequel, traité par HOK donne l'*α-épi-acétoxy-3-(diméthylaminométhyl)-6-cyclohexylidène-1-(déchahydro-naphtylidène-éthyle)-1*, qui existe sous 2 formes, F. 176°-178°, maximum d'absorption à 238 mμ, et F. 156°-157°, sans absorption à 238 mμ; l'alcool tertiaire F. 188°5, donne par le même traitement des oxyaminodiènes F. 140°-141°, avec absorption à 238 mμ, et F. 103°-104°, sans absorption; l'alcool F. 148°-149°, donne des oxyaminodiènes F. 95°-97°, avec absorption à 238 mμ, et F. 103°-104° identique au précédent. La dégradation de l'iodométhylate de l'oxyaminodiène F. 176°-178°, fournit un *oxytriène* (II), F. 80°-81°, avec maximum d'absorption à 265 mμ; les oxyaminodiènes F. 95°-97°, 140°-141°, 156°-157° et 103°-104°, conduisent de même à des *oxytriènes* respectivement F. 102°, absorbant à 265 mμ, F. 102°, identique au précédent, F. 138°-139°, et F. 98°-99°. On a aussi condensé l'acétoxy-5-(diméthylaminométhyl)-6-cyclohexanone avec le dérivé Mg du bromure d'*α*-déchahydro-naphtylidène-éthyle en un *alcool* C₂₂H₃₄O₂N, F. 108°-109°, lequel a été transformé en un *oxyaminodiène*. F. 165°-166°.

Recherches synthétiques sur la préparation de vitamines antirachitiques; DIMROTH K. et STOCKSTROM E. (*Ber. dtisch. chem. Ges.*, 1942, 75, 582-586). — Le diméthylaminométhyl-2-cyclohexanol est transformé par PCl₃ en chlorure correspondant, Eb₁₀: 55°-63° (déc.) dont le dérivé Mg est condensé avec l'aldéhyde *α*-déchahydro-naphtylidène-acétique en un alcool, qui, soumis à la dégradation d'Hofmann, fournit le *triène* (I), Eb₁₀: 70°-74°, absorption à

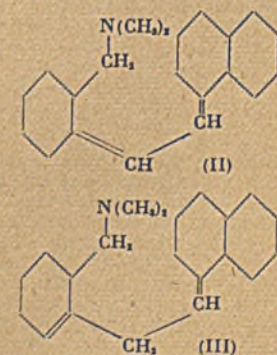


265 mμ, composé d'addition avec l'anhydride maléique, F. 180°-181°; (I) est transformé par le tétracétate de Pb en un *diacétate*, F. 153°-154°.

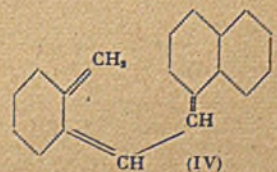
Recherches synthétiques sur la préparation de vitamines antirachitiques; DIMROTH K. et STOCKSTROM E. (*Ber. dtisch. chem. Ges.*, 1942, 75, 180-197). — Le bromure d'*α*-déchahydro-naphtylidène-éthyle, Eb₁₀: 105°-107°, est condensé, par son dérivé Mg, avec l'*o*-diméthyl-aminocyclohexanone dans l'*alcool* (I), Eb₁₀: 112°-114°, dont la constitution est démontrée par ozonolyse qui donne la *trans-α*-décalone. Les essais de déshydratation de (I) par l'acide oxalique



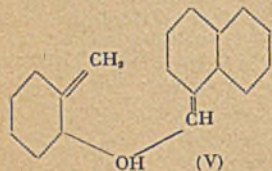
ou par SO₃KH n'ont donné que des produits résineux sans double liaison conjuguée. Le bromure correspondant à (I) (Br à la place de OH), traité par HOK, fournit l'*aminodiène* (II), Eb₁₀: 93°-94°, possédant 2 double liaisons conjuguées, tandis que par action de la pyridine, il donne l'*isomère* (III) Eb₁₀: 91°-91°;



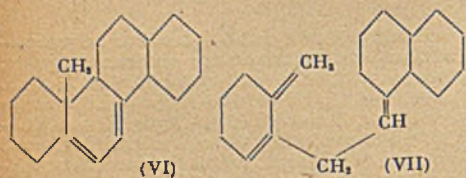
91°-91°; (II) forme un *iodométhylate*, F. 211°-213°, qui a été dégradé dans le *triène* (IV), Eb₁₀: 63°-64°, dont l'ozonolyse donne CH₂O, du glyoxal, de la cyclohexanedione-1.2 et de la *trans-α*-décalone; la déshydrogénation de (IV) sur Pt donne du chrysène; par hydrogénation, (II) et (III), fixent environ 2 mol. H₂, (IV) forme avec l'anhy-



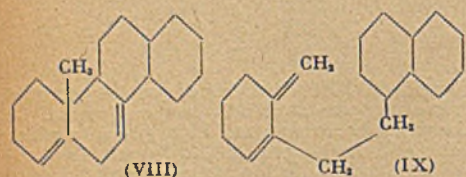
dride maléique un produit d'addition $C_{10}H_{16}O_3$, F. 181°, dont la déshydrogénation sur Pt donne du naphthalène et de l'acide naphthoïque par l'action du tétracétate de Pb, (IV) forme un diacétate, F. 154°, hydrolysé dans le diol (V), F. 166°-167°, dont l'oxydation



par le tétracétate de Pb a donné de l'ométhylenecyclohexanone et de l'acide décahydro- α -naphthylidène-acétique, F. 155°-156°. Chauffé vers 200°-220°, le triène (IV) est cyclisé dans le diène (VI), de constitution



analogue à celle de l'ergostérine; ce diène forme avec l'anhydride maléique un produit d'addition, F. 144°, dont l'ozonolyse donne un acide tétracarboxique $C_{22}H_{32}O_8$, déc. à 192°-220°. L'iodométhylate de (III) a été dégradé dans le triène (VII) isomère de (IV), Eb., 62°, cyclisé par la chaleur dans le diène (VIII), Eb., 55°-56°. Le

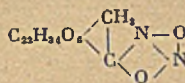


triène (VII) s'obtient aussi en soumettant l'iodométhylate de l'alcool (I) à la dégradation d'Hofmann. Le produit d'hydrogénation de (I), $C_{22}H_{34}ON$, Eb., 102°-103°, a été dégradé par l'intermédiaire de son iodométhylate dans le diène (IX), Eb., 58°-60°, hydrogéné en $C_{13}H_{22}$, Eb., 37°.

Recherches synthétiques sur la préparation de vitamines antirachitiques, recherches préliminaires sur l'introduction d'un hydroxyle dans le noyau A; DIMROTH K. et STOCKSTROM E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 326-331). — La condensation de la cyclohexanone avec le chlorhydrate de diméthylamine et CH_2O , dans l'alcool tert-amylique, fournit la diméthylaminométhyl-2-cyclohexanone, picrate, F. 148°-150°, et une substance (?), F. 98°; si la condensation est effectuée dans la décaline le rendement en cyclohexanone est moins bon et l'on obtient plus du composé F. 98°. La condensation de l'acétate de l'oxy-3-cyclohexanone avec le chlorhydrate de diméthylamine et CH_2O donne 4 substances de composition $C_{11}H_{21}O_2NCl$, deux acétoxy-3-diméthylaminométhyl-2-cyclohexanones, α , F. 154°, et β , F. 92°, et deux acétoxy-3-diméthylaminométhyl-6-cyclohexanones, α , F. 191°, et β , F. 165°. La constitution de ces derniers a été démontrée par leur dégradation en o-xylol asym. $C_8H_8(CH_2)_{1.5}(OH)^3$; les dérivés acétoxy sont d'abord saponifiés en oxy..., puis traités par $CH_2MgI + CHI_3$ en excès, ce qui donne un sel d'Am quaternaire $C_8H_8[(HOH)(CH_2)_2OH][CH_2-N(CH_3)_3]I$, qui,

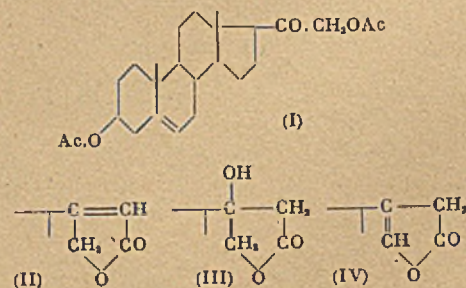
chauffé sur mousse de Pt à 100°-110°, donne l'o-xylol asym.

Sur l'acide pernitroso-désoxybilia-nique; SCHENCK M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 198-202). — La détermination de N aminé par la méthode de van Slyke (dégagement de N par action de NO_2H) donne parfois des résultats trop élevés, ce qui tient à l'introduction de groupes NOH déc. avec dégagement de N. L'auteur montre que l'acide isobilia-nique nitrosé en 7 se déc. également avec dégagement de N; la dioxime de ce même acide donne 103 0/0 de N dont 80 0/0 proviennent du groupe NOH en 7 et 23 0/0 du groupe NOH en 12. La réaction de NO_2H sur l'oxime de l'acide désoxybilia-nique donne l'acide pernitrosodésoxybilia-nique:



dec. à 110°, très facilement dec. par les alcalis avec dégagement de N_2O .

Stéroïdes et hormones sexuelles. LXVI. Préparation de lactones du type des génines de la digitale; Ruzicka L. REICHSTEIN T. et FÜRST A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 76-82). — Partant de la $\Delta_{1,4}$ -3,21-diacétoxy-prégnénone (20), (I) l'action de $BrCH_2CO_2C_2H_5 + Zn$ conduit à un mélange de la lactone de l'ac. $\Delta_{1,4}$ -3,21-dioxy-norcholadiénique F. 260°-262°;



acétate 3 (II): F. 173°-174°, $[\alpha]_D^{20} = -49,5$ (diox) et de la lactone de l'ac. $\Delta_{1,4}$ -3-acétoxy-20,21-dioxy-norcholénique (III): F. 255°-258°, $[\alpha]_D^{20} = -18,9$ (diox). Il n'a pas été possible d'isoler de lactone β,γ -éthylénique (IV) correspondant à la structure des produits naturels. (Allemand.)

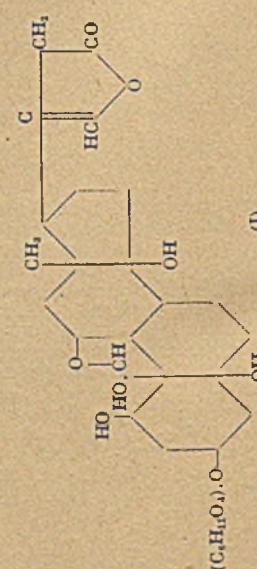
Sur la g-strophantine (ouabaine) et la g-strophantidine; MANNICH C. et SUWERT G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 737-750). — Les propriétés connues de la g-strophantine, trihydrate $C_{23}H_{44}O_{12} + 3 H_2O$, F. 241° (et non 187°-188°), dérivé hexacétylé, F. 288°-290°, conduisent à lui attribuer la constitution (I), qui diffère de la constitution proposée par Fieser et Newmann (*Journ. biol. Chem.*, 1936, 114, 705), en ce que l'un des OH se trouve en 1 au lieu de 7. La strophantidine forme avec l'acétone une combinaison équimoléculaire qui est hydrolysée par l'eau en régénérant la strophantine, et qui, abandonnée dans l'acétone + CHI_3 , fournit la monoacétone-g-strophantidine, $C_{23}H_{42}O_8$, sous 2 formes, F. 200° et 235°, dérivé diacétylé, F. 268°-269°; l'hydrolyse de ce dérivé acétonique par SO_3H_2 à 0,6 0/0 donne la g-strophantidine $C_{23}H_{42}O_8 + H_2O$, F. 255°-256°, $\alpha_D^{20} = +11,32$, non encore obtenue, donnant la réaction de Legal, combinaison avec le dioxane + CHI_3 , $C_{23}H_{42}O_8 + C_4H_{10}O_2 + CHI_3$, F. 133°-135°, hydrogénée sur PtO , en dihydro-g-strophantidine, F. 261°, ne donnant plus la réaction

de Legal, dérivé tétracétylé, F. 264°-265°; l'acétone-g-strophantidine, chauffée dans le nitrobenzène bouillant, donne l'anhydro-g-



strophantidine $C_{23}H_{42}O_8$, F. 303°-305°; régénérant la g-strophantidine par hydratation, dérivé diacétylé, F. 264°-265°, dérivé dihydrogéné $C_{23}H_{44}O_8$, F. 284°-287°, l'hydratation de la dihydroanhydrostrophantidine donne la dihydro-g-strophantidine, isomère de la précédente, F. 230°-231°. La g-strophantidine forme également des combinaisons équimoléculaires avec la méthyléthylcétone, F. 123°-127°, et avec la cyclohexanone, F. 248°-252°.

Sur deux produits de déshydrogénation de la g-strophantine; MANNICH C. et SIEWERT G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 750-755). — L'oxydation de la g-strophantine par O, en présence de Pt réduit, fournit deux dihydro-g-strophantines isomères, de constitution (I) α , $C_{23}H_{42}O_{11} + 3 H_2O$, F. 236°,



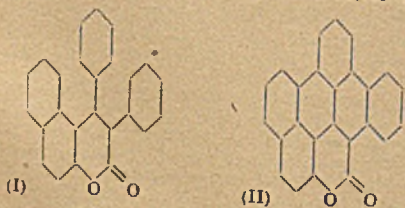
$\alpha_D^{20} = -63,5$, et β , $C_{23}H_{42}O_{11} + 4 H_2O$, F. 210°-212°, $\alpha_D^{20} = -27,8$, scindées par SO_3H_2 en anhydrogénines correspondantes $C_{23}H_{40}O_8$, F. 292°-293°, et 258°-260°; ces 4 composés donnent la réaction de Legal.

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

Sur un colorant quinonique du groupe phénanthrofurane, constitution de la tanshinone; VON WESSELY F. et BAUER A. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 617-625). — Une nouvelle étude de la tanshinone (Ber. dtsh. chem. Ges., 1940, 73, 19), n'a pas permis de choisir entre les 4 constitutions possibles, relativement aux positions des groupes CO et de l'attachement du noyau furanique à celui du phénanthrène. La tanshinone est hydrogénée sur Pd en leucotanshinone dont l'éther diméthylé $C_{20}H_{18}O_2$, F. 94°, picrate, F. 134°, est oxydé par O₂ avec formation d'acide méthyl-1-naphthalène-dicarbonique-5,6, et d'une cétone $C_{18}H_{14}O_2$, F. 153°, soluble dans les alcalis, dérivé acétylé, F. 127°, éther méthylique, huile, Eb.,_{0,05 Torr} : 150°, 160°; cette cétone peut être oxydée par O₂ en acide méthyl-1-naphthalène-dicarbonique-5,6, sa constitution possible est discutée.

Effet Raman et constitution, diméthyl-2,6-γ-pyrone; KAHOVEC L. et KOHLRAUSCH K. W. F. (Ber. dtsh. Chem. Ges., 1942, 75, 627-632). — Les auteurs montrent que le spectre Raman ne peut apporter une preuve de la mésomérie de la diméthyl-γ-pyrone. Tout au plus peut-on considérer, si l'on admet la mésomérie, que celle-ci interprète plus ou moins bien certaines anomalies spectrales lors de la transformation en chlorhydrate; cette interprétation n'est d'ailleurs pas la seule possible.

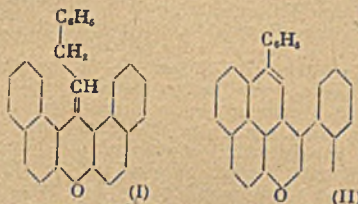
Sels de déhydrénium de la série du benzochromène et déhydrobenzo-α-chromones; DILTHEY W. et GIEBERT H. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 211-215). — La condensation de l'aldéhyde-1-naphtol-2 avec la désoxybenzotone donne le diphenyl-2,3-benzochromène, isolé à l'état de perchlorate de chroménium, F. 272°-274° (déc.), éther méthylique du carbinol $C_{20}H_{18}O_2$, F. 151°. Le benzoyl-1-naphtol-2 est transformé par le chlorure de l'acide phénylacétique en un phénylacétate, F. 150°-151°, déshydraté et cyclisé par l'anhydride acétique dans la diphenyl-3,4-benzo-5,6-chromone (I), laquelle, traitée par Cl₂Al, ou par exposition prolongée de sa solution dans SO₂H₂ à 85 0/0 à la lumière solaire, est transformée en bis-déhydro-diphenyl-3,4-benzo-5,6-α-chromone (II), F. 317°-318°, (I) réagit avec C₂H₅MgBr



pour donner le triphényl-2,3,4-benzochromanol, F. 105°-107°, perchlorate, F. 245°-246° (déc.), se transformant à la lumière en déhydro-triphényl-2,3,4-benzochromène, perchlorate, F. 280°-282°. La réaction du chlorure de l'acide phénylacétique sur l'oxy-4-benzanthrone fournit la déhydro-diphenyl-3,4-benzo-5,6-α-chromone $C_{20}H_{18}O_2$, F. 266°-267°. Le perchlorate de diphenyl-2,3-benzo-5,6-pyrénium a été réduit par Zn + acide acétique en diphenyl-2,3-benzo-5,6-pyran, $C_{20}H_{18}O$, F. 178°-179°.

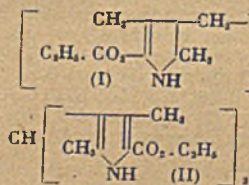
Sels de déhydrénium dans la série du styrylxanthénium; DILTHEY W., STEPHAN H. et OVERSOHL W. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1942, 75, 675-686). — La condensation de l'oxyde de naphtyle avec le chlorure d'hydrocinnamyle, par Cl₂Fe, fournit le chloroferrate de ms-hydrostyryl-dibenzo-1,2,7,8-

xanthénium $C_{20}H_{18}OCl.FeCl_2$, poudre cristalline rouge brun, donnant avec NH₃ un carbinol, jaune, qui, traité par l'anhydride acétique dans l'acide acétique chaud, fournit le ms-phényléthylidène-dibenzo-1,2,7,8-xanthène (I), F. 176°-177°, perchlorate, F. 199°-



201°, réduit par Zn + acide acétique en ms-hydrostyryl-dibenzo-1,2,7,8-xanthane, F. 171°: (I) est bromé en ms-(α-bromo-β-phényléthylidène)-dibenzo-1,2,7,8-xanthène, F. 164°, perbromure $C_{20}H_{18}OBr_2$, rouge. Avec le chlorure de cinnamyle on obtient de même le chloroferrate de ms-styryl-dibenzo-1,2,7,8-xanthénium $C_{20}H_{18}OCl.FeCl_2$, lamelles violet bronze, et le ms-hydrostyryl-dibenzo-1,2,7,8-xanthane, F. 171°, perchlorate, F. 160° (déc.), réduit en ms-styryl-dibenzo-1,2,7,8-xanthène, F. 222°-224° (déc.). La condensation de l'oxyde de β,β-dinaphtyle avec le chlorure de cinnamyle, par Cl₂Zn fournit le chlorozincate de ms-styryldibenzoxanthénium (II), F. 243°-244° (déc.), perchlorate correspondant, F. 272°-273°; l'hydrolyse de ce chlorozincate donne un dérivé de la péri-naphthindénone $C_{20}H_{18}O_2$, F. 195°-198° (déc.), dérivé méthylé $C_{20}H_{18}O_2$, F. 218°. L'oxyde de naphtyle et le chlorure de β-chloro-trans-cinnamyle ont donné le chloroferrate de ms-chlorostyryl-dibenzoxanthénium $C_{20}H_{18}OCl.FeCl_2$, F. 170° (déc.), hydrolysé par NH₃ en ms-chlorostyryl-dibenzo-1,2,7,8-xanthénol, F. 161°-165° (déc.), perchlorate, F. 160°-170° (déc.).

Sur les produits de condensation des pyrrols avec l'acide propiolique et avec l'acide pyruvique; FISCHER H. et GADEMANN H. (Ann., 1942, 550, 196-207). — La condensation du diméthyl-2,4-carbéthoxy-5-pyrrol avec l'acide propiolique, avec le diméthyl-2,4-carbéthoxy-5-pyrrol et avec l'acide diméthyl-2,4-carbéthoxy-5-pyrrol-acrylique-3, dans l'acide acétique bouillant, fournit le tétraméthyl-2,2',4,4'-dicarbéthoxy-5,5'-pyrroéthane (I), F. 248°-249°. Le méthyl-

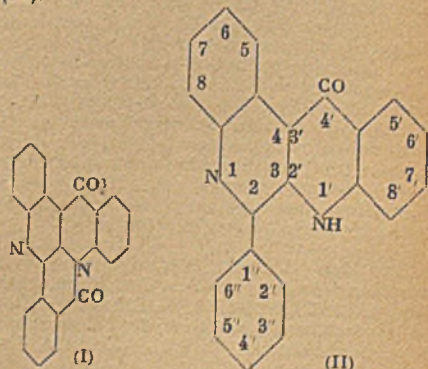


2-carbéthoxy-5-pyrrol et l'acide propiolique donnent le diméthyl-2,2'-dicarbéthoxy-5,5'-pyrroéthane, F. 186°. Le diméthyl-2,4-carbéthoxy-5-pyrrol et le tétraméthylacétal du glyoxal donnent le dérivé sym. de l'éthane $(C_6H_{11}NO_2)_2CH-CH(C_6H_{11}NO_2)_2$, F. 220°. Le diméthyl-2,4-carbéthoxy-5-pyrrol est condensé avec l'aldéhyde-3 du diméthyl-2,4-carbéthoxy-5-pyrrol, par l'anhydride acétique, en (diméthyl-2,4-carbéthoxy-5)-tripyrrolméthane (II), F. 182°, avec l'acide pyruvique en diméthyl-2,4-(α-carboxy-vinyl)-3-carbéthoxy-5-pyrrol, F. 228° (déc.), ester méthylique, F. 116°, hydrogéné sur Pd en diméthyl-2,4-(α-carboxyéthyl)-3-carbéthoxy-5-pyrrol, F. 183°, et avec l'aldéhyde acétique en tétraméthyl-2,2',4,4'-dicarbéthoxy-5,5'-ms-méthylpyrrométhane-3,3', F. 244°. L'acide pyru-

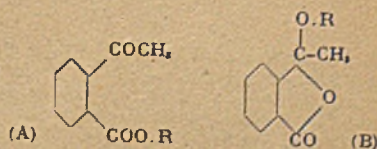
vique a aussi été condensé avec le diméthyl-2,4-acétyl-5-pyrrol en acide diméthyl-2,4-acétyl-5-pyrrol-α-acrylique-3, F. 213°, avec le méthyl-2-carbéthoxy-5-pyrrol en diméthyl-2,2'-dicarbéthoxy-5,5'-ms-méthyl-ms-carboxypyrométhane-3,3', F. 246°, et avec le diméthyl-2,4-carbéthoxy-3-pyrrol en tétraméthyl-2,2',4,4'-dicarbéthoxy-3,3'-ms-méthyl-ms-carboxypyrométhane, F. 163°. Le tétraméthyl-dicarbéthoxy ms-méthylpyrrométhane est scindé par IH en acide diméthyl-2,4-méthyl-acétique-3, F. 93°.

Remarques sur la constitution de l'indigo relativement aux mesures d'absorption; SCHEIBE G., DÖRFLING H. et ASSMANN J. (Ann., 1940, 544, 240-253). — La très faible solubilité de l'indigo dans les solvants usuels rend difficile l'étude de ce composé par les spectres d'absorption. La solubilité très notable dans divers solvants CCl₄, C₆H₆, CH₂O, alcools éthylique et amylique, du styrolindigo et de l'anétholindigo de Pummerer et Fiesselmann, a permis une étude plus complète des spectres d'absorption dans ces solvants, et de conclure: 1° Il n'y a pas de rapport entre les grandeurs moléculaires de l'indigo et de ses dérivés, et les changements de couleur dans divers solvants; 2° le changement de coloration n'est pas dû à la transformation de 2 formes de constitution distincte; elle s'explique plutôt par le déplacement des nuages d'électrons à l'intérieur de la molécule du solvant; 3° les solvants dipôle déplacent l'absorption vers les grandes longueurs d'onde, d'autant plus que le moment dipôle est plus élevé; dans les mélanges des solvants dipôles (alcools) avec les solvants non polaires (CCl₄, C₆H₆), ce sont les solvants dipôle qui ont la plus forte affinité pour la molécule du colorant.

Étude sur les dérivés benzoylés de l'indigo VI; DE DIESBACH H. et KLEMMER O. (Helv. chim. Acta, 1941, 24, 158-173). — Essais de synthèse d'un corps ayant la formule attribuée au jaune d'indigo 3 G Ciba (I) qui en fait un dérivé de la 2-phényl-(4'-oxo-1',4'-dihydro-quinoléino-2',3':3,4)-quinoléine (II).

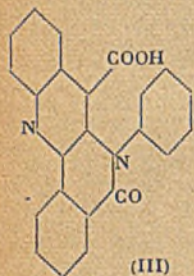


Historique de la question. Préparation de dérivés de l'acide acétophénone-α-carbonique qui peuvent exister sous les formes A (normale) et B (tautomère).

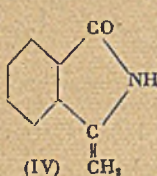


Les esters méthylique Eb₁₁: 158°, éthylique Eb₁₁: 160°-163°, n-propylique Eb₁₁:

174° sont sous la forme A. Les esters de l'acide ω -bromo-acétophène- α -carbonique préparés à partir de l'ac. ou en bromant les esters semblent exister surtout sous la forme B, ainsi que le chlorure et l'anilide F. 151°. L'atome de Br de la forme B ne s'échange pas contre l'aniline. L'ester méthyl. F. 61°-62° et l'ester éthyl. F. 55° (?) donnent l'anilide ci-dessus F. 151°. Mais avec l'ester éthyl. il se fait aussi un peu de l'ester normal de l'acide ω -anilino-...; en condensant le produit brut avec l'isatine on obtient un peu du lactame de l'ac. (α -carboxy-phényl)-2-anilino-3-quinoléine-carbonique-4 (III) aiguilles jaunes F. 273° en perdant CO₂ et donnant la lactame de la (α -carboxy-phényl)-2-anilino-3-quinoléine F. 276°.



(III)

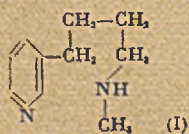


(IV)

III se cyclise par O,P, dans le nitrobenzène ou par l'intermédiaire de son chlorure en lactame de l'ac. phényl-2 (oxo-4'-dihydro-1'.4'-quinoléino-2'.3'; 3.4)-quinoléine-2'-carbonique (I) F. 297°. Cette formule ne peut donc pas être attribuée au jaune Ciba. L' ω -(N-méthyl-anilino)-acétophène se condense avec l'isatine en ac. 2-phényl-3-(N-méthyl-anilino)-quinoléine-4-carbonique F. 287° qui se cyclise en 2-phényl-(4'-oxo-1'-méthyl-1'.4'-dihydro-quinoléino-2'.3'; 3.4)-quinoléine F. 249°-250° différente du produit obtenu par hydratation, méthylation et décarboxylation du jaune Ciba. Autres essais: l' α -cyano-acétophène existe sous la forme tautomère IV dont la double liaison fixe 2 Br (F. 245°); l' ω -bromo-nitro-5-bromo-2-acétophène donne avec l'aniline l' ω -anilino-... F. 114°; l' ω -bromo- α -nitro, l' ω -anilino-... F. 157°; l' ω -bromo- α -amino, l' ω -anilino-... F. 134° dont on ne peut pas remplacer NH₂ par Br, I, CN, par diazotation. Sa condensation avec l'isatine donne l'ac. (α -amino-phényl-2)-anilino-3-quinoléine-carbonique-4 (V) F. 246° cyclisé en (amino-2'-phényl-2)-oxo-4'-dihydro-1'.4'-2'.3':3.4)-quinoléine F. 262° dont on ne peut non plus remplacer le NH₂ par diazotation. L' α -benzoyl-amino-acétophène se brome facilement en ω (F. 122°) et donne l' ω -anilino- α -benzoyl-... F. 166° qui se condense facilement avec l'isatine en V.

(Allemand.)

Sur les dérivés hydrogénés de la nicotine; HROMATKA O. (Ber. dtsch. chem. Ges., 1942, 75, 522-530). — L'hydrogénéation de la nicotine en présence de Pd fournit la dihydrométanicotine (I), Eb., Torr: 147°, dipi-

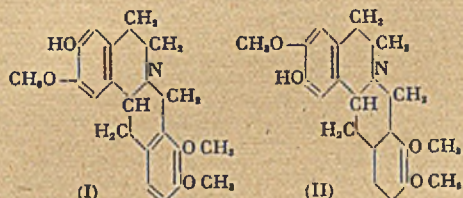


(I)

crate, F. 167°, dérivé formylé, Eb., Torr: 240°-246°, dérivé acétylé, Eb., Torr: 164°, dérivé isovalérylé, Eb., Torr: 175°, dérivé benzoylé, Eb., Torr: 215°, chlorhydrate et oxalate acide de ce dernier, F. 144° et 88°, amide nicotinique, Eb., Torr: 230°, dérivé diéthylaminoformylé, Eb., Torr: 174°-177°. L'octahydrométanicotine a été transformée en dérivés, diformylé,

Eb., Torr: 220°-225°, diacétylé, Eb., Torr: 215°, diisovalérylé, Eb., Torr: 230°, dibenzoylé, Eb., Torr: 280°, bis-diéthyl-aminoformylé, Eb., Torr: 218°-226°, diguanylé, F. 193°, monoacétylé, Eb., Torr: 170°, monoisovalérylé, Eb., Torr: 180°-195°, monobenzoylé, Eb., Torr: 210°-230°. L'hydrogénéation sur Pd du bis-bromométhylate de la nicotine donne le bromométhylate de la (8-diméthylamino-butyl)-3-pyridine, F. 118°-120°, puis la N,N'-diméthyl-octahydrométanicotine, dibromhydrate, F. 216°.

Sur les alcaloïdes de la racine de Colombo, sur la pentaméthoxy-2.3.11.12.13-berbine; SPATH E. et MEINHARD T. (Ber. dtsch. chem. Ges., 1942, 75, 400-407). — La constitution attribuée par Feist et Sandstedt (Arch. Pharm., 1918, 256, 5), n'a pu être confirmée. La tétrahydro-jatrorrhizine et la tétrahydrocolumbamine ont respectivement les constitutions (I) et (II), du groupe tétrahydropalmatine. Le



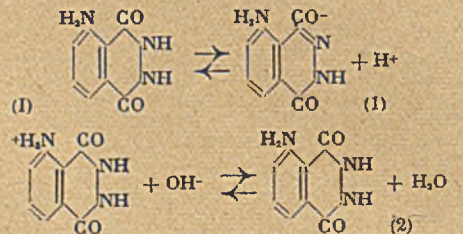
(I)

(II)

chlorure de triméthoxy-3.4.5-benzoylé est condensé avec l'homovératrylamine en (triméthyléther-homogaloyl)-homovératrylamine, F. 98°, cyclisée par P₂O₅ en diméthoxy-6.7-(triméthoxy-3.4.5-benzyl)-1-dihydro-3.4-isoquinoléine, F. 135°-135°,5, picrate, F. 169°-171° (déc.), hydrogénée par CH + Zn en... tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoléine, F. 101°-102°, m-nitrobenzoate, F. 141°-142°; cette dernière est condensée avec CH₂O en pentaméthoxy-2.3.11.12.13-berbine C₂₁H₂₁O₅N

Construction systématique des groupes d'atomes en chimie analytique. XVII. Réactions et formation des sels de l'isonitroso-5 thio-2 hydantoïne; DUBSKY Y. V. et VRBOVA J. (Mikrochemie-Mikrochim. Acta, 1942, 30, 123-127). — En milieu neutre il ne précipite que les sels d'Ag (précipité rouge violet), de Hg (précipité jaune orange), de Cu (précipité rouge brun) et de Pb (précipité jaune). L'isonitroso-5 thio-2 hydantoïne réagit sélectivement, ce qui n'est pas le cas pour l'isonitroso-pseudothiohydantoïne.

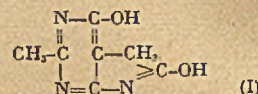
Sur la luminescence du luminol, influence de l'acidité et action des substances étrangères sur la fluorescence du luminol; WEBER K. (Ber. dtsch. chem. Ges., 1942, 75, 565-573). — Seule la forme neutre (I) du luminol est fluorescente. Son équilibre (1) correspond à un pH = 6,35



et $K_{ac} = 4,47 \times 10^{-7}$; son équilibre (2) correspond à un pH = 3,37, et $K_{ba} = 2,35 \times 10^{-10}$ la présence de la glycérine diminue beaucoup les variations de luminescence avec l'acidité. L'alcool et l'acétone, ainsi que les ions halogènes, suppriment la fluorescence des solutions aqueuses de luminol. Le phénol, le métol, l' α -crésol, l'hydroquinone, la pyro-

catéchine, la résorcine, le galacol, le pyrogallol, et à un degré plus élevé, l'aniline, agissent aussi comme inhibiteurs.

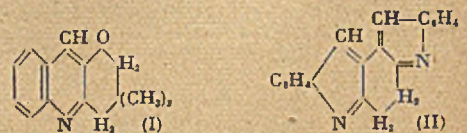
Contribution à l'étude de la formation du noyau pyrimidique, Földi Z., v. Fodor G., Demjen I., Szézeres H. et Halmos I. (Ber. dtsch. chem. Ges., 1942, 75, 755-763). — Dans la préparation de la méthyl-2-amino-4-oxy-6-pyrimidine, F. 293°-294°, par condensation de l'acétamidine avec le cyanacétate d'éthyle, il est préférable de passer par l'iminoéther formé par ces deux dernières substances; cette pyrimidine a été transformée par POCl₃ bouillant en méthyl-2-amino-4-chloro-6-pyrimidine, F. 191°, picrate, F. 200°, hydrogénée sur Pd en méthyl-2-amino-4-pyrimidine, F. 205°, chlorhydrate, F. 230°; l'iminoéther C₆H₅CO-CH₂-C(OCH₃)₂ = NH, F. 185°-188°. Le cyanacétate d'éthyle a été condensé avec l'oxyde de méthyle chloré en méthoxyméthylcyanacétate d'éthyle, huile épaisse, Eb., Torr: 90°-97°, qui n'a pu être transformé en iminoéther. Le cyanosuccinate d'éthyle forme avec l'acétamidine un iminoéther, huile, Eb., Torr: 100°-118°, dont la cyclisation fournit à froid, le (méthyl-1-amino-4-oxy-6-pyrimidyl-5)-acétate d'éthyle, inf. 285°, et à chaud, le méthyl-2-dioxy-6.8-pyriminazol (I), inf. 360°, transformé par POCl₃ en méthyl-2-dichloro-6.8-pyriminazol, F. 247°-247°,5; (I) est hydrolysé par HONa en



(I)

acide méthyl-2-amino-4-oxy-6-pyrimidine-acétique-5, inf. 360°.

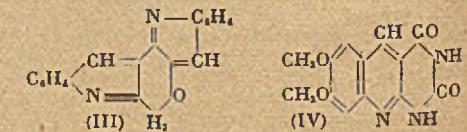
Sur la formation de systèmes polycycliques avec les amino-2-benzylidène-anilines; BORSCHKE W., WAGNER-ROEMMICH M. et BARTENHEIER J. (Ann., 1942, 550, 160-174). — La condensation de l' amino-2-benzylidène-toluidine avec la diméthylidihydro-résorcine, la phényl-5-dihydro-résorcine, le dioxo-1.4-cyclohexane, et la phloroglucine, en présence de quelques gouttes de pipéridine, fournit respectivement: l'oxo-1-diméthyl-3.3-tétrahydro-1.2.3.4-acridine (I), F. 118°, pi-



(I)

(II)

crate, F. 198°-199°, dinitro-phénylhydrazonone, F. 301°, semicarbazone, F. 236°; l'oxo-1-phényl-3-tétrahydro-1.2.3.4-acridine, F. 158°; le dibenzo-2.3.6.7-dihydro-9.10-diaza-1.8-phénanthrène (II), F. 257°; et le dibenzo-2.3.6.7-oxo-9-dihydro-9.10-diaza-1.5-phénanthrène ou oxo-4-dihydro-3.4-6-quinacridine (III), F.

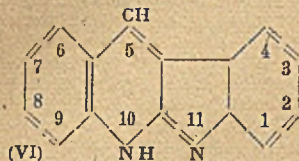
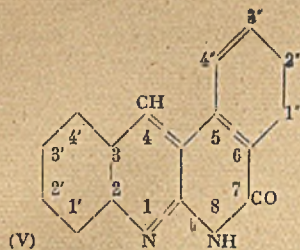


(III)

(IV)

360°. La condensation de l' amino-2-benzylidène-toluidine, et de l' amino-6-vératrylidène-toluidine avec l'acide barbiturique, dans la glycérine + pipéridine, donne respectivement: la dioxo-2.4-tétrahydro-1.2.3.4-diaza-1.3-acridine, F. 368°, et la dioxo-2.4-diméthoxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-diaza-1.3-acridine (IV) F. 358°-360°. La condensation de l'homophthalimide avec l' amino-2-benzylidène-toluidine, l'aminovératrylidène-toluidine, et l'aminopipéronylidène-toluidine, donne respectivement: la dibenzo-2.3.5.6-oxo-7-dihy-

dro-7.8-naphthyridine-1.8 (V), F. 262°, picrate,



deutéroporphyrine $C_{20}H_{16}O_4N_4$, F. 239°, est obtenue par oxydation en milieu pyridine de l'hématoporphyrine par Cr_2O_3/K_2O et traitement par le diazométhane.

Racémisation des dérivés de la chlorophylle; FISCHER H. et GIBIAN H. (*Ann.* 1942, 550, 208-251). — L'ester méthylique α du mésodésoxyprophéophorbide actif, $C_{20}H_{16}O_4N_4$, F. 177°, $\alpha^{7000} = -550^\circ$ chauffé à 115° dans la pyridine avec CH_3ONa + hydrazine, fournit, avec le produit de réduction, la désoxyphyllyéthrine $C_{20}H_{16}O_4N_4$, F. 264°, le racémique correspondant à ce phéophorbide $C_{20}H_{16}O_4N_4$, F. 212°. On a transformé de même l'ester méthylique de la mésophyllochlorine, en un racémique F. 167°; la rhodochlorine en un racémique F. 182°, l'ester méthylique de la mésopyrrochlorine, F. 147°, en un racémique F. 172°. Le pyrophéophorbide α , l'ester méthylique de la mésorhodochlorine, la mésophyllochlorine, n'ont pas été racémisés dans les mêmes conditions. Par action de NH_3 et des amines sur les dérivés p , des chlorines on a préparé les carbonamides-6 correspondantes: amide, éthylamide et pipéridide de l'ester diméthyl-lique de la chlorine-carbonique-6, F. 224°, 226° et 194°; imide et éthylimide de l'ester méthylique-18 de la purpurine, infusibles 270° et 280°; imide de l'ester méthylique-18 de la mésopurpurine, F. 234°, dérivé benzoylé de l'oxime, F. 228°; amide, éthylamide et pipéridide de l'ester diméthyl-lique ϵ , de la chlorine-carbonique-6, F. 194°, 194° et 205°; les pipéridides des esters monométhyl-iques de la mésorhodochlorine-carbonique-6 et de la rhodoporphyrine-carbonique-6, F. 196° et 260°. L'ester méthylique de la phyllochlorine et l'ester triméthyl-ique de la purpurine-7, traités par l'hydrazine dans la pyridine, sont transformés respectivement en ester méthylique de la mésophyllochlorine, F. 150°, et ester diméthyl-ique de la mésorhodochlorine, F. 170°.

F. 276°-278°, réduite par l'hydrazine, à 190°-200°, en dibenzo-2.3.5.6-naphthyridine-1.8 ($C_{18}H_{12}N_4$), F. > 380°; la benzo-5.6-(diméthoxy-2'.3'-benzo)-2.3-oxo-7-dihydro-7.8-naphthyridine-1.8, F. 330°-332°, picrate, F. 286°-288°; et la benzo-5.6-(méthylénedioxy-2'.3'-benzo)-2.3-oxo-7-dihydro-7.8-naphthyridine-1.8, F. 340°-342°; avec l'homométhyl-phtalimide on a obtenu la méthyl-8-dibenzo-2.3.5.6-oxo-7-dihydro-7.8-naphthyridine-1.8, F. 244°-245°, et son dérivé diméthyl-2'.3', F. 264°-265°. La condensation de l'amino-2-benzylidénoluidine avec l'oxindol fournit, par $HONa$, 2 n, l'amino-2-benzylidénéoxindol, F. 230°, dérivé diacétylé, F. 221°-222°, et par la pipéridine, la quinindoline (VI), F. 340°-342°; avec les amino-6-vertatrylidène- et pipéronylidène-toluidines, on a obtenu de même, l'amino-6-vertatrylidène-oxindol, F. 110°-115°, dérivé diacétylé, F. 242°-243°, et la diméthoxy-7.8-quinindoline, F. 302°, dérivé acétylé-10, F. 223°, l'amino-6-pipéronylidène-oxindol, dérivé diacétylé, F. 221°-222°, et la méthylénedioxy-7.8-quinindoline, F. 315°, dérivé acétylé-10, F. 217°-219°; avec le méthyl-1-oxindol on a préparé, l'(amino-2-benzylidène)-3-méthyl-1-oxindol, F. 245°-247°, l'(amino-6-vertatrylidène)-3-méthyl-1-oxindol, dérivé monoacétylé F. 253°-255°, l'(amino-6-pipéronylidène)-3-méthyl-1-oxindol, F. 315°-316°, dérivé acétylé, F. 284°-285°.

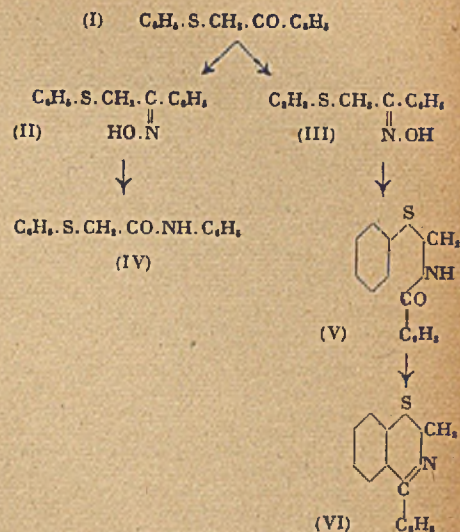
La constitution dans l'espace de la benzylidène-aniline; WIEGAND C. et MERKEL E. (*Ann.*, 1942, 550, 175-181). — L'étude du spectre d'absorption de la benzylidène-aniline, ainsi que la comparaison des diagrammes thermiques des systèmes binaires de cette substance avec le *trans*-stilbène, le *trans*-azobenzène, le dibenzyle, et la phénanthridine, montrent que la benzylidène-aniline ne possède ni une constitution *trans*- ni une constitution *cis*.

Une nouvelle synthèse de l'isonaphtazarine; WEYGAND F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 625-626). — L'isonaphtazarine a été obtenue par condensation de l'aldéhyde *o*-phtalique avec le glyoxal pris sous la forme de dérivé bisulfite, en présence de $CNNa + HON$.

Transformation de l'héméine en 2.4-dicarboxy deutéroporphyrine et de l'hématoporphyrine en diacétyl-deutéroporphyrine; FISCHER H. et DEILMANN K. O. (*Ann.*, 1940, 545, 22-27). — L'ester de formule brute $C_{20}H_{16}N_4O_4$, F. 185° est obtenu par oxydation en milieu pyridine de l'héméine, par le permanganate de potassium, et éthéropurification par le diazométhane. La diacétyl-

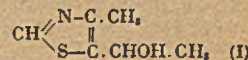
L'introduction du reste acétylé dans le desvinyl-2-pyrrophéorbide α , et synthèse partielle de la vinylphéoporphyrine α ; FISCHER H. et CESTREICHER A. (*Ann.*, 1942, 550, 252-260). — Le complexe cuivrique du desvinyl-2-phéophorbide α , $C_{20}H_{16}O_4N_4Cu$, traité par l'anhydride acétique + Br_2Sn , fournit le dérivé acétylé du desvinyl-2-phéophorbide α , $C_{20}H_{16}N_4O_6$, F. 242°. Par une courte réaction (3 minutes d'ébullition) de l'oxyde de méthyle dichloré asym. + Br_2Sn , sur la vinyl-2-isochloroporphyrine ϵ , il y a formylation de cette dernière; si l'on prolonge le temps de réaction le dérivé formylé disparaît. L'oxéthyl-2-oxy-9-desoxoporphyrine α , est oxydée par CrO_3 dans l'acide acétique en oxéthyl-2-phéoporphyrine α , $C_{20}H_{16}N_4O_6$, F. 288°.

Sur l'(anti-phényl)-phénylthiométhylcétoxime. Essai de synthèse de dérivés de la benzométhiazine; VINKLER E. (*J. prakt. Chem.*, 1941, 159, 115-120). — On prépare la (phénylthiométhyl)-phénylcétone (I) F. 52°-53° à partir du bromure de phénacyle et du thiophénol en solution alcoolique en présence de HOK. L'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur (I) donne l'oxime correspondante, qui peut avoir les constitutions (II) ou (III). La transposition par Cl_2P conduirait aux amides respectivement correspondantes (IV) et (V). Si on avait (V) on pourrait la cycliser en phénylbenzométhiazine (VI). Toutes les tentatives pour atteindre (VI) ont échoué. Par contre l'amide obtenue, F. 82°-83°, s'est bien révélée identique à l'anilide de l'acide phénylthiopycolique (IV) qui a été synthétisée. On avait donc bien affaire à l'(anti-phényl)-phénylthiométhylcétoxime, (II),



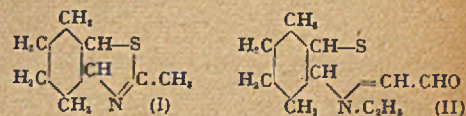
F. 81°-82°. Les tentatives de transformation de (II) en syn-phényl stéréoisomère (III) ont échoué.

Sur un isomère de l'aneurine, le bromhydrate de bromure de méthyl-4- α -oxyéthyl-5-N-[(méthyl-2-amino-4-pyrimidyl-5)-méthyl]-thiazolium; BAUMGARTEN P., DORNOW A., GUTSCHMIDT K. et KREHL H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 442-444). — La thioformamide est condensée avec la chloro-3-acétylacétone en chlorure de méthyl-4-acétyl-5-thiazolium, F. 161° (déc.); le méthyl-4-acétyl-5-thiazol, F. 28°-29°, Eb.,: 107°-108°, picrate, F. 108°, iodoéthylate, F. 168°, est réduit par l'isopropylate d'Al en méthyl-4- α -oxyéthyl-5-thiazol (I) Eb.,: 146°, picrate, F. 138°.



iodométhylate, F. 164°; (I) est condensé avec le dibromhydrate de méthyl-2-amino-4-bromométhyl-5-pyrimidine, à 120°, en bromhydrate du bromure de méthyl-4- α -oxyéthyl-5-N-[(méthyl-2-amino-4-pyrimidyl-5)-méthyl]-thiazolium, F. 231° (déc.). Le méthyl-4-thiazol-carbonate-5 d'éthyle, facilement obtenu par condensation de la thioformamide avec l' α -chloracétate d'éthyle, est condensé avec l'acétate d'éthyle en méthylthiazoyl-acétate d'éthyle qui peut conduire par scission hydrolytique au méthyl-4-acétyl-5-thiazol, mais avec un mauvais rendement.

Préparation et transformations du méthyl-2-hexahydrobenzothiazol; DIETERLE W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, 75, 853-857). — Le *N,O*-diacétyl-amino-2-cyclohexanol, F. 115°, Eb.,: 171°-172°, chauffé à 120° avec P_2S_5 , fournit le méthyl-2-hexahydrobenzothiazol (I) Eb.,: 88°-90°, iodo-



méthylate, F. 167°, iodoéthylate, F. 117°-119°; cet iodoéthylate est condensé avec la phényl-tétrahydroquinoléyl-formamide, par l'anhydride acétique, en une substance F. 182°, dont l'hydrolyse par $HONa$ fournit l' ω -aldéhyde (II) huileuse à la température ordinaire, cristallisant à basse température.

GLUCIDES

Le diméthyl-2.3-rhamnose; SCHMIDT O. T., PLANKENHORN E. et KUBLER F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 579-582). — La diméthyl-2.3-rhamnose, E_b ,₅₈₈ : 125°-130°, $\alpha_D^{20} = +47,6$ dans H_2O , est obtenu par hydrogénation sur Pd du diméthyl-2.3-dibenzyl-1.6-rhamnose, F. 119°, qui résulte de la méthylation par le sulfate de méthyle du dibenzyl-1.5-rhamnose, F. 77°,5, provenant de l'hydrolyse par ClH , $n/20$ du dibenzyl-1.5-acétone-2.3-rhamnose, F. 104°. La réaction de la phénylhydrazine sur le diméthylrhamnose fournit l'osazone du diméthyl-3-rhamnose, F. 128°-130°. Le diméthyl-dibenzylrhamnose est transformé par ClH à 1 0/0 dans CH_2O en diméthyl-2.3-benzyl-5-méthylrhamnoside, F. 93°, hydrogéné en diméthyl-2.3-méthylrhamnoside, sirupeux, E_b ,₅₈₈ : 100°. Le diméthylrhamnose, traité par le chlorure d'azobenzoyle + pyridine, fournit un azobenzoyle $C_{20}H_{20}O_2N_2$, qui existe sous 2 formes, F. 241°, $\alpha_D^{20} = +33,7$ dans $CHCl_3$, et F. 165°, $\alpha_D^{20} = -3,5$ dans $CHCl_3$.

Sur le soi-disant isosaccharose; SCHLUBACH H. H. et MIDDELHOFF B. (*Ann.*, 1942, 550, 134-140). — Il est montré que l'isosaccharose de Pictet et Vogel (*Helv. Chim. Acta*, 1928, 11, 438), n'est pas un isomère du saccharose mais du turanose, et doit être nommé *isoturanose*; c'est un disaccharide réducteur qui est un glucoside fructose. Sa vitesse d'hydrolyse est supérieure à celle de tous les glucosides connus; 12,1 minutes contre 291 minutes pour le sucre de canne, et 34 minutes pour l' α -méthyl-fructo-pyranoside.

Sur le soi-disant isosaccharose, rectification; GEORG A. (*Ann.*, 1942, 551, 272-276). — L'auteur signale que dans son travail sur l'isosaccharose, Schlubach et Middelhoff (*Ann.*, 1942, 550, 134), ne paraissent pas avoir eu connaissance des communications de Georg (*Helv. Chim. Acta*, 1934, 17, 1566) et de Irvine et Routledge (*J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 1411). Contrairement aux indications de Schlubach et Middelhoff, l'isosaccharose ne peut être considéré comme isoturanose, en effet, l'hydrolyse de l'isosaccharose complètement méthylé fournit du tétraméthylglucopyranose et du tétraméthylfructose, et non du triméthylfructose comme le demanderait l'isoturanose. L'isosaccharose doit être considéré comme β -D-glucopyranosido- α -D-fructofuranoside, en accord avec les pouvoirs rotatoires calculés selon la règle d'Hudson; cette configuration est également en accord avec la non scission de l'isosaccharose par l'invertase de Weidenhagen (β -fructo-furanosidase).

Recherches sur le l-sorbose; SCHLUBACH H. H. et OLTERS P. (*Ann.*, 1942, 550, 140-145). — Le β -méthyl-l-sorbose est méthylé, par CH_3I + éthylate de thallium, en tétraméthyl- β -méthyl-l-sorbose, E_b ,₅₈₈ : 51°, $\alpha_D^{20} = +75,6$ dans CH_2O ($c = 1$); hydrolysé par ClH à 1,5 0/0 en tétraméthyl-1.3.4.5-l-sorbose, E_b ,₅₈₈ = 64°, $\alpha_D^{20} = +6,6$ dans CH_2O , $\alpha_D^{20} = -14,6$ dans $CHCl_3$ ($c = 1$). La méthylation du diacétone-l-sorbose par le sulfate de méthyle + $HONa$, fournit le monoacétone-triméthyl-l-sorbose, E_b ,₅₈₈ : 135°-137°, hydrolysé en triméthyl-l-sorbose, lequel est méthylé à son tour en tétraméthylméthyl-l-sorbose, E_b ,₅₈₈ : 56°, hydrolysé en tétraméthyl-1.3.4.6-l-sorbose, E_b ,₅₈₈ : 64°, $\alpha_D^{20} = +29,7$ dans $CHCl_3$ ($c = 1$).

L'anisotropie optique des feuilles de

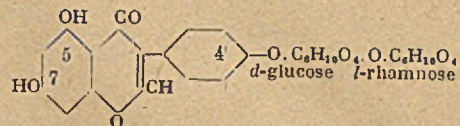
cellulose; GRAY R. C. (*Nature*, 1940, 145, 266). — La biréfringence des feuilles de cellophane varie avec la longueur d'onde de la lumière utilisée, d'après la relation approchée $B = B_0 (1 - 0,00016 \lambda)$, λ étant en angströms. La biréfringence des feuilles les plus minces varie de 0,0056 à 0,0132, en se stabilisant surtout à 0,0089. Pour les feuilles plus épaisses, les valeurs de la biréfringence diminuent, et on note, aux extrémités de la feuille, des valeurs d'environ 30 0/0 plus grandes qu'au milieu, où la biréfringence est la plus faible.

Sur la saponification de la soie artificielle à l'acétate; HALLER R. (*Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 149-151). — La saponification partielle montre l'existence d'éléments transversaux dans la fibre, après coloration par I_2K et SO_3H , à 60 B°. (Allemand.)

Contribution à l'étude des plantes d'une année; MÜLLER H. F. et OVERBECK W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 909-920). — Les plantes dont l'âge ne dépasse pas 1 an se distinguent à ce que leur teneur en acides uroniques peut atteindre 30 0/0; cette teneur a été trouvée respectivement de 16,56 et 29,30 0/0 dans les tiges d'un an du tabac et du tournesol. Les teneurs en acide galacturonique sont de 15,35 et 15,73 0/0 dans l'hydrolysat, ou 7,41 et 7,33 0/0 dans les tiges (méthode Lefèvre). Contrairement aux plantes plus âgées, l'extraction des tiges par l'alcool fournit une quantité relativement importante de polysaccharides de poids moléculaire peu élevé, et un peu de lignine. A côté d'une forte proportion de glucides $HONa$ n dissout aussi de la lignine. Après élimination des parties solubles il reste dans les tiges de 17 à 18 0/0 d'une lignine très voisine de celle du bois. La dégradation par oxydation selon Freudenberg donne des résultats analogues, à ceux obtenus dans le cas du sapin et du hêtre; dans le cas des tiges du tabac, l'oxydation manganique alcaline a donné 17 0/0 d'acides cristallisés dont il a été séparé 2,3 0/0 d'acide déhydrodivératrique, 4 0/0 d'acide isohémipinique et 6,8 0/0 d'acide vétratrique; dans le cas des tiges de tournesol, 12,4 0/0 d'acides cristallisés dont il a été séparé 0,6 0/0 d'acide isohémipinique et 8 0/0 d'acide vétratrique.

Sur le bioside de sophora, un nouveau glucoside de Sophora japonica L.; ZEMPLEN G. et BOGNAR R. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 482-489). — On a extrait de *Sophora japonica L.*, par l'alcool, puis traitement de l'extrait alcoolique par l'acétone, le *sophorabioside* $C_{27}H_{44}O_{11} + 3H_2O$, F. 245°-248° (déc.), $\alpha_D^{20} = -66,3$ dans la pyridine, purifié par l'intermédiaire de son dérivé octacétylé, F. 254°-255°; l'hydrolyse de ce bioside donne du d -glucose, du l -rhamnose et de la *génistéine*, F. 298°-299°, dérivé triacétylé, F. 205°-206°. L'oxydation du bioside par l'hypiodite, qui laisse le rhamnose inaltéré, montre que ce bioside est un rhamnosidoglucose, différent du rutinose. La méthylation du *sophorabioside* par le sulfate de méthyle + $HONa$, à chaud, suivie d'hydrolyse, fournit la triméthoxy-2.4.6-phényl-(oxy-4'-benzyl)-cétone, F. 165°-170°-5; la méthylation à froid conduit à l'éther diméthylrique-5.7 de la *génistéine*, F. 265°-266°. La méthylation du *sophorabioside* par le diazométhane donne l'éther diméthylrique-5.7 correspondant $C_{28}H_{48}O_{11} + 4H_2O$, F. 140° (déc.), donnant par hydrolyse l'éther diméthylrique de la *génistéine*, du glucose et du rhamnose, et formant un heza-

cétate $C_{28}H_{48}O_{11}$, F. 208°-209°. Le *sophorabioside* a donc la constitution suivante :



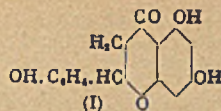
Sur la néolarine, un nouveau glucoside de Linaria vulgaris L.; ZEMPLEN G., BOGNAR R. et MESTER L. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 489-495). — La *néolarine* $C_{28}H_{48}O_{11} + 2H_2O$, F. 232°-233°, $\alpha_D^{20} = -88,3$ dans la pyridine a été séparée de la pectolinarine par cristallisation dans C_6H_6 et dans l'alcool à 80 0/0. Son hydrolyse acide fournit la même aglycone que l'hydrolyse de la pectolinarine, c'est-à-dire la *pectolarigénine*, ou méthoxy-6-acacétine. La *néolarine*, qui donne la plupart des réactions de la pectolinarine, peut être transformée dans cette dernière, par l'action des alcalis; ces deux substances possèdent donc la même constitution chimique, et diffèrent par la forme cristalline. En particulier, par action de BrH dans l'acide acétique sur la *néolarine* on obtient le *monoacétyl-pectolarigénine-triacétylglucoside*, F. 194°-197°.

Synthèse de l'aldéhyde β -D-glucosido-3-pyrocatechique et sa scission par fermentation; HELFERICH B. et PAPA-LAMBROU P. (*Ann.*, 1942, 551, 242-248). — L'aldéhyde acétyl-3-protocatéchique est transformée en *ester méthylique-4* $C_6H_3(CHO)$, (1) $(OCO.CH_3)$ (3) $(O.SO_2.CH_3)$ (4), F. 97°, lequel est hydrolysé par le chlorhydrate de pyridine en *aldéhyde métyl-4-protocatéchique*, F. 127°, méthyliée en *mésyluaniline*, F. 89°, condensée avec l'acétochromoglucose en *aldéhyde tétracétyl- β -D-glucosido-3-mésyl-4-protocatéchique*, F. 172° (la méthylation de l'aldéhyde tétracétyl- β -D-glucosido-4-protocatéchique donne l'*aldéhyde tétracétyl- β -D-glucosido-4-mésyl-3-protocatéchique*, F. 125°); le composé précédent, hydrolysé par $HONa$, puis acétylé par l'anhydride acétique + pyridine, fournit l'*aldéhyde pentacétyl- β -D-glucosido-protocatéchique*, F. 134°-135°-5, hydrolysée par $HONa$ en *aldéhyde β -D-glucosido-3-protocatéchique*, suintant à 125°, F. 142°-145°, $\alpha_D^{21} = -103$, *p-nitrophénylhydrazone*, F. 235°. On a déterminé la vitesse d'hydrolyse de ce glucoside par l'émulsine dans un milieu de $pH = 5$.

Sur le tétranucléotide de l'acide thymonucléique; BREDERECK H. et ISCHMANN I. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 395-400). — Par action de ClH_n , dans l'alcool sur l'acide thymonucléique on obtient un *tétranucléotide*, caractérisé par son *sel de Mg* $C_{28}H_{48}O_{11}N_4P_4Mg_2$, $\alpha_D^{20} = +63,1$ dans H_2O ; le produit de désamination de cet acide par NO_2H a un poids mol. de 1266 (théorie 1257). L'hydrolyse de ce produit désaminé fournit de la xanthine, de l'hypoxanthine et de l'uracile au lieu de guanine, adénine et cytosine obtenues avec l'acide thymonucléique.

Synthèses de glucosides de la phloracétophénone et de la naringénine et de la p-phlorizine; ZEMPLEN G. et BOGNAR R. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 645-649). — La phloracétophénone est condensée avec l'acétochromoglucose en *tétracétylphloracétophénone-glucoside-4*, F. 215°-216°, lequel, traité par l'aldéhyde *p*-oxybenzoïque, fournit le *glucoside-4* de la

naringénine $\text{OH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH} = \text{CH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot(\text{OH})_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{O}$, F. 191°; ce dernier, hydrolysé par ClH à 2 O/O bouillant, donne la naringénine (1), F. 247°-248°. L'hydrogéné-



DIVERS

Sur l'oréosolone; BRUCHHAUSEN F. J. et HOFFMANN H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 146-147). — Polémique avec Spith (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1941, 74, 1789), relative au point de fusion de la dihydrooréosolone. Les différences entre les P.F. trouvés par les deux auteurs paraissent provenir du mode opératoire.

Contribution à l'étude de l'acide dihydrooréosolonique; SPATH E. et KLEEDORFER A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 298-299). — Il est confirmé, contrairement aux indications de Bruchhausen (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 146), que la sublimation de l'acide dihydrooréosolonique dans un vide très poussé se produit avec départ d'eau et formation de dihydrooréosolone.

Contribution à l'étude du durcissement des résines phénolformaldéhyde; ZINKE A., TOMIO M. et LERCHER K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 151-155). — Par action de la chaleur sur le p-cyclohexylphénol-diacétyl $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})^{(a)}(\text{C}_6\text{H}_{11})^{(b)}(\text{CH}_2\text{O})_2$, il y a d'abord élimination d'eau, vers 130° à 210°, avec formation de polyéthérs; à température plus élevée, jusqu'à 250°, il y a séparation de CH_2O et diminution de la proportion de polyéthérs. Ces polyéthérs sont facilement scindés par BrH , ce qui a permis de suivre les variations de leur proportion au cours du durcissement par action de la chaleur.

Contribution à l'étude de l'essence absolue de narcisse; IGOLEN G. (*Chimie et Industrie*, 1942, 47, 474-475). — La partie entraînable de l'essence concrète de narcisse est constituée principalement par l'eugénol, le benzaldéhyde, l'acide benzoïque libre et estérifié, des alcools benzylique et cinnamique. Les constituants aromatiques qui donnent à cette essence son parfum caractéristique, n'ont pas encore été identifiées.

Sur le comportement de la strychnine et de la dihydrostrychnine envers l'acide bromhydrique; LEUCHS H. et SCHULTE H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 573-579). — La réaction de $\text{BrH} + \text{P}$, dans l'acide acétique, sur la strychnine donne la bromodésoxystrychnine $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$, hydrolysée en isostrychnine $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 223°-224°, et hydrogénée sur PtO , en tétrahydrodésoxystrychnine $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 174°-176°. perchlorate, F. 143°-145° (déc.). Le bromhydrate de la bromodésoxystrychnine est réduit par Zn en désoxystrychnine $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 195°-197°. La dihydrostrychnine a été transformée de même en bromodihydrodésoxystrychnine, F. 280°, réduite par Zn en dihydrodésoxystrychnine $\text{C}_{21}\text{H}_{33}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 178°-180°, fixant H_2 en présence de PtO_2 , contrairement aux indications de Wieland et Jennen (*Ann. chem.*, 1940, 545, 111), qui considèrent cette substance comme inactive vis-à-vis de H_2 . La scission du diméthylsulfate de dihydrostrychnine par BrH donne $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$, perchlorate, F. 260°-261°.

Sur les condensations des dihydro-pseudostrychnine et brucine avec l'anhydride acétique, l'acide malonique et l'acide cyanhydrique; LEUCHS H. et GUNDERMANN K. D. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 168-173). — La réaction de l'anhydride

acétique, ainsi que de l'acide malonique sur la dihydro-ps-strychnine fournit l'acide dihydrostrychnine-acétique-9, $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 300°-303° (déc.), $\alpha_D^{20} = +.43$, ester méthylique, F. 227°-228°, iodométhylate de ce dernier, rhomboédres, dérivé bromé $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2\text{Br}$, F. 290°; avec CNH , il se forme le nitrile-9 de la dihydrostrychnine $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 283°-286° (déc.). La dihydro-ps-brucine a été transformée de même en acide dihydrobrucine-acétique-9, $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, F. 80°-90°, ester méthylique, F. 231°-235° (déc.), iodométhylate de ce dernier, déc. à 218°, dérivé benzyldénique, perchlorate $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ClO}_4$, déc. à 245°-255°; cet acide est oxydé par NO_2H , 5 n en une quinone $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_2$; et par CrO_3 en $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_2$, déc. à 230°-232°; nitrile-9 de la dihydrobrucine, F. 176°.

Sur les bases à point d'ébullition élevé de l'Anabasis aphylla L.; SPATH E., GALINOVSKY F. et MARGARETE M. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 805-813). — Les bases d'Eb., corr. = 130°-150°, de l'Anabasis aphylla L., ont été séparées par chromatographie sur alumine, dans la benzine et dans le benzol. On a isolé de l'aphyllidine :

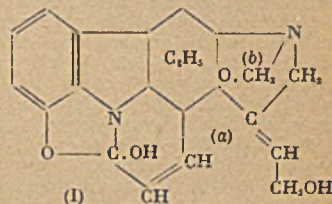
$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, F. 112°-112.5, iodométhylate, F. 225°-227° (déc.), de l'aphyllidine d'éthyle : $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$, F. 76°-77°, $\alpha_D^{20} = +.25$, 30 dans CH_2O ($c = 9.96$), acide aphyllinique, $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2$, F. 218°-221° (déc.), ester méthylique, F. 82°-83°, et de l'aphylline, huile, picrolonate, F. 233°-234° (déc.), iodométhylate, F. 219°-221° (déc.). L'hydrogénation de l'aphyllidine fournit un dérivé dihydrogéné qui a été identifié avec l'aphylline; la scission de cette dernière par ClH donne de l'acide aphyllinique.

Sur l'acide brucine-acétique-9 et le brucine-nitrile-9; LEUCHS H. et TEUBER H. J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 920-924). — Tandis que la ps-dihydrobrucine est transformée par l'anhydride acétique principalement en acide dihydrobrucine-acétique-9, la ps-brucine donne le dérivé acétylé. L'acide brucine-acétique-9 $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 245°-247°, $\alpha_D^{20} = -64^\circ$ (dans H_2O) peut être obtenu par condensation de la ps-brucine avec l'acide malonique, perchlorate, F. 240°-250°; perchlorate de l'ester méthylique, F. 191°-194° (déc.); oxydé par NO_2H dans la quinone $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_2$, et dans la nitroquinone $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_2$; hydrogéné dans l'acide dihydrobrucine-acétique F. 282°-284°; perchlorate du dérivé benzyldénique :

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$, déc. à 240°-305°. Cet acide brucine-acétique est décomposé par la chaleur en méthyl-9-brucine, perchlorate $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot \text{ClO}_4\text{H}$, F. 260°-300° (déc.). La ps-brucine est condensée avec CNK dans l'acide acétique en brucine-nitrile-9 $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 228°-232°, hydrogéné sur Pt en aminométhyl-9-dihydrobrucine, déc. à 140°-160°, perchlorate : $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2 \cdot 2 \text{ClO}_4\text{H}$, F. 220°-265°, dérivé N-acétylé, F. 257°-260°; le nitrile est oxydé par MnO_2K dans le nitrile-9 de l'acide brucinique $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 275°-280° (déc.), et par NO_2H dans la quinone $\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_5\text{N}_2$, et la nitroquinone $\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_2$.

Sur la constitution de l'isovomicine et de la désoxyvomicine; WIELAND H. et

THIEL M. (*Ann.*, 1942, 550, 287-300). — Par l'action de BrH , la vomicine est transformée en isovomicine, transformation qui est expliquée par l'ouverture de l'un des noyaux oxydiques a et création d'une double liaison dans le noyau voisin, l'isovomicine ayant alors la constitution (1). L'isovomicine,



chauffée avec $\text{BrH} + \text{P}$ dans l'acide acétique, régénère la vomicine. La transformation de la vomicine en isovomicine, et inversement, n'est jamais complète, c'est une réaction réversible. Par hydrogénation catalytique sur PtO , l'isovomicine donne, par hydrogénation des deux doubles liaisons et ouverture du noyau oxydique b, la base $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2$, F. 210°; il se forme aussi une substance $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5$, F. 240°-247°. L'acétylation de l'isovomicine donne un dérivé monoacétylé, F. 191°-192°, et un dérivé diacétylé, F. 173°, tandis que l'acétylation de la vomicine, dans les mêmes conditions, donne seulement un dérivé monoacétylé, F. 204°-205°, et la désoxyvomicine, qui a conservé le noyau a, un dérivé monoacétylé, F. 210°-214°. L'isovomicine, traitée par IH dans l'acide acétique, donne une base iodée $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_5\text{N}_2\text{I}$, F. 223° (déc.), réduite par $\text{Zn} + \text{acide acétique}$ en désoxyvomicine, F. 207°, directement obtenue par action sur l'isovomicine de $\text{IH} + \text{P} +$ une quantité limitée de PO_2H_3 , avec 10 fois plus de PO_2H_3 on obtient la néodésoxyvomicine, F. 312° (déc.), hydrogénée en dihydro-néodésoxyvomicine, F. 321°. Cette base iodée est isomère de la base iodée antérieurement obtenue (*Ann. Chem.*, 1929, 469, 197), laquelle, après élimination de I , n'est pas hydrogénable. La réduction électrolytique de l'isovomicine, en milieu sulfurique, fournit l'isovomicidine $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5$, F. 290° (déc.). La vomicine, chauffée avec $\text{Cl}_2\text{Sn} + \text{ClH}$, à 130°, donne un composé chloré $\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_5\text{Cl}$, F. 245° (déc.).

Sur la préhydrolyse de divers bois par l'eau sous pression et la transformation des constituants du bois, en particulier de la lignine; OVERBECK W. et MULLER H. F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 547-554). — Dans la cuisson de divers bois (pin, hêtre), avec l'eau sous pression une partie notable des hémicelluloses est dissoute, l'attaque est particulièrement forte pour les plantes d'une année; il y a séparation d'acide acétique et d'acide formique. Les matières dissoutes par l'eau, à côté de faibles quantités de matières résineuses, sont exclusivement formées de glucides qui ont été séparés par précipitation fractionnée à l'alcool en mono- et polysaccharides. Dans le cas des plantes d'un an, le glucide est en majeure partie monomère. La lignine du bois ainsi traité est en partie soluble dans l'alcool, à basse température, une autre partie est soluble dans les alcalis dilués en même temps que des polysaccharides; la lignine du résidu est en partie insoluble

dans le bisulfite. C'est seulement par une courte action de l'eau sous pression qu'il est possible de dissoudre une combinaison lignine-glucide, extrêmement instable, en laissant un bois inaltéré. Il est impossible de dissoudre la plus grande partie des glucides sans altérer la lignine du bois, ce qui s'explique si l'on admet que, dans le bois, la lignine et les glucides sont combinés.

Contribution à l'étude de l'écorce du hêtre; CLOTORSKI E. et HERR W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 237-243). — L'extraction de l'écorce de hêtre par l'éther de pétrole fournit une substance F. 290°-292°, qui paraît être une stérine ou un alcool résinique, acétate, F. 271°, formiate, F. 181°, benzoate, F. 118°-122°, hydrolysée par CH_2 ou par HOK alcoolique en une substance $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$, F. 232°, diacétate, F. 273°; cette hydrolyse ne donne pas de reste glucidique. On a aussi isolé de cet extrait dans l'éther de pétrole, de l'acide arachinique, $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{O}_2$, F. 75°, amide, F. 106°-107°, ester méthylique, F. 54°, des acides résiniques, et par précipitation au moyen de la digitonine, un stérol $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, F. 134°, $\alpha^{18} = -301^{\circ}25$, acétate, F. 121°-122°, dibromacétate, F. 123°-124°, benzoate, F. 141°5, *p*-nitrobenzoate, F. 187°, allophanate, F. 258°, oxydée par le butylate d'Al en une cétone $\text{C}_{27}\text{H}_{44}\text{O}$, F. 103°, semicarbazone, F. 248° (déc.), cette dernière réduite par Na et l'alcool en un hydrocarbure $\text{C}_{27}\text{H}_{46}$, F. 77°-78°; l'acétate du stérol est hydrogéné, en l'acétate d'un dihydrostérol, F. 130°5, dihydrostérol libre, F. 138°. La partie de l'écorce de hêtre insoluble dans l'éther de pétrole, extraite par l'ester acétique fournit un alcool gras $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$, F. 77°-80°, acétate, F. 70°-74°.

Formation de polysaccharides contenant des groupes méthoxyle et lignine par hydrolyse du bois de hêtre pourpre à 100°-105°; SCHÜTE F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 703-710). — Le bois de hêtre pourpre a été soumis à l'extraction par l'eau à 100°, pendant 110 et 230 heures; il y a libération de CO_2 , CH_2O , d'acides volatils, principalement d'acide acétique, et de furfural. L'extrait a été séparé en plusieurs fractions selon la solubilité dans H_2O , dans l'alcool à 50 0/0, à 90 0/0 et à 100 0/0, ces fractions ont en outre été soumises à l'action de CH_2 à 1 0/0. Dans toutes les substances ainsi isolées on a dosé C, H, OCH₃, le sucre, le pentosane (tableau numérique p. 710).

Sur la répartition du soufre entre les divers produits résultant de la distillation de la tourbe à basse température; KEPPELER G. et FRIES W. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 253-256).

Nouveaux résultats des recherches sur la lignine; LAUTSCH W. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 265-271). — Intéressante mise au point des divers résultats obtenus récemment au cours des recherches sur la lignine et plus particulièrement au cours des essais d'hydrogénation.

Sur la formation d'acide mellique par oxydation de lignite, de semi-coke de lignite et de carbone d'oxyde de carbone par l'acide azotique fumant; SUSTMANN H. et WEINROTTER F. (*Brennstoff Chem.*, 1940, 21, 245-246). — En se basant sur le fait que le semi-coke de lignite fournissait par hydrogénation sous pression plus de carbures aromatiques, que le lignite lui-même soumis au même traitement, les auteurs avaient supposé que le semi-coke devait donner plus d'acide mellique que le lignite: ils ont

en effet respectivement obtenu à partir du lignite et de son semi-coke 1,3 et 2,60/0 d'acide mellique. Toutefois, le carbone préparé à partir de l'oxyde de carbone (carbone alpha) qui jusqu'à présent n'a fourni aucun carbure aromatique par hydrogénation sous pression permet d'obtenir dans des conditions comparables (mais avec une durée d'oxydation plus longue) 5,7 0/0 d'acide mellique.

Contribution à la connaissance de l'action des ions hydroxyles sur les propriétés chimiques des acides humiques; SOUCI S. W. et GEIS F. (*Brennstoff Chem.*, 1941, 22, 25-27). — L'extraction des matières humiques par des liquides alcalins en vue de leur analyse, doit être opérée avec des liquides, n'ayant qu'une faible réaction alcaline, car des essais comparatifs conduits avec des solutions de fluorure de sodium (pH = 7,3) et d'hydroxyde de sodium (pH = 13,8) montrent que dans ce dernier cas, la solubilité dans les acides, dans l'alcool et dans le bromure d'acétyle des acides humiques résultant du traitement préalable, est considérablement accrue.

Sur la chimie et la technologie des substances humiques naturelles et synthétiques; JODL R. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 78-85). — Intéressante monographie sur les matières humiques: origine, formation des substances humiques naturelles, préparation des substances humiques artificielles, comparaison des propriétés des deux catégories, constitution; importance du problème des matières humiques.

Action de l'acide borique sur le charbon, sur le charbon oxydé et sur le charbon hydrogéné; LAMBRIS G. et GERDES J. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 125-131 et 139-143).

Examen roentgenographique des matières humiques naturelles et synthétiques; JODL R. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 157-161). — Étude des acides humiques naturels et synthétiques, ces derniers étant préparés soit à partir de phénols, soit à partir d'hydrates de carbone. L'examen roentgenographique confirme les résultats de J. Sedletzky et Brunonwsky selon lesquels les acides humiques naturels sont de nature cristalline; par contre les acides humiques dérivant des hydrates de carbone sont complètement amorphes et ceux obtenus à partir des phénols sont submicrocristallins.

Les spectres obtenus révèlent une relation entre les structures de la lignine, des matières humiques, du carbone amorphe et du graphite. Les matières humiques naturelles et celles dérivant des phénols constituent des systèmes dispersés lamellaires. Les acides humiques, dérivant des phénols sont les premiers colloïdes lamellaires synthétiques solubles connus.

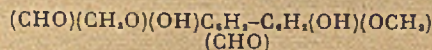
Sur la dégradation oxydante des composés humiques méthylés extraits d'un lignite avec formation de vanilline. IV.; STACH H. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 170-175). — La substance humique d'un lignite de l'Allemagne moyenne, privée de ses acides humiques solubles dans les alcalis, fournit, après méthylation de ses groupes hydroxyles phénoliques à l'aide du diazométhane, 5 0/0 de vanilline par dégradation oxydante (à l'aide d'oxygène et d'hydroxyde cobaltique). L'existence de ce constituant parmi les produits de dégradation, permet de supposer que parmi les dérivés méthylés des acides humiques, se trouve un dérivé du galacol avec une chaîne latérale en méta par rapport au groupe méthoxy. Un traitement analogue de la lignine

fournissant jusqu'à 25 0/0 de vanilline, l'auteur suppose que dans les composés humiques, l'oxydation de la chaîne latérale ne donne pas toujours lieu à la formation d'un aldéhyde. Il examine les processus que l'on peut imaginer pour expliquer la transformation dans la nature de la lignine en composés humiques.

Sur les acides humiques dérivant des hydrates de carbone et sur leurs rapports avec les acides humiques naturels ou ceux préparés à partir des phénols; JODL R. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 217-220). — Des acides humiques ont été préparés en faisant agir sur du saccharose, du glucose et du lactose une solution d'acide sulfurique à 40-50 0/0 à 65°-70°. Les produits obtenus sont insolubles dans l'alcool et dans la solution de fluorure de sodium à 1 0/0 alors que les acides humiques naturels ou ceux provenant des phénols, sont légèrement solubles. Les trois composés étudiés ont une solubilité très différente dans le bromure d'acétyle, celui dérivant du saccharose est presque insoluble, celui provenant du glucose se dissout à raison de 50 0/0 et le troisième (lactose) à raison des 2/3. L'insolubilité dans le bromure d'acétyle ne constitue donc pas une propriété caractéristique des acides humiques. Les différences de solubilité dans l'eau, dans les alcalis et dans le bromure d'acétyle des trois composés obtenus s'opposent à la conclusion de Eller selon laquelle ces dérivés auraient des propriétés identiques. Les trois acides aminés examinés ont des propriétés tannantes, ils sont réducteurs et sont copolables avec des sels de diazonium.

Le charbon résiduaire des lignites comme preuve de la théorie de la formation des charbons à partir de la lignine; AGDE G., SCHURENBERG H. et JODL R. (*Brennstoff Ch.*, 1942, 23, 63-66). — L'examen roentgenographique de la lignine, de l'acide humique, de l'acide hymatomélanique et du charbon résiduaire (résidu des extractions successives par l'acide chlorhydrique, le benzène, une solution alcaline à 1 0/0 et l'acide chlorhydrique dilué) relatifs à divers lignites, d'une part, la détermination de l'eau fixée sous diverses formes dans ces divers composés, d'autre part, fournissent des résultats, qui, d'après les auteurs constituent une preuve de l'exactitude de la théorie de Fischer et Schrader selon laquelle le charbon est un produit de transformation de la lignine et non de la cellulose.

Recherches comparatives sur l'oxydation de la vanilline et de la lignine; RICHTZENHAIN H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 269-290). — La dégradation de la lignine par H_2O_2 à 20 0/0 à la température de 90°, fournit: 1,47 0/0 d'acide glycolique, 0,21 0/0 d'acide lactique, 1,01 0/0 d'acide malonique, 1,83 0/0 d'acide succinique, 0,40 0/0 d'acide tartronique, 1 0/0 d'acide malique, 0,54 0/0 d'acide vétratrique, 0,26 0/0 d'acide tricarballoylique, 0,21 0/0 d'acide β -oxyglutarique, 1,01 0/0 d'acide oxalique, 0,1 0/0 d'acide isohémipinique, et 0,16 0/0 d'un acide $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$, F. 188°-189° (déc.), non méthyloxy par le sulfate de méthyle; ces produits représentent 8,24 0/0 du poids de lignine dissoute; après 20 heures d'oxydation à 90°, la proportion de lignine dissoute est de 45 0/0, elle atteint 82 0/0 par de nouvelles oxydations. L'oxydation de la vanilline par H_2O_2 a donné des acides glycolique, malonique, succinique, tartronique, malique et un acide $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_6$, peut être:



Sur l'acétylation de la lignine; FREUDENBERG K. et PLANKENHORN E. (*Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1942, 75, 857-867). — La réaction de l'acide acétique sur la lignine du pin fournit une lignine acétylée dans laquelle on trouve, par saponification, 10,2 0/0 d'acétyle, et par oxydation chromique, 16,3 0/0 d'acétyle. On a aussi déterminé divers caractères analytiques de cette lignine acétylée (tableau numérique, p. 864).

Possibilités présentes et futures dans le domaine de l'obtention de combustibles liquides; FISCHER F. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 2-7).

L'hydrogénation catalytique sous haute pression en vue de l'obtention de carburants durant ces dernières années; HEDICKE O. (*Brennstoff Chem.*, 1941, 22, 13-19).

Sur les carbures d'hydrogène bouillant au-dessus de 100° contenus dans l'essence synthétique préparée à partir de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone; (Kogasin); KOCH H. et HILBERATH F. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 135-139 et 145-153). — On désigne sous le nom de « Kogasin » l'essence synthétique préparée à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène.

Les auteurs se sont proposés d'étudier la fraction obtenue par distillation entre 15 et 100° par distillation d'une essence riche en oléfines. La séparation des oléfines des paraffines a été effectuée par la méthode à l'acétate mercurique (*Brennstoff Ch.*, 1929, 10, 337). La séparation des constituants de chacun des deux groupes a été exécutée à l'aide d'une colonne haute de trois mètres.

En dehors des *n*-paraffines, *n*-pentane, *n*-hexane, *n*-heptane qui prédominent on a isolé à l'état pur: le méthyl-butane, le 2-méthylpentane, le 3-méthylpentane, les 2 et 3-méthyl-hexanes. On a établi également la présence de faibles quantités de 3-éthylpentane et de divers carbures ramifiés à l'état de traces.

Parmi les oléfines caractérisées on trouve: les pentènes 1 et 2, les hexènes 1 et 2, les heptènes 1 et 2, le 3-méthylbutène, le 4-méthylhexène-1, un mélange de 3 et 4 méthylpentène-1 et un mélange de 3 et 5-méthylhexène-1.

Essais d'analyse complète de l'essence par une méthode optique; GOUBEAU J. et LELL E. (*Brennstoff Chem.*, 1942, 23, 1-7). — Méthode d'analyse des essences basée sur l'examen des spectres Raman exécutés sur les 10 fractions obtenues par distillation fractionnée du produit à étudier.

L'hydrogénation sous pression des semi-cokes de lignites et de la houille; SUSTMANN H. et WEINROTTER F. (*Brennstoff Chem.*, 1941, 22, 229-236). — Les essais opérés sur un lignite de Rhénanie ont montré que c'est le semi-coke obtenu à 400° qui fournit par hydrogénation les meilleurs résultats lors de leur hydrogénation. En augmentant la température à laquelle on opère cette hydrogénation et la pression initiale d'hydrogène on augmente le rendement, on accroît la teneur en carbures aromatiques de la fraction de l'huile neutre bouillant au-dessus de 180°. On a le semi-coke qui fournit d'ailleurs plus de composés aromatiques que le lignite initial. L'hydrogénation de semi-cokes provenant de divers lignites montre que le rendement en huile dépend de la composition des cendres dans une certaine limite; l'adjonction d'un catalyseur conduit dans tous les cas à des rendements compa-

rables. Les semi-cokes de houille sont moins intéressants que les semi-cokes de lignite. Un semi-coke de charbon de pin a montré une grande aptitude à l'hydrogénation.

En se basant sur ces résultats et sur ceux d'essais opérés sur de la poix et sur des cires et des bitumes de lignite les auteurs tentent d'établir des relations entre la nature des produits d'hydrogénation obtenus et la structure de la matière première.

Sur les propriétés particulières des catalyseurs au ruthénium pour la synthèse des carbures paraffiniques de poids moléculaires élevés; PICHLER H. et BUFFLEB H. (*Brennstoff Chem.*, 1940, 21, 273-280). — Étude de l'influence des divers facteurs: traitement préalable du catalyseur, vitesse du courant gazeux, durée d'utilisation du catalyseur, teneur en alcali de celui-ci, etc.) sur la synthèse des carbures paraffiniques de poids moléculaires élevés en présence de catalyseur au ruthénium. Ces catalyseurs présentent, par rapport à ceux du groupe de fer, une très grande stabilité.

Sur quelques propriétés des paraffines solides obtenues à partir d'hydrogène et d'oxyde de carbone en présence de catalyseurs au ruthénium avec quelques observations particulières sur les constituants paraffiniques à haut point de fusion inconnus jusqu'ici; PICHLER H. et BUFFLEB H. (*Brennstoff Chem.*, 1940, 21, 285-288). — On a soumis à une extraction fractionnée, les paraffines obtenues par synthèse à partir de CO et de H₂ en présence de catalyseurs au ruthénium. On a déterminé le poids moléculaire moyen, la composition, le domaine de fusion, la densité et la viscosité des diverses fractions, on a pu déduire une relation entre la température de fusion et le poids moléculaire. Les fractions de la paraffine fondant aux températures les plus élevées (132°-134°) ont un poids moléculaire moyen de 23.000 et une densité $d_{20} = 0,980$. Ces paraffines ont un domaine de fusion plus élevé que celles résultant de la synthèse sous pression moyenne en présence de catalyseurs au cobalt. Aucun procédé ne permettait d'obtenir jusqu'ici de telles paraffines.

Sur la question des modifications que subissent les charbons par compression sous fortes pressions; TRIFONOV I. et PHILLIPOW A. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 193-195).

La formation de résines synthétiques à partir des bases de Schiff. I. Résines obtenues à partir d'amides sulfoniques et de formol; SCHEELE W. et STEINKE L. (*Kolloid Z.*, 1941, 97, 176-189). — Classification de ces résines synthétiques; étude particulière des résines obtenues à partir de l'amide de l'acide *p*-toluène sulfonique; on obtient avec les amides méthylène-sulfonique correspondants des résines à l'aspect vitreux. Les auteurs ont en particulier étudié les fonctions viscosité-température pour ces résines; lorsque la teneur en amide augmente, la viscosité diminue, si bien que les résines sont d'autant moins dures qu'elles contiennent plus d'amide sulfonique. Lorsque les mélanges contiennent plus de 7 molécules d'amide *p*-toluène-sulfonique pour 3 molécules d'amide méthylène-*p*-toluène-sulfonique. On n'obtient pas de résines par fusion, mais un produit cristallisé. Lorsque l'on emploie une teneur équivalente dans les 2 amides, on obtient des résines vitreuses et pratiquement incolores.

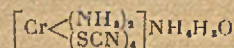
La formation de résines artificielles à partir de bases de Schiff. II. Nouvelles recherches sur la constitution des résines de sulfonamides; SCHEELE W. et STEINKE L. (*Kolloid Z.*, 1942, 100, 361-368). — En fondant la méthylène-*p*-toluène-sulfonamide avec une sulfonamide (benzène-sulfonamide, *o*- ou *p*-toluène-sulfonamide), on obtient des résines vitreuses tant que la proportion de sulfonamide ne dépasse pas certaines limites, au-dessus desquelles le produit tend à cristalliser. Pour une même température et une même proportion de sulfonamide, tous ces mixtes ont sensiblement la même viscosité, indépendamment de la nature de la sulfonamide employée. En admettant que la formation de résines est attribuable à la présence des groupes SO₂, on imagine un modèle de structure de ces résines.

Problèmes relatifs à la chimie des dispersions dans l'étude de l'humus; PALLMANN H. (*Kolloid Z.*, 1942, 101, 72-81). — Les propriétés chimiques et la structure de la lignine et de l'acide graphique peuvent servir de modèle de départ pour l'étude des substances humiques, les acides humiques en particulier se plaçant entre la lignine et ses produits d'oxydation d'une part, et l'acide graphique d'autre part. On observe que l'hydrophilie des corps considérés augmente avec le rapport O : C (qui varie parallèlement au nombre des groupes superficiels ionogènes et hydrophiles). Le pouvoir de fixation des bases varie aussi parallèlement au rapport O : C.

De la fermeture des chaînes aux fibres Nylon. Les travaux de Carothers sur la polymérisation de condensation et la fermeture des chaînes; SCHEELE W. (*Kolloid Z.*, 1942, 98, 222-239). — Considérations générales sur la polymérisation de condensation et sur les polyanhydrides des diacides aliphatiques, sur la chimie des polyesters et des polyamides. Bibliographie complète de la question.

Études sur la conservation des huiles des cosmétiques; FIEDLER H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 229-232). — Les huiles des cosmétiques, très riches en acides non saturés, sont de conservation difficile. On assure une meilleure conservation des cosmétiques à base d'huiles en évitant toute trace d'eau dans ces produits, en empêchant autant que possible le contact avec l'oxygène de l'air, en choisissant parmi les parfums qu'on y ajoute, celles qui ne favorisent pas les oxydations et; en se servant au besoin d'antioxydants.

Étude de quelques reineckates organiques; COUPECHOUX R. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 118-129). — Un certain nombre de reineckates organiques ont été préparés et leurs propriétés étudiées en vue de l'emploi du sel de Reinecke :



pour la précipitation et le dosage d'un grand nombre de bases organiques. Les conditions de précipitation, la composition et la solubilité des divers reineckates ont été successivement étudiées. Si le sel de Reinecke ne peut pas être utilisé de façon générale à la précipitation quantitative des bases organiques, son emploi demeure cependant avantageux dans certains cas particuliers; le choix des solvants permet d'accroître la sélectivité.

CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Sur le comportement de l'électrode à quinhydrone dans les liquides végétaux KAUKO Y. et KNAPPSBERG L. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 187-188). — On mesure le pH de jus de fruits frais, au moyen d'une électrode à quinhydrone normale (pH_1), au moyen d'une électrode permettant l'addition d'un excès de quinhydrone (pH_2), et au moyen d'une électrode de verre (pH_3). Les valeurs de pH_1 et pH_2 sont à peu près identiques, et supérieures à celles de pH_3 , qui restent constantes avec le temps, alors que pH_1 et pH_2 varient. L'addition de quinhydrone ne modifie pas les valeurs indiquées par l'électrode de verre. Le potentiel d'oxydo-réduction est faible (environ + 500 mV). Les substances réductrices des fruits sont la cause des variations de pH_1 et pH_2 avec le temps. Les déterminations de pH des jus végétaux au moyen d'électrodes à quinhydrone peuvent donc être faussées.

Les isotopes dans la recherche biochimique; ENDERS C. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 28-31). — Exposé des ressources offertes par la recherche des isotopes et leur déplacement mutuel dans les tissus végétaux et animaux, dans les fermentations des sucres, dans le métabolisme des corps gras et des protéines, dans le mécanisme des réactions du groupe des stérines, les déplacements du phosphore et des lécithines. Ces recherches utilisent des éléments radioactifs naturels ou artificiels et des isotopes inactifs tels que le deutérium et les isotopes de N et O.

Importance des réactions portant sur des isotopes, pour la chimie physiologique; DIRSCHNER W. (Exposé à la 46^e réunion de « Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V », 10-12 juillet 1941). (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 705-716). — Résumé des travaux récents, en particulier sur l'influence de l'eau lourde sur la vie de certains organismes, la perméabilité des membranes, les fermentations en présence de composés contenant D, sur l'activité optique des composés de D, le métabolisme de substances minérales, des stéroïdes, des glucides et des protéïdes.

Étude des gélatines au moyen du titrage par précipitation; JIRGENSONS B. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 325-334). — Les solutions de gélatine et de ses produits de dégradation ont été titrées par addition d'acétone jusqu'à l'apparition d'un trouble. Il a été ainsi constaté que la quantité d'acétone nécessaire pour la précipitation dépend de la grosseur des particules et de la concentration de la gélatine ou de ses produits de dégradation, ainsi que de la présence d'acides, de bases ou de sels.

Étude au moyen du microscope électronique du protéïde du muscle, la myosine; VON ARDENNE M. et WEBER H. H. (*Koll. Z.*, 1941, 97, 322-325). — La myosine très divisée se présente au microscope électronique comme constituée par des fils de plusieurs milliers de μ de long, de 5 à 10 μ d'épaisseur. Il est probable que chaque fil est constitué par un ensemble de micelles.

Étude de l'ovalbumine et de ses produits de dégradation par titrage par précipitation; JIRGENSONS B. (*Koll. Z.*, 1942, 98, 70-75). — Titrage des sols d'ovalbumine à diverses températures par addition

d'acétone jusqu'à apparition de trouble. Entre 15° et 25° C, on observe une relation linéaire entre la quantité d'acétone nécessaire pour l'apparition de trouble et $\log c$ (c : concentration albumine); à 5 et à 45° C, la relation est compliquée; aux températures plus élevées, les sols d'albumine sont plus faciles à précipiter. On a également étudié la relation entre la précipitation par l'acétone et $\log c$ pour les acides lysalbiniques qui se forment par dégradation de l'ovalbumine au moyen de HONa; on trouve également dans certaines conditions de température une relation linéaire ainsi que pour une série d'acides aminés.

L'influence de substances hydrotropes sur les propriétés colloïdales du sérum; WUNDERLY C. (*Koll. Z.*, 1942, 98, 76-82). — Étude de l'influence de sols de prontosil, de tryptaflavine, de rouge d'acridine 3B et d'orange d'acridine NO, de leur concentration et de leur action hydrotrope en rapport avec le problème de la perméabilité. On étudie l'influence des sels de Na des acides benzoïque, salicylique, mandélique, cinnamique sulfanilique, *p* phénolsulfonique, de la *l* tyrosine, *d* phénylalanine et du mélange de *d* arginine et de *l* histidine sur la coagulation et la dénaturation des sérumsprotéïdes, au moyen d'une méthode néphéto-métrique.

La photosynthèse par les cellules brunes comme action combinée de la chlorophylle et des caroténoïdes; MONFORT C. (*Z. phys. Chem. A.*, 1940, 186, 57-93). — En vue d'éclaircir la question de la participation des pigments jaunes des feuilles au processus d'assimilation, on a analysé les colorants de Diatomées et d'Algues brunes pour déterminer la part des colorants jaunes dans l'absorption d'énergie par l'ensemble des pigments. Les cellules brunes utilisent les radiations bleues beaucoup mieux qu'on ne le croyait possible jusqu'ici d'après la théorie quantique. Cet écart est si important que seule une action combinée de la chlorophylle et des caroténoïdes permet d'expliquer la bonne utilisation des radiations de faible longueur d'onde. On considère comme spécialement actifs certains caroténoïdes, en particulier la fucoxanthine, qui est déjà fortement absorbante dans le vert et le bleu-vert.

Tissus de cellules de colloïdine prismatique contenant des biocolloïdes. VII. Effets de stagnation; BUNGENBERG DE JONG H. G. et KOK B. (*Proc. Amsterdam*, 1942, 45, 204-205). — Après coacervation avec acide acétique 0.01 N, on fait pénétrer dans la cellule à travers la membrane une solution d'acide acétique et ClK. Les petites vacuoles d'abord présentes disparaissent; si, avant l'apparition de la nouvelle vacuolisation normale, on ferme le robinet du réservoir, on observe une vacuolisation d'un genre particulier (nombreuses petites vacuoles) qui décroît lorsqu'on rouvre rapidement le robinet. Cet effet de stagnation est dû à ce que le milieu et le contenu de la cellule ne sont pas encore en équilibre; on montre qu'il s'agit en fait d'un effet d'écoulement local.

Une erreur dans la mesure des changements de volume du plasma après exercice; ERERT R. et STEAD E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 139-141). — Les propriétés optiques du sérum changent notablement après exercice (absorption mesurée au colorimètre photoélectrique), et

peuvent entraîner de graves erreurs dans la détermination des volumes de plasma par l'emploi de colorants.

Spectres d'absorption dans l'ultra-violet du sérum normal humain et du sérum paludéen. Spectres d'absorption dans l'ultra-violet des différentes fractions protéïdiques du sérum; PRUDHOMME R. O. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 67, 419-448). — Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet du sérum normal et du sérum paludéen sont identiques pour les positions du maximum et du minimum d'absorption et pour les coefficients d'extinction de ces deux points. Les maxima d'absorption de ces sérums se trouvent vers 2.775 Å, et leur coefficient d'extinction est en moyenne de 59 pour le sérum normal et de 55.5 pour le sérum paludéen; les minimas d'absorption sont placés vers 2.520 Å, et leurs coefficients d'extinction sont de 25 pour le sérum normal et de 24.8 pour le sérum paludéen. Les trois fractions protéïdiques du sérum: les euglobulines, les pseudo-globulines et les albumines présentent une courbe d'absorption analogue à celle du sérum.

Effet stimulant des ultra-violets de courtes longueurs d'onde sur les Algues *Stichococcus bacillaris*; MEIER F. E. (*Smithsonian misc. coll.*, 1939, 98, n° 23). — L'exposition de l'algue verte *Stichococcus bacillaris* Naeg. aux rayons ultra-violets de courte longueur d'onde: 2.352, 2.483, 2.652 et 2.967 Å produit une action stimulante se traduisant par une multiplication accrue des cellules. Le point de stimulation optimum se trouve environ aux deux tiers de l'exposition mortelle. L'action stimulante n'est pas transitoire, mais persiste dans les cultures pendant plus de deux ans. Les cellules exposées sont légèrement plus courtes et plus larges que les non exposées.

Mesures sur la lumière diffusée par le lait; LOTMAR W. et NITSCHMANN Hs. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 242-247). — Les mesures de dépolarisation donnent pour les particules une forme sphérique avec un diamètre de 120 μ . Par alcalinisation, il y a dispersion: la lumière diffusée devient 540 fois plus faible, ce qui donne pour les particules un diamètre de 15 μ sans qu'on puisse affirmer qu'elles soient sphériques. Par dissolution de caséine non dégraissée, la graisse se disperse comme dans le lait frais. Dans le lait alcalinisé, la graisse diffuse 15 fois plus de lumière que la caséine. (Allemand.)

Tissus de cellules prismatiques contenant des biocolloïdes. IV. Changements morphologiques du coacervat complexe gélatine-gomme arabique en fonction de la variation de pH du milieu baignant la membrane; BUNGENBERG DE JONG H. G. et KOK B. (*Proc. Amst.*, 1942, 45, 51-58). — Étude des conséquences morphologiques des variations de pH d'un coacervat complexe enfermé dans les cellules d'une membrane de colloïdine. La vacuolisation du coacervat pariétal se produit aussi bien pour une baisse que pour une augmentation de pH; par retour au pH primitif, le coacervat reste vacuolisé, cependant que de nouvelles gouttelettes de coacervat se forment dans la vacuole centrale. Les variations de pH entraînent, aussi bien dans un sens que dans l'autre, et contre toute attente, une variation de la teneur en eau et de la proportion de

colloïde du coacervat complexe. On peut expliquer les vacuollisations par ces variations de teneur en eau et en colloïde du coacervat.

V. Changements morphologiques du coacervat complexe gélatine-gomme arabe dus à l'addition de sels non-électrolytes au liquide baignant la membrane; BUNGENBERG DE JONG H. G. et KOK B. (*Proc. Amst.*, 1942, 45, 67-75). — Étude des changements morphologiques d'un coacervat complexe dans les cellules d'une membrane de celloïdine, par addition de sels non-électrolytes au milieu baignant la membrane et par suppression de ces substances par un courant d'acide acétique 0.01 N. Les non-électrolytes, tels que le glucose, sont pratiquement inactifs à des concentrations qui dans le cas des électrolytes causent des effets considérables. Il faut des concentrations beaucoup plus fortes pour obtenir la vacuollisation du coacervat pariétal. L'intensité des effets décroît dans l'ordre glucose-glycérine-alcool.

VI. Localisation des coacervats coexistants et du liquide d'équilibre dans les cellules. Modèle morphologique de la cellule végétale; BUNGENBERG DE JONG H. G. (*Proc. Amst.*, 1942, 45, 76-81). — On a enfermé dans les cellules d'une membrane de celloïdine un mélange convenablement sélectionné de gélatine, de gomme arabe et de nucléinate de Na et on a causé la coacervation de ce mélange de colloïdes par circulation autour de la membrane d'un liquide de pH convenable. Les positions relatives des deux coacervats

complexes coexistants présentent de grandes analogies avec la morphologie de la cellule végétale à maturité. Le coacervat à haute teneur en arabinat devient pariétal et entoure le liquide d'équilibre, pendant que le coacervat à haute teneur en nucléinate est enrobé dans le coacervat à haute teneur en arabinat. Du fait de la perméabilité de la membrane de celloïdine, le nucléinate diffuse peu à peu, et le coacervat de nucléinate disparaît au cours du temps.

Modification des forces superficielles des dérivés phénoliques et azotés au moyen de composés d'addition. Contribution à l'étude des changements des forces superficielles par l'association dipolaire; BERGSTERMANN H. et ELBRACHT O. (*Bioch. Z.*, 1941, 310, 64-82). — Les recherches de Labes et collaborateurs ont montré que le mélange de dérivés phénoliques et de bases azotées en solution aqueuse produit des réactions de précipitation. Les substitutions hydrophobes renforcent cette réaction, tandis que celles des radicaux hydrophiles affaiblissent cette même réaction. Le présent travail apporte la confirmation de ces constatations.

L'ultrason dans la médecine; GOHR H. et WEDEKIND Th. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 25-29). — Au point de vue chimique, on fait actuellement des essais sur la modification de la digestibilité des graisses, telles que la margarine, sous l'influence du traitement par les ultrasons. On envisage aussi l'utilisation de l'ultrason dans l'extraction des gaz des liquides en vue de leur analyse.

BIOLOGIE GÉNÉRALE

Sur les substances déterminant la fécondation et les substances déterminant la race chez les végétaux et les animaux; KUHN R. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 1-6). — Exposé des connaissances acquises spécialement au cours des dernières années, sur les substances activant les gamètes, les substances déterminant la sexualité, les substances déterminant la race, en particulier chez les algues vertes du genre *Chlamidomonas*.

Le rendement énergétique dans l'assimilation du gaz carbonique; KOPP Ch. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 191-206). — Mesure du rendement énergétique de l'assimilation du gaz carbonique de cultures de l'algue verte *Chlorella purenoidosa*, déterminé par la lumière blanche aux températures de 10, 20 et 30° et pour la lumière monochromatique à 6500 Å, aux températures de 10° et 20°.

Le rôle du gaz carbonique dans la coagulation sanguine; WIDENBAUER F. et REICHEL Ch. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 436). — La tension de CO₂ du sang circulant est un facteur important pour la conservation de l'état fluide de ce liquide, et la diminution de cette tension dans le sang extravasé entraîne la coagulation de ce dernier. CO₂ inhibe totalement l'action coagulante de la thrombokinas sanguine; l'action inhibitrice des extraits tissulaires (cerveau) est modérée.

Sur le rôle du gaz carbonique et de la thrombokinas sanguine dans la coagulation du sang; WIDENBAUER F. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 524). — L'auteur montre que l'action anticoagulante du CO₂ se manifeste dans la première phase de la coagulation sanguine par l'inactivation de la thrombokinas du sang. Lorsque CO₂ est éliminé, la thrombokinas retrouve son activité. L'action du CO₂ dans ce processus

est due surtout à sa fixation sur la thrombokinas, plutôt qu'à une modification du pH provoquée par sa présence.

Représentation statistique d'un groupe de résultats biochimiques; Quelques exemples; MEUNIER P. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1942, 49, 23-30). — Deux paramètres suffisent, la moyenne arithmétique et l'écart type, à bien décrire un groupe de résultats dans le cas général. L'auteur montre, sur des exemples, les prévisions que permet le maniement des paramètres choisis.

Le nombre des plaquettes sanguines diminue-t-il dans la vieillesse? HEYMER A. et OTTOWESS G. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 478-479). — L'étude du nombre des thrombocytes chez 30 sujets âgés de 60 à 92 ans montre que le nombre de ces formations chez ces derniers est le même que celui des personnes d'âge moyen. Il n'y a donc aucune preuve pour une diminution de la vitalité de la moelle osseuse dans la vieillesse.

L'image sanguine au cours d'anoxémies répétées de courtes durées; BRUHL W. et HANISCH K. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 253-255). — L'anoxémie répétée de courte durée provoque des modifications de l'image sanguine analogues à celles d'un séjour prolongé à haute altitude. Chez l'homme sain on constate une augmentation de 7.5 0/0 du nombre des érythrocytes et de 15.5 0/0 de la teneur en Hb. La modification est encore plus importante chez les anémiques où les chiffres peuvent retrouver leur valeur normale.

Système réticuloendothélial et diastases du sang; PAPAYANNPOULOS G. et GULZOW M. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1330-1333). — En bloquant le système réticuloendothélial au moyen de l'encre de Chine, du carmin lithiné ou de solution de cuivre

Une application immédiate des ultrasons à la thérapeutique humaine ne peut pas être envisagée actuellement. Toutefois, leur utilisation dans la préparation des colloïdes et ainsi dans l'obtention de nouveaux médicaments reste très possible. Comme moyen prophylactique, l'ultrason constitue un facteur très utile pour débarrasser rapidement l'air de ses poussières dont l'importance dans la prophylaxie des pneumoconioses est capitale.

Les colorations expérimentales de la peau par l'argent et l'or; URBAN G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 345-375). — Étude sur l'oreille isolée de Lapin et de Porc et perfusée de solutions d'Or et d'Argent, de l'influence de l'irradiation sur la coloration de la peau par ces deux métaux. Cette coloration dans le cas de l'Argent est considérablement accélérée sous l'influence des rayons. Pour l'Or, par contre, la coloration n'est possible qu'en présence des radiations. L'action des rayons courts est la plus forte sur ces pigmentations et celle des radiations visibles la plus faible. La pigmentation est due à une réduction sous l'influence des composés sulphydrylés de la peau.

Étude de la perméabilité des membranes vivantes à l'aide de branchies artificielles. I. Vérification de l'équation de l'intoxication sur la pénétration de l'acide oxalique à travers la membrane de cellophane; MACOVSKI E. et STAN G. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 255-280).

colloïdal chez le Lapin et le Cobaye, on provoque la diminution de la diastase sanguine. Discussion de la cause de cette diminution.

Recherches sur la forme de l'action dynamique spécifique sous l'influence de l'administration de glycocole; SIEDE W. et TIETZE K. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1126-1129). — Les auteurs montrent que le glycocole, en tant que substance susceptible d'être dosée exactement, est tout indiqué pour étudier les modalités de l'action dynamique spécifique. L'administration de 0,227 g par kg de glycocole provoque chez les sujets à sécrétions internes normales un augmentation moyenne de 18.8 0/0 du métabolisme. Ce résultat est atteint en moyenne 1/2-1 heure après absorption et diminue ensuite.

L'augmentation de l'élimination de l'azote consécutive à l'absorption de l'alcool est-elle une preuve d'une augmentation toxique de la dégradation des protéides? MELKA J. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1082-1084). — Contrairement l'opinion répandue qui attribue l'augmentation de l'élimination de N consécutive à l'absorption de l'alcool à une intensification anormale de la dégradation protéidique, l'auteur montre que l'effet produit par l'alcool est purement physique, dû à l'accélération de la vitesse de l'élimination de l'urée préformée du sang et des autres organes. La preuve en est donnée partout par la diminution importante de la valeur du N résiduaire dans le sang à la suite de l'absorption de l'alcool. Dans les expériences où l'on fait absorber au sujet de fortes quantités d'alcool fortement dilué, l'augmentation de l'élimination de l'urée est la conséquence de celle de l'eau.

Essais sur l'excitation chimique des cellules dans les cultures des fibro-

blastes. I. Ouabaine; HEUBNER W. et SCHREIBER E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 78-97). — Les auteurs n'ont pu constater aucune influence stimulante de l'ouabaine (*g-strophanthine*) sur la croissance des cultures pures de fibroblastes. II. Sels de cuivre (*Ibid.*, 98-104). Tous les essais des auteurs pour obtenir la stimulation de la croissance des cultures par de faibles concentrations de sels de Cu sont restés sans résultat. III. Histamine (*Ibid.*, 105-108). L'histamine montre une faible action toxique sur les fibroblastes à une concentration supérieure à 0,1 0/0. Les solutions plus faibles n'ont aucun effet perceptible.

Oxydation des protéides natifs par la catalyse du glutathion-cuivre; FEINSTEIN R. et STARE F. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 529-531). — Cu (SO₄)₂ est un catalyseur beaucoup plus puissant que Fe (Cl₂)₃.

Effets de corps pro-oxydants sur la reproduction chez les Rats; DEATHERAGE F., MC CONNELL K. et MATTILL H. (*Proceed. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 399-402). — Il n'a pas été possible de provoquer l'avor-

tement chez la Rate gestante par administration des produits d'oxydation des graisses, tels que l'heptaldéhyde, l'aldéhyde pélangonique, les insonnifables irradiés, etc. On pensait aux produits d'oxydation de la vitamine E.

Corrélation entre la densité et les cendres, les teneurs en matières organiques et en eau des tissus calcifiés; DEAKINS M. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 62-64). — Tables permettant de déduire de la densité de particules d'os ou de dents leur teneur en cendres, matières organiques ou en eau.

Effet de l'injection intramusculaire de citrate de sodium sur le temps de la prothrombine du sang; SHAPIROFF B., DOUBILET H. et CO TUI (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 136-139). — Petite chute du temps de la prothrombine (selon Quick) après injection de 0,125 à 0,50 g p. kg chez le Chien.

Étude expérimentale de la prophylaxie des maladies provoquées par la chaleur au moyen de produits stimu-

lants; SCHLEGEL B. et BÖTTNER H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 533-538). — Les résultats que donnent le traitement prophylactique des troubles causés par la chaleur au moyen de phosphates (récrésal), de la pervitine et de la Noix de Cola ne sont pas d'une importance décisive.

La formation de l'aldéhyde formique par la destruction de l'alcool méthylique; KRESER E. et VINCKE E. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 583-585). — Les auteurs démontrent la formation de l'aldéhyde formique aux dépens de l'alcool méthylique en présence de tissu hépatique broyé.

Influence de la narcose sur la teneur des tissus en acides fumarique et succinique; VAN GREMBERGEN G. (*Arch. intern. Pharmacol.*, 1942, 67, 230-241). — Sous l'influence de la narcose à l'éther, au CHCl₃, ou au luminal, on constate la diminution manifeste des acides fumarique et succinique du muscle pectoral du Pigeon. Dans le foie, il y a une diminution notable, seulement dans la narcose à l'éther et au chloroforme.

PRINCIPES IMMÉDIATS

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

Recherches sur l'amidon. IX. Dégradation par la β -amylase et loi d'action des masses; MEYER K. H. et PRESS J. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 50-58). — Étude de la vitesse de dégradation par la β -amylase du malt d'un amidon soluble selon Zulkowski et de l'amylose de maïs et de pomme de terre pour différentes concentrations du substratum et du ferment. La réaction est d'ordre zéro et aux concentrations élevées de l'amidon, le rapport V de la vitesse de réaction à la concentration du ferment tend vers une limite. Interprétation: le ferment forme une combinaison d'addition avec le substratum, combinaison en équilibre de dissociation avec le ferment libre et le substratum libre et se décomposant lentement en produits de dégradation et en ferment. Calcul de la constante de dissociation. (Français.)

Recherches sur l'amidon. X. La dégradation du glycogène par la β -amylase; MEYER K. H. et PRESS J. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 58-62). — Étude du glycogène de foie de bœuf et de moules et du lyo-glycogène. Le « symplexe » glycogène-protéide n'est pas attaqué par la β -amylase. (Français.)

Recherches sur l'amidon. XI. Sur la dextrine résiduelle de l'amidon de maïs (érythrogranulose); MEYER K. H., WERTHEIM M. et BERNFELD P. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 212-216). — La dextrine résiduelle (40 0/0; $[\alpha]_D^{20} = +192^\circ$) provenant de l'action de la β -amylase sur l'amylopectine de maïs contient tous les groupes terminaux du produit initial. (Français.)

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Sur la présence de la *l*-tyrosine dans l'extrait alcoolique de jaune d'œuf; BRACALONI L. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 140-142). — On a trouvé, par distillation dans le vide de l'extrait alcoolique de lécitine et lutéine, 0,10 à 0,16 g pour 200 jaunes d'œufs d'une substance azotée, F. 287° C. (avec décomposition), présentant tous les caractères de la *l*-tyrosine qui, par action de l'acide formique, redonne le formyl-*l*-tyrosine, et dont la composition centésimale correspond bien à la formule de la *l*-tyrosine.

Étude des radicaux acétylés liés aux protéides sériques; II.; TABONE J. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 67, 314-353). — Pour déterminer la nature de la liaison de l'acide acétique avec la molécule protéidique, on a analysé les courbes d'hydrolyse acide et alcaline du sérum et on a comparé ces courbes à celles obtenues à partir de composés acétylés préparés par synthèse. On étudie ensuite les différentes méthodes de dosage de la glucosamine et de l'acide acétique dans le sérum et dans différentes fractions sériques.

PIGMENTS ET DÉRIVÉS.

Observations sur le travail de E. Bechtold et K. Pfeilsticker: Transformation réversible de la myoglobine en cytochrome; THEORELL H. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 422-423). — L'auteur conteste le résultat du travail de Bechtold et Pfeilsticker (*Biochem. Z.*, 1941, 307, 194) relatif à la transformation de la myoglobine en cytochrome.

Cristallisation de la substance colorante de la graisse d'un Phénicoptère; MANUNTA C. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1151). — La substance colorante rouge extraite de la graisse d'un Phénicoptère et qui a été appelée phénicoptérine est un caroténoïde qui présente des analogies avec l'astacène dans son comportement spectroscopique mais qui en diffère par diverses propriétés: comportement chromatographique et solubilité dans différents solvants. (Italien.)

Extraction et cristallisation du pigment qui colore en rouge la peau de certains cirons du genre *Trombidium*; MANUNTA C. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1154-1155). — La substance colorante rouge extraite de la peau des cirons du genre *Trombidium* est de l'astacène. (Italien.)

VITAMINES-HORMONES.

Sur la question de la pureté et de l'activité des préparations de vitamine A; KARRER P. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1149-1150). — A l'occasion d'une publication de Th. H. Mead, S. W. F. Underhill et K. H. Coward (*Biochem. J.*, 1939, 33, 589), l'auteur rappelle les constantes données autrefois par lui pour une préparation de vitamine A (axérophthol). Il a, d'autre part, comparé ces constantes avec celles d'une

vitamine A cristallisée préparée par Holmes et constaté leur identité. Il pense que la purification par chromatographie est supérieure à celle par cristallisation.

(Allemand.)

Sel de sodium cristallisé de l'acide pantothénique; GATZ-FICHTER M., REICH H. et REICHSTEIN T. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 185-187). — Préparé à partir du sel de Ba + SO₄Na, ou par mélange de β -alanine, méthylate de Na et d'(α)-oxy- β , β -diméthylbutyrolactone, il constitue un standard pratique bien qu'il soit hygroscopique; F. 121°-122°; $[\alpha]_D^{15} = +29^\circ \pm 1,5$ (eau). L'acide γ (—) donne un sel de Na F $\geq 120^\circ$ -122°; $[\alpha]_D^{15} = -27,4 \pm 2,5$ (eau). (Allemand.)

Sur l'hydrogénation enzymatique de l'oestrone en α -oestradiol; MIWA T., ITO M. et HAYAZU S. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 954). — En mettant 14 mg de benzoate d'oestrone dans 100 cm³ de solution de succinodéshydrase, contenant 500 mg d'acide succinique sous forme de sel de Na et tamponnée à pH 7,5 on remplace l'air du récipient par N et on conserve ce mélange additionné de toluène à 32° pendant 3 jours, en l'agitant de temps en temps. On ajoute à la solution tous les jours 50 cm³ de solution enzymatique mélangé de succinate. On constate dans ces conditions la réduction de l'oestrone en α -oestradiol.

Isolement d'isoandrosterone de l'urine dans un cas de virilisme; HIRSCHMANN H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 51-53). — La fraction cétonique neutre, précipitée par le digitonoside, est constituée par l'iso-androsterone isolée et identifiée à l'état d'acétate (P.F. 113°-115°).

Lesort de la testostérone chez l'homme; DORFMAN R. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 739-740). — Isolement d'androsterone et d'éliocholanol (α ,3)-one-17, chez un malade recevant de la testostérone (30 mg par injection par jour) et chez un castré.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Sur les rapports biogénétiques de l'anthocyanidine et des matières colorantes des flavones et des catéchols III; REICHEL L. et BURKART W. (*Lieb. Ann.*

chem., 1938, 536, 164-173). — Pour éclaircir cette question, on a soumis à la réduction phytochimique, au moyen des levures, différents composés. La quercétine, la quercitrine, la morine, la flavone, la flavanone, la butéine ne sont pas réduites. D'autre part, la catéchine n'a pu être oxydée en anthocyanidine. Il faut donc admettre que l'organisme des plantes dispose d'un système d'oxydo-réduction que nous ne connaissons pas. Le chlorure d'oxy-3-flavylium $C_{15}H_{11}O_2Cl$ F. 200° (déc.) préparé par introduction de ClH dans une solution étherée d' α -oxyacétophénone et d'aldéhyde salicylique n'est pas réduit par les levures, de même le chlorure de trioxy-5.7.4' de trioxyflavylium. Ces composés ne sont pas influencés par le phénomène de dismutation. Par contre, la réduction de l'anthocyanidine en catéchine est possible avec les levures à partir du chlorure de cyanidine. Le chlorure de delphinidine est réduit beaucoup plus lentement. Contrairement à Willstätter (*Sitzung d. Preuss. Akad. d. Wiss.*, 1914, 775) les auteurs ont réduit facilement le chlorure de cyanidine par $Zn + CH_3CO_2H$ ou par l'hydrosulfite de Na, le produit obtenu est facilement réoxydé par l'air. L'étude de l'anthocyanidine utilisée comme récepteur d' H^+ , montre que le processus de déshydrogénation est complet. Enfin on a trouvé dans les feuilles rouges de vigne vierge, à côté de la cyanidine, un produit de composition et de réaction analogues à celles de la catéchine, cette présence est en faveur de la transformation de l'anthocyanidine en catéchine dans les plantes.

La chimie des glucides bactériens; KIMMIG J. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 858-862). — Revue.

Le karkadé (*hibiscus sabdariffa* L.). Étude des caractères chimiques, botaniques et pharmacologiques; REAUBOURG G. et MONCEAUX R. H. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 292-305). — Le karkadé présente dans toutes ses parties de fortes teneurs en acides organiques, mais c'est surtout dans le calice que s'accumulent après floraison ces acides. L'acide citrique y prédomine, suivi par l'acide malique. Le principe colorant du karkadé est constitué par la gossipétine et une matière colorante rouge du groupe des anthocyanes possédant un pouvoir antiseptique appréciable. La teneur en acide ascorbique est très variable.

Étude de *Schwoenkia americana* L. RABATE J. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 234-240). — Le *Schwoenkia americana* L. renferme, à côté de traces d'alkaloïdes, une faible proportion d'un hétéroside nouveau: le *schwenkioside* $C_{22}H_{34}O_{11} \cdot 3H_2O$. Sous l'influence des acides, des alcalis dilués ou des ferments, cette substance se dédouble en deux molécules de glucose et une molécule de *schwenkiol* $C_{12}H_{18}O_6$. Le *schwenkiol* ne possède pas de fonction acide, mais une fonction phénolique libre et deux hydroxyles méthoxylés. Par hydrolyse alcaline, ce corps fournit un phénol qui n'a pu être obtenu cristallisé et un acide bien cristallisé, dépourvu de méthoxyle, non encore identifié.

Étude de *Centaurea scabiosa* L.; CHARBAUX C. et RABATE J. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 155-162). — Les feuilles fraîches de *Centaurea scabiosa* L. renferment des quantités importantes, allant jusqu'à 2 0/0, d'un glucuronoside de formule brute $C_{21}H_{30}O_{11} \cdot 2H_2O$. L'hydrolyse acide de cette substance permet de caractériser dans les produits de dédoublement l'acide glycuronique et un flavonol identique au scutellaréol. L'identité de ces deux produits est démontrée par une étude comparative.

Sur la présence de baïacalosite (baïacaline) dans les feuilles de *Scutellaria Columnae* all.; CHARBAUX C. et RABATE J. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 401-403). — On a isolé des jeunes tiges feuillées de *Scutellaria Columnae* all., le *baïacalosite*, glycuronoside voisin du scutellaroside.

Note sur l'extraction des tartres gauches à partir des feuilles de *Bauhinia reticulata* D. C.; RABATE J. et GOUREVITCH A. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 524-525). — Humecter 500 g de feuilles de *Bauhinia* avec 500 cm³ d'eau contenant 9 cm³ de SO_2H_2 concentré, laisser macérer six heures, ajouter 1.200 cm³ d'eau distillée et laisser macérer douze heures. Les 500 cm³ que l'on recueille d'abord sont traités par 40 g de CH_3COOK et abandonnés dans un endroit frais. Le tartre cristallise rapidement. On le recueille, le lave et le sèche. C'est du tartrate acide de potassium à 95 0/0. Le rendement atteint 45 g de tartre brut par kg de feuilles traitées.

Sur la présence de stachyose (mannéotétrose) dans les semences de *Leucaena glauca* Benth (mimosées); HÉRISSEY H. et MASCRÉ M. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 521-523). — On a isolé des graines de *Leucaena glauca* Benth, par extraction à l'alcool, défaturation par l'extrait de Saturne et précipitation par $(OH)_2Ba$, du stachyose cristallisé et pur de pouvoir rotatoire $[\alpha]_D^{20} = + 133^{\circ},1$.

Étude des fleurs de *Genista tinctoria* L.; CHARBAUX C. et RABATE J. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 404-407). — On a isolé des fleurs fraîches de *Genista tinctoria* un glucoside β du génistéol identique au génistéoside séparé du soja par Walz E. (*Ann. Chem.*, 1931, 489, 118).

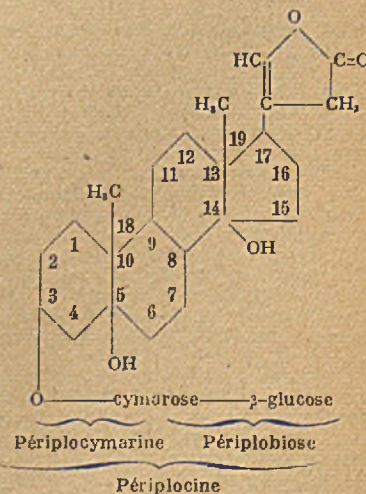
Nouvelles recherches sur le «séou-lou»; (HOLARRHENA AFRICANA A. DC.). PARIS R. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1942, 49, 33-40). — Les écorces de tige renferment de 8 à 15 0/0 d'alkaloïdes bruts, de composition analogue à celle de l'*H. antidysenterica*, de l'Inde.

Sur l'acide cyanhydrique dans la passiflore bleue; (PASSIFLORA CAERULEA Lour.) PLOUVIER V. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1942, 49, 48-50). — Existence d'un hétéroside cyanogénétique que l'auteur n'a pas isolé.

Remarques sur le violaquercitrin; TEICHMANN K. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 194-205). — Étude historico-chimique sur l'apparition et la répartition du violaquercitrin dans les pétales des races bariolées de *Viola tricolor*. 1° Le violaquercitrin se présente exclusivement dans le suc cellulaire des pétales de couleur jaune ou ivoire, jamais blanche; il existe, en outre, dans les pétales des fleurs colorées en rougeâtre ou bleu foncé par les anthocyanes; 2° Il est localisé dans les cellules épithéliales; 3° Après précipitation, il se présente sous forme de fines aiguilles microscopiques; 4° Il cristallise déjà pendant ou peu de temps après la mort de la cellule, soit sous l'action d'une température basse ou élevée, soit sous celle de substances toxiques, en particulier des acides forts; 5° Les caractères chimiques et cristallographiques du violaquercitrin, concordent avec les analyses chimiques faites antérieurement; 6° A côté du violaquercitrin, l'existence *in vivo* de violaxanthine, liée aux chromatophores jaunes, a été observée; lors de la mort de la cellule les chromatophores sont désorganisés et la partie lipode de leur constitution se rassemble en gouttelettes avec la violaxanthine dissoute; 7° La méthode d'infiltration des fleurs entières permet de distinguer rapi-

dement si l'on est en présence de races blanches pures ou faiblement jaunes, ces dernières donnant lieu à des formations cristallines; 8° L'auteur confirme la plupart des réactions du violaquercitrin données par Klein et d'autres auteurs, sauf l'insolubilité dans $(HO)_2Ba$; 9° Les races ivoires donnant lieu à un précipité de violaquercitrin, à l'encontre des races blanches, il est donc possible, en utilisant cette propriété, de faire facilement un contrôle de pureté de race; 10° Tous les éléments renfermant des anthocyanes sont exempts de violaquercitrin; 11° Description d'une technique permettant d'obtenir des préparations durables.

Sur la péripliocine, le glucoside actif sur le cœur de *Periploca graeca*; STOLL A. et RENZ J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1193-1208). — La péripliocine a été extraite de l'écorce et des tiges de *Periploca graeca* par l'alcool. Pour purifier le glucoside ainsi obtenu, on l'a transformé en son dérivé tétraacétylé F. 195° environ. En désacétylant ce composé dans CH_3OH absolu par le méthylate de Ba, on obtient la péripliocine $C_{24}H_{34}O_{11}$, F. 209°, $[\alpha]_D^{20} = + 23^{\circ}$ (CH_3OH). L'hydrolyse de la péripliocine en milieu acide donne une aglucone la périplogénine $C_{18}H_{24}O_8$, F. 232° après ramollissement à 165°-170°, $[\alpha]_D^{20} = + 29^{\circ},8$ (CH_3OH) et un disaccharide inconnu qui a été appelé périplobiose $C_{18}H_{26}O_{10}$, F. 160°-170° avec décomposition $[\alpha]_D^{20} = + 31^{\circ},4$ (H_2O). L'hydrolyse de la péripliocine par la strophanthobiose préparée à partir des graines de *Strophantus Courmontii* donne du glucose et de la péripliocymarine F. 143°-145°, $[\alpha]_D^{20} = 30^{\circ},2$. Le périplobiose est donc constitué comme le strophanthobiose par du cymarose et du glucose. Les dérivés pentaacétylés de ces deux disaccharides ont été préparés: celui du périplobiose F. 184°, $[\alpha]_D^{20} = + 19^{\circ},5$ ($CHCl_3$), tandis que celui du strophanthobiose F. 162°, $[\alpha]_D^{20} = + 13^{\circ},2$ ($CHCl_3$). La différence entre ces deux disaccharides repose probablement sur une isomérisie de position du glucose par rapport au cymarose. La constitution et le mode de décomposition de la péripliocine peuvent se résumer de la façon suivante:



Péripliocine (Allemand.)

Sur la substance colorante des fruits du palmier (*Cycas revoluta*); MANUNTA C. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1153-1154). — La substance colorante des fruits rouges du palmier *Cycas revoluta* est constituée essentiellement d'une phytoxanthène et de zéaxanthène à côté de traces de carotène.

Sur les alcaloïdes de l'*Erythropheum* IV. La coumangine, alcaloïde cristallisé

des graines d'*Erythropheum coumanga* (H. Baillon) et sa relation avec la cassaine; Ruzicka L., Dalma G. et Scott W. E. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 63-76). — Historique; extraction de la coumangine et préparation du produit pur $C_{11}H_{16}O_2N$. F. 142° ($[\alpha]_D^{20} = -70^\circ$); (tous les $[\alpha]_D$ dans l'alcool 95° chlorhydrate. F. 195°; oxime F. 165°; l'absorption U. V. indique la présence d'une double liaison en $\alpha-\beta$ d'une fonction ester; l'hydrogénation (PtO₂) donne la dihydro-coumangine F. 95°-96° ($[\alpha]_D^{20} = +8^\circ$); chlorhydrate F. 160°-162°. La coumangine n'est pas acétylable; le produit brut contient une autre base donnant un acétate F. 154°-154°5. L'ébullition avec SO₂H, 0,5 n donne du diméthylamino-éthanol et de l'ac. coumanginique $C_{11}H_{16}O_2$. F. 200°; ($[\alpha]_D^{20} = -81^\circ$); ester méthyl. F. 217°-218°; oxime de l'est. méth. F. 124°-125°; non acétylable; absorption UV semblable à celle de la coumangine. La potasse alcoolique donne du diméthylamino-éthanol, un acide $C_{11}H_{16}O_2$, et de l'ac. cassainique $C_{11}H_{16}O_2$. F. 223°-224°; ($[\alpha]_D^{20} = -123^\circ$); ester méthyl. F. 188°-189°; ($[\alpha]_D^{20} = -124^\circ$); acétate de l'est. méth. F. 150°; CrO, le transforme en ac. dicéto-cassainique F. 249°; ($[\alpha]_D^{20} = -152^\circ$); ester méthyl. F. 132°-133°; ($[\alpha]_D^{20} = -156^\circ$). La saponification de l'ac. coumangine mène à l'ac. cassainique. La coumangine est donc l'ester de la cassaine et d'un acide $C_{11}H_{16}O_2$.

(Allemand.)

Sur l'existence, à l'état naturel, de la 5-oxylavone; KARRER P. et SCHWAB G. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 297-298). — L'enduit farineux qui recouvre *Primula imperialis* contient, à côté de la flavone, un peu de 5-oxylavone F. 157°.

(Allemand.)

Étude des hétérosides d'*Amelanchier vulgaris* Moench var. *genuina* R et C; RABATE J. et PLOUVIER V. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 369-373). — On a étudié les teneurs des rameaux d'*Amelanchier vulgaris* Moench var. *genuina* R et C en glucosides cyanogénétiques. Au début de la

reprise de la végétation, les rameaux d'un an renferment du picéoside et surtout de l'amygdonitrileglucoside; dans les rameaux de deux ans, la teneur en amygdonitrileglucoside diminue tandis que la teneur en picéoside augmente. Les écorces de 4 à 6 ans ne renferment plus que du picéoside. Par ces teneurs, cette variété se rapproche de la variété *Amelanchier botryapium*.

Étude du *Cochlospermum tinctorium* A. Rich.; RABATE J. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 582-583). — Les rhizomes de *Cochlospermum tinctorium* A. Rich renferment une forte quantité d'amidon, allant jusqu'à 60 0/0 du matériel sec, très facile à extraire.

Présence dans les rameaux feuillus de laurier de Portugal *Cerasus lusitanica*, Lois., d'un complexe fournissant de l'acide protocatéchique; HERISSEY H., POIROT G. et RABATE J. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 337-343). — Au cours de l'extraction du iusitanicoside du laurier du Portugal, on a isolé de l'acide vanillique et de l'acide protocatéchique. Ces acides ne semblent pas exister à l'état libre, au moins totalement, mais provenir d'un ou de plusieurs complexes probablement de nature hétérosidique susceptibles de libérer leurs composants sous l'influence des traitements qu'on fait subir au végétal.

Étude biochimique de salicacées. Hydrolyse fermentaire du caeosioside; RABATE J. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 584-585). — On a isolé, par la méthode de Richter D. (*J. Chem. Soc.*, 1936, 1701), du primevérose F. 210° C, des feuilles de *Salix caesia* Vill. Le caeosioside retiré de cette plante est donc bien un primevéroside de la lutéoline.

Présence de québrachitol dans les feuilles d'acer pseudo-platanus L. et d'acer platanoides; MALMY M. et BOUVET

P. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 5-10). — On a isolé de petites quantités de québrachitol des feuilles de deux espèces d'érable: *Acer pseudoplatanus* L. et *Acer platanoides*. Les feuilles, fraîches ou séchées, sont épuisées par l'alcool, puis, après filtration, et élimination de l'alcool on précipite à trois reprises successives par l'alcool à 95°. L'extrait finalement obtenu est additionné d'acétate basique de plomb dissous, puis d'ammoniaque. Le précipité est redissous dans SO₂H, et reprécipité par l'alcool à 95° après neutralisation. Les cristaux isolés, après purification, sont incolores, inodores, à saveur légèrement sucrée, F. 191°.

Sur l'huile de semence de laurier de Portugal, *Cerasus lusitanica* lois; HERISSEY H. et POIROT G. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 97-99). — L'huile extraite des graines de laurier de Portugal par traitement à l'éther dans un appareil de Kumagawa est jaune ambrée, d'odeur et de saveur sensiblement nulles. Sa densité moyenne est égale à 0,938 à 15°C, son indice de réfraction pour la lumière du Na 1,4829 à 23°. On a déterminé également les indices d'acide, d'iode et de saponification. L'huile de laurier du Portugal est lentement siccative.

Sur la biologie du *Merulius tremellosus*. Isolement du pigment provoquant le virage de la pigmentation du jaune au rouge; GARNAL P. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 118-122). — On a isolé le pigment de la merule tremblottante qui est la cause du virage de ce champignon du jaune au rouge au cours de son existence. Par ses réactions colorées en présence de SO₂H, de NO₂H, de CH₃CO₂H ou de HOK, ce corps montre nettement ses caractères anthraquinoniques. La couleur de sa fluorescence serait spécifique du groupe de la quinizarine. Le phénomène observé est donc bien un phénomène d'oxydo-réduction, le pigment virant du jaune au rouge sous l'influence des agents oxydants.

DIASTASES-FERMENTATIONS

que dans l'extrait centrifugé. La filtration des solutions de ces enzymes sur filtres de diamètres de pores de 1 μ arrête la déhydrase formique, et en partie les autres, sauf la déhydrase lactique.

Aliments et substances favorisant la croissance des bactéries lactiques; MÖLLER E. F. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 204-209). — Mise au point de la question d'après les travaux parus dans les dix dernières années, avec discussion des discordances entre certains résultats.

Formation aérobie de l'acide citrique par action des levures sur l'acide acétique; SANDERHOFF R. et DEFFNER M. (*Lieb. Ann. chem.*, 1938, 536, 36-44). — Par de nombreuses expériences, les auteurs étudient le rendement en acide citrique obtenu. L'oxydation de l'acide acétique en présence d'acétate de Na et K ne donne pas d'acide citrique; avec l'acétate de Ca, on trouve 2 0/0; avec celui de Ba, 20 0/0 d'acide citrique. En effet cet acide, intermédiairement formé, précipite sous forme de citrate de Ba et échappe ensuite à la réaction plus complète. Le Rt en acide citrique formé, croît si le p_n varie de 7 à 7,4, et quand on ajoute PO₄KH₂ au mélange. D'autre part, la vitesse de déshydroxylation de l'acide acétique possède toujours une courte période d'induction (2 heures). Par addition d'acide malique, le rendement en acide citrique est à peine amélioré, contrai-

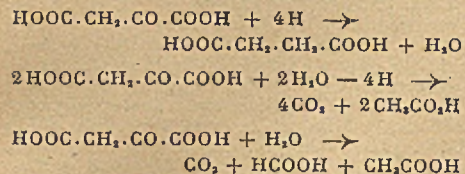
rement à ce que croyaient Chrzaszcz et Zakomorny (*Bio. chem. Z.*, 1936, 285, 348); par contre, il augmente de 50 0/0, en ajoutant de l'acide oxalacétique. D'autre part, on ne trouve pas d'acide citrique par action des levures sur les acides pyruvique et oxalique mais le fait que l'acide citrique se décompose par les bactéries anaérobies en acides acétique et oxalacétique, rend vraisemblable le fait qu'il est formé de façon aérobie à partir de ces mêmes acides.

Fermentation anaérobie de l'acide citrique par les bactéries; DEFFNER M. (*Lieb. Ann. chem.*, 1938, 536, 44-51). — Lors de la désintégration anaérobie de 1 mol. d'acide citrique par les bactéries de la levure de bière, on obtient 1,3 à 1,8 mol. d'acide acétique, 0,1 à 0,33 mol. d'acide formique, 2 mol. de CO₂, 0,11 à 0,22 mol. d'acide succinique et un peu d'alcool et d'acétaldéhyde. Plusieurs théories essayent d'expliquer la formation de ces composés. De nombreuses expériences ont été faites par les auteurs en vue d'expliquer le mécanisme de cette décomposition: l'étude a été faite sur l'acide citrique ou l'acide oxalacétique en utilisant les bactéries naissantes ou formées, on obtient dans tous ces cas les mêmes produits en quantité à peu près égale. Mais à partir de l'acide citrique, on obtient 1 mol. d'acide acétique de plus qu'à partir de l'acide oxalacétique, ce qui permet de penser que l'acide citrique est dégradé de façon anaérobie en acide acétique et en

Sur la fermentation des pentoses en vue de la synthèse de substance cellulaire; LECHNER R. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 163-167). — Des cultures de certaines levures *Torula utilis* et *Monilla candida* prolifèrent dans des solutions de certains pentoses, en particulier de xylose. Le rendement en matière cellulaire synthétisée, utilisable comme aliment d'animaux est d'environ 50 0/0 du xylose consommé; la teneur en albuminoïdes du produit est 40 à 50 0/0. On peut employer comme matière première, au lieu de xylose, les lessives sulfiteuses résiduaires de la fabrication de cellulose à partir des bois de conifères et plus difficilement des bois feuillus tels que le hêtre.

Au sujet de l'isolement de déhydrases des bactéries; FRANK W. et BANERJEE B. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 162-163). — Par une méthode basée sur la congélation réitérée à la température de l'air liquide alternant avec réchauffage et dégel, on prépare un extrait centrifugé de cultures de diverses bactéries, exempt de cellules, qui contient des déhydrases lactique, succinique et formique. A partir de certaines des bactéries employées, la déhydrase lactique seule est présente en quantité importante. En soumettant à l'autolyse le résidu cellulaire de la centrifugation effectuée après les congélations et réchauffages, on obtient des produits contenant également les déhydrases avec une activité spécifique plus grande

acide oxalacétique. Ce dernier est alors décomposé en CO_2 , H_2O , acide formique, acide acétique et acide succinique suivant les équations :



Réactions diastasiques et réactions de chaînes; Courtois, J. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 354-372). — Revue des travaux effectués sur la question des réactions diastasiques. La théorie des réactions en chaînes peut être étendue à quelques processus diastasiques; cependant les confirmations expérimentales sont rares et pour la plupart incertaines.

Hydrolyse comparée des acides α et β -glycérophosphoriques par diverses phosphatases végétales. VIII. Nouvelles recherches sur la taka-diastase; Courtois J. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 343-353). — Aux pH 3,7 et 4,5 les glycérophosphates sont plus rapidement hydrolysés par la taka-diastase en présence d'acide citrique qu'en présence d'acide acétique ou d'un mélange d'acides sulfurique et phthalique. Cependant, quel que soit le milieu réactionnel, cette diastase présente toujours une plus grande affinité pour le β -glycérophosphate que pour l' α . Pour des concentrations équimoléculaires des deux formes le β -glycérophosphate est toujours plus rapidement hydrolysé que l' α , quelles que soient les conditions expérimentales. L'activité de la taka-diastase ne change pas par vieillissement.

Recherches sur l'action synthétisante de la phosphatase d'amande; Courtois J. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 437-446). — L'action synthétisante de la phosphatase d'amande est infime en milieu éthylique; elle est plus nette en milieu glycérolé entre pH 5,4 et pH 7,7. Cette biosynthèse est inhibée par de fortes doses de phosphates, de SH_2 et d'acide ascorbique; un milieu oxydant favorise cette réaction. Cependant, l'action synthétisante en milieu glycérolé est beaucoup moins nette qu'avec la phosphatase rénale. On a isolé une petite quantité du produit synthétisé qui contient 75 0/0 d'un ester phosphorique identifié comme l' α -glycérophosphate. En poursuivant l'hydrolyse du β -glycérophosphate en milieu glycérolé jusqu'à l'équilibre final, on constate la transposition biochimique du β -glycérophosphate en forme α identifiée par ses réactions chimiques, ce qui montre l'estérification préférentielle de la fonction alcool secondaire du glycérol.

Propriétés des phosphatases II alcalines avec M_1 différents et des apophosphatases exemptes de M_1 ; CLETENS R. (*Bioch. Z.*, 1941, 310, 42-53). — La phosphatase alcaline II contient dans sa molécule deux groupes G_1 et G_2 , qui peuvent fixer les métaux M_1 et M_2 . La liaison G_1 - M_1 est nettement dissociée et il est très facile de séparer M_1 par simple dialyse. La liaison G_2 - M_2 est beaucoup plus solide et la séparation de M_2 n'est possible que par dialyse en présence de 10^{-2} mol. de CNK et à pH 9,0. Lorsque c'est Zn qui se fixe comme M_2 , alors on obtient des phosphatases actives en choisissant comme M_1 les métaux suivants : Ca, Mg, Mn, Co, Ni.

Inhibiteurs de la saccharase; BAUR E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 20, 1114-1120). —

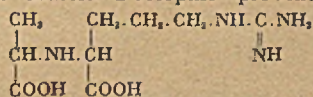
Étude de l'action des inhibiteurs suivants : aniline, phénylhydrazine, formaldéhyde, chlorure de xylil-thiuronium, acide ascorbique, acide thioglycolique, diméthyl-aminophénol, urée, tryptaflavine sur la saccharase. Les résultats obtenus sont en accord avec la théorie de l'anticatalyse mais aucun ne constitue une preuve évidente pour celle-ci. (Allemand.)

Sur la spécificité de la cholinestérase; RIECHERT W. et SCHMID E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 66-73). — L'acide ascorbique, la cystine, l'acide fumarique sont des substances inhibitrices ordinaires pour la cholinestérase. Dans l'extrait de Sangsue, le bleu de méthylène, la safranine, le bleu de Nil et le vert Janus manifestent une action inhibitrice également puissante, tandis que dans le sérum humain c'est le bleu de méthylène qui exerce l'effet inhibiteur le plus important. En tout cas, c'est la physostigmine qui se comporte comme la substance la plus spécifiquement inhibitrice de la cholinestérase.

Sur le système phosphatasique des hématies; ROCHE J. et BULLINGER E. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 617-628). — On montre la présence dans les hématies de deux phosphomonoestérases, répondant respectivement aux types A_1 et A_2 de la classification de Folley et Kay (*The phosphatases, in Ergebn. d. Enzymfor.*, 1936, 5, 159-212), on en étudie les propriétés et on recherche une méthode de séparation et de purification de ces deux substances. On montre l'existence dans les hématies d'un système phosphatasique particulier différent de tous ceux existant dans les autres cellules animales et se rapprochant de très près de celui des levures.

Hormones sexuelles femelles, gestation et choline-estérase. Relations entre les hormones sexuelles et les ferments. II; ZELLER E. Albert et BIRKHAUSER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 120-126). — La choline-estérase (C. E.) du foie de Rats castrés mâles et femelles est accrue par injection d'œstradiol; la progestérone seule est sans action. Pendant la gestation l'activité de la C. E. du foie croît et atteint les plus hautes valeurs observées. Après la gestation, la C. E. baisse rapidement jusqu'au taux des animaux juvéniles pour remonter ensuite au taux normal. L'accroissement de la C. E. serait provoqué par la présence d'une plus grande quantité d'acétyl-choline à éliminer. (Allemand.)

Sur l'action des ferments sur l'octopine; KARRER P., KÖNIG H. et LEGLER R. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 127-132). — D'après Braunstein, un acide α -aminé et un acide α -cétonique donnent *in vivo* une base de Schiff dont la double liaison peut se transposer; la décomposition de la base équivalait alors à un échange des fonctions amine et cétone. Les auteurs supposent que la transposition peut résulter d'une hydrogénation suivie d'une déhydrogénation. L'hydrogénation est prouvée par la présence dans le muscle d'octopine provenant de



l'hydrogénation de la base de Schiff résultant de la combinaison de l'arginine et de l'acide pyruvique. La déhydrogénation de l'octopine par la l-aminoacide-déhydrase est aussi rapide que celle de l-alanine et de l'acide l-aspartique; la d-amino-acide déhydrase ne l'attaque pas, ce qui montre que le composé alanine a aussi la configuration l. (Allemand.)

Action du cholestérol sur la cholinestérase du sérum; ZINNITZ F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 440-451). — L'injection continue du cholestérol provoque la diminution de la concentration estérasiq ue du sérum de Chat. Cette opération supprime en même temps l'hypotension obtenue soit par administration d'acétylcholine, soit par excitation électrique du vague. Les mêmes effets se produisent lorsque le cholestérol est injecté par voies intramusculaire, intrapleurale ou intrapéritonéale.

Isolément et cristallisation du ferment éno las e; WARBURG O. et CHRISTIAN W. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 384-421). — L'isolément de l'éno las e de la Levure a été réalisé en opérant, sur un suc de Levure desséchée, des fractionnements au moyen de l'acétone et de l'alcool. On précipite ensuite avec de l'acide nucléique sous forme de nucléoprotéide, et on chauffe ce produit précipité dans une solution de SO_4Mg à 5 0/0; puis on fait dialyser et l'on dessèche. Cristallisation de l'éno las e-protéide sous forme de sel mercurique.

La « d-peptidase » dans les parties en croissance des plantes âgées. IV. Sur les peptidases; BAMANN E. et SCHIMKE O. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 302-310). — Recherche et caractérisation de la d-peptidase dans les pousses en voie de croissance de l'Asperge, dans les influences de l'Orge, etc.

Action inhibitrice des fluorures sur les phosphatases dans un milieu de pH optimum; KUTSCHER W. et WUST H. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 292-301). — Explication du mode d'action des ions fluorures sur la phosphatase par une réaction de substitution.

Hydrolyse des d-peptides au moyen de préparations enzymatiques obtenues à partir de germes en développement. Action des activateurs naturels ou additionnels. II. Sur les peptidases; BAMANN E. et SCHIMKE O. (*Bioch. Z.*, 1941, 310, 119-130). — Toutes les plantes étudiées par les auteurs au moment de leur germination (Lentille, Pois, Avoine, Blé, Orge, Seigle) ont une forte activité hydrolytique vis-à-vis de la leucylglycine racémique. L'hydrolyse ne s'arrête pas après la libération de la forme lévogyre, mais elle se poursuit jusqu'à la séparation de la forme dextrogyre. La vitesse de cette hydrolyse peut être fortement augmentée par addition de certains sels métalliques (Mn, Mg).

La « d-peptidase » dans l'organisme humain. Contribution à la théorie de Kogl sur les tumeurs et à l'analyse stéréochimique des protides. III. Sur les peptidases; BAMANN E. et SCHIMKE O. (*Bioch. Z.*, 1941, 310, 131-151). — Les auteurs, après avoir étudié la répartition et le rôle physiologique de la d-peptidase dans l'organisme humain, comparent la teneur en peptidase des tissus normaux et cancéreux, déterminent l'importance de l'ion Mn dans l'hydrolyse d-peptidique et abordent la question de la spécificité de l'action peptidasique.

Mode d'action de la ribonucléase; EILER J. et ALLEN F. W. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 436-437). — Pour préciser les liaisons chimiques que rompt cette diastase, on a étudié son action sur divers substrats synthétiques; les résultats ne permettent pas encore de décider si l'hydrolyse libère l'acide nucléique du protéide, ou les composants de l'acide nucléique encore combinés au protéide.

Inhibition des tryptases par l'héparine; GLAZKO A. J. et FERGUSON J. H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 43-46). — L'héparine diminue l'activité protéolytique de la tryptase du sérum et de la trypsine cristallisée. On peut expliquer ainsi comment la trypsine et les extraits de tissus s'opposent à l'action anti-coagulante de l'héparine.

Variations dans la concentration en arginase du foie de Rat blanc, causées par l'administration de thyroxine; EIGHTBODY H., WITT E. et KLEINMAN A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 472-475). — Chez les mâles, malgré une perte de poids due à la thyroxine, la teneur en arginase ne change pas, tandis que chez les femelles, elle augmente (comme avec les régions riches en protéides).

L'oxygénation des produits de digestion de la laine par la papaine. Formation de composés insolubles dans l'acide trichloroacétique; STRAIN H. H. et LINDERSTROM-LANG K. (*C. R., Trav. Lab. Carlsberg*, 1940, 23, 167-172). — Contrairement aux résultats obtenus avec des protéides à faible teneur en soufre, on a maintenant trouvé une augmentation faible mais nette des composés précipitables par $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ dans les produits de digestion par la papaine de la laine soluble après aération. Rien n'indique que l'aération produise la synthèse de liaisons peptidiques. Le changement de solubilité dans $\text{CCl}_3\text{CO}_2\text{H}$ doit être attribué à une autre cause et, selon toute probabilité, à la formation de liaisons S-S entre les peptides dans la solution. Une comparaison entre N aminé et N total montre que, en moyenne, les produits de digestion renferment environ six liaisons peptidiques par molécule. (Anglais.)

Étude des peptidases animales; MASCHMANN E. (*Bioch. Z.*, 1941, 310, 28-41). — L'auteur démontre la forte exagération de l'activité des peptidases d'origines animales (foie de Cobaye et de Souris, rein et muqueuse intestinale de Cobaye, etc.) sous l'influence de certains métaux (Mg, Mn, Co).

Sur la spécificité des d-peptidases du sérum; ALBERS D. (*Bioch. Z.*, 1941, 310, 54-63). — Le sérum des cancéreux, comme celui des sujets normaux peut hydrolyser la d-leucylglycine et la d-leucylglycylglycine. Il ne peut donc pas y avoir une spécificité peptidasique dans le sérum.

Sur la présence de la dopadécarboxylase dans le pancréas; HOLTZ P. et STRUBING Ch. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 145-152). — Les auteurs ont mis en évidence la présence de la dopadécarboxylase dans le pancréas du Cobaye, du Chat, du Chien, du Bœuf et du Porc. Le pancréas du Cobaye contient l'histidine-décarboxylase. La présence de la tyrosine-décarboxylase n'a été nulle part constatée.

Quelques notions récentes sur la constitution et le rôle physiologique des

oxydases; COURTOIS J. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 255-266 et 306-313). — Revue sur les nombreux progrès réalisés dans l'étude des oxydases au cours de ces dernières années au point de vue constitution chimique et rôle physiologique.

A propos de l'action des enzymes déshydrogénants des levures. Sur le mécanisme de l'oxydation; WIELAND H., PROBST O., CRAWFORD M. (*Lieb. Ann. chem.*, 1938, 536, 51-68). — Les 2 acides lactiques optiquement actifs réagissent vis-à-vis des levures avec la même vitesse quelle que soit leur configuration. Ils sont oxydés de façon semblable (*Lieb. Ann. chem.*, 1933, 507, 207). L'oxydation est mesurée par la quantité d' O_2 absorbée. La vitesse de réaction est différente suivant la levure employée. L'oxydation de l'alcool et de l'acétaldéhyde se poursuit deux fois plus vite avec la levure de boulanger « Oberhefe » qu'avec la levure de bière « Unterhefe ». Par contre, celle du lactate de Na a lieu plus vite avec cette dernière. Dans ces oxydations, l'augmentation de poids de la levure est faible (2 à 7 0/0). Les produits intermédiaires de déshydrogénation de l'acide lactique sont l'acide pyruvique, l'acide acétique et un peu d'acide succinique. Les auteurs montrent de plus que l'activité de la levure de boulanger décroît beaucoup plus rapidement que celle de la levure de bière. De nombreux essais vérifient que la levure de bière, et particulièrement celle de boulanger, ayant préalablement servi à déshydrogéner de l'alcool, même en quantité infime, acquiert la capacité de déshydrogéner l'acétate de Na sans période d'induction, c'est-à-dire avec une vitesse de début beaucoup plus grande, que sans ce traitement préalable. Les acides succinique et fumarique ne possèdent pas cette propriété, tandis qu'on la reconnaît pour le lactate de Li et un peu pour le lactate de Na. Il faut supposer que par déshydrogénation de l'alcool, il se forme intermédiairement de l'acide acétique, et cet acide acétique naissant dans la couche superficielle de l'enzyme influe manifestement beaucoup sur les propriétés du système enzymatique.

Inhibition de l'action cozymasique par l'adrénaline et l'insuline. I. Action de l'insuline sur l'action de l'amide nicotinique sur le métabolisme des glucides; GÖBELL O. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 710-712). — L'amide nicotinique diminue la glycémie de 20 à 45 mg 0/0. Il se produit en même temps une diminution de la créatinémie. Ces propriétés servent à renforcer l'action de l'insuline sur la glycémie et la créatinémie.

Inhibition de l'action cozymasique par l'adrénaline et l'insuline. II. Action de l'adrénaline sur la fonction des codéhydrodrases; GÖBELL O. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 830-833). — L'amide nicotinique, en tant que constituant vitaminique des codéhydrodrases, renforce l'action de l'adrénaline et de l'insuline sur la glycémie.

L'ac. $\Delta_{1,2}$ -phytadiénique; observations

RÉSULTATS ANALYTIQUES

soit pas encore fixé sur le mode de transformation de la méthionine en cystine, il est à peu près certain que la cystine est une étape normale dans le catabolisme de la méthionine.

Teneur en substances minérales et âge; RISSEL E. et WIEDEMANN G. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 953-954). — La quantité de Na dans l'organisme diminue depuis l'âge

sur la déhydrogénation enzymatique des acides phytanique, phyténique et phytadiénique; KARRER P. et KÖNIG H. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 304-310). — L'ac. $\Delta_{1,2}$ -phytadiénique est préparé par condensation de l'ester bromacétique avec la 6.10.14-triméthyl-pentadécène-(5)-one-2, ce qui donne l'ester éthylique du 3.7.11.15-tétraméthyl-3-oxy-hexadécène-(6)-one Eb_{0,07}, 169°-170°; Br₂P donne l'ester éthylique du ... — 3-bromo-..., qui, saponifié, donne l'ac. phytadiénique Eb_{0,07}, 152°-154°, Eb_{0,28}, 164°. La déhydrogénation à pH 8 par un extrait de foie ou de muscle activé par les sels de Ba des acides adénosine-triphosphorique ou inosique, soit par la méthode au bleu de méthylène, soit dans l'appareil de Warburg indique que les 3 acides consomment de l'oxygène. (Allemand.)

Inhibiteurs du bleuissement de la résine de gaïac; BAUR E. et BRUNNSCHWEILER E. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 261-267). — La mesure de la vitesse et de la limite de bleuissement des mélanges: solution alcoolique de gaïac, tamponnée à pH₁ (optimum) + H_2O_2 + peroxydase + inhibiteur permet de définir l'action de

celui-ci par un coefficient β :
$$\beta = \frac{M_{D,0}}{M_0} = \frac{V_D}{V_0} = \frac{1}{0,01 + \beta(D)}$$
 ($V_{D,0}$ = vitesse avec et sans l'inhibiteur; $M_{D,0}$ = maximum de bleuissement (D) = conc. de l'inhibiteur) β est inversement proportionnel à la concentration réduisant au 1/2 la vitesse de bleuissement. En nombres ronds, ces concentrations sont: pour FNa, 5×10^{-3} ; SCNK: 1×10^{-2} ; Na_2SO_4 : 5×10^{-2} ; ac. barbiturique 1×10^{-3} ; thiourée: 5×10^{-4} ; ac. thiolactique: 5×10^{-4} ; aniline 1×10^{-4} ; hydroquinone: 5×10^{-4} ; adrénaline: 5×10^{-4} ; ac. gallique 1×10^{-4} ; CNK: 5×10^{-4} . (Allemand.)

Sur la présence de diamine-oxydase dans la sperme humain. Dégradation enzymatique des polyamines. IX; ZELLER E. Albert (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 117-120). — La mesure manométrique et indigométrique indique la présence de 0,5 à 1 unité de diamine-oxydase. Il existe à côté d'elle un autre enzyme consommant de l'oxygène. Le ferment se trouve dans le liquide spermatique plutôt que dans le sperme. (Allemand.)

Sur le dosage de la méthionine; LEFEVRE C. et DESGREZ P. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 345-349). — La méthode de Bœrnstein de dosage de la méthionine par transformation de son groupe CH_3 en ICH_3 est très délicate par l'emploi nécessaire de IH récent, d'un courant très lent de CO_2 et par une surveillance attentive. On modifie la méthode par l'utilisation d'un nouvel appareillage consistant en une fiole conique de 500 cm³ munie d'un réfrigérant de Vigreux portant une ampoule de IH et en une série de flacons laveurs à SO_2Cd à 20 0/0, à suspension de limaille de Zn, à SO_2H , concentré et à NO_2Ag .

de nourrisson jusqu'à l'état adulte. Cette diminution atteint jusqu'à 50 0/0 pour le cerveau. Celle de K ne subit pas de changement sauf pour le muscle qui, chez l'adulte, est plus riche en cet élément.

Élimination des ions inorganiques chez la Grenouille; EICHLER O. et EICHLER L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 4-20). — Les auteurs ont étudié le méta-

ÉLÉMENTS.

Catabolisme du soufre méthionique; LEFEVRE C. et DESGREZ P. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 349-351). — Le dosage du S méthionique et du S total dans les protéides montre que leur rapport varie peu, et reste aux environs de 36 0/0, tant dans les protéides animaux et végétales que dans les produits d'hydrolyse de ces protéides, peptides et peptones, après dialyse. Bien que l'on ne

bolisme des éléments minéraux chez la Grenouille pendant une durée de plus de 223 heures, divisée en 22 périodes plus ou moins importantes. Au cours des trois périodes les plus importantes les animaux sont exposés soit à l'obscurité totale, soit à la lumière continue, soit enfin à la succession naturelle nyctémérale. La lumière continue agit comme excitant en provoquant une forte élimination de K et de P, très légèrement aussi de Mg. Cette action excitante s'épuise bientôt, tandis qu'on constate simultanément la mobilisation de Ca et, un peu aussi, de Mg.

Action du chlorure de sodium à diverses concentrations sur l'élimination des substances minérales chez la Grenouille; EICHLER O. et EICHLER L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 21-38). — L'injection de ClNa chez la Grenouille augmente au début l'élimination de K et de P, qui diminue ensuite, pour accuser une seconde augmentation un peu plus tard. En tout cas, on n'observe pas une substitution totale de K par Na. Au cours du minimum de l'élimination de K, on constate une excrétion maximum de Mg et de Ca.

Action de l'iodure de sodium à diverses concentrations sur l'élimination des substances minérales chez la Grenouille; EICHLER O. et EICHLER L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 39-54). — La vitesse d'élimination de INa injectée chez la Grenouille est proportionnelle à la quantité du liquide introduit avec ce sel. En même temps que I, l'organisme élimine également dans une proportion déterminée les ions Cl et Na et, dans une proportion moindre, les ions Mg et Ca.

Comparaisons entre ClNa et INa au point de vue de leur action sur l'élimination des autres substances minérales chez la Grenouille; EICHLER O. et EICHLER L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 55-65). — La mobilisation et l'élimination de Mg doit être attribuée à l'administration de Na, tandis que celles de K et de P ne peut être expliquée que par l'action de l'I. L'augmentation de l'élimination du Ca joue un rôle de régulation.

Action sur la calcémie de l'irradiation au moyen de la lampe à quartz; BROCKMULLER A. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1255-1257). — Sous l'influence de l'irradiation par la lampe à quartz, on constate l'augmentation de la calcémie.

Élévation du cuivre sérique après administration orale de sulfate de cuivre; SACHS A., LEVINE V., SCHMIT A. et HUGHES R. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 192-193). — Chez le Chien, l'ingestion de 2 à 16 mg par kg de $SO_4Cu_5H_2O$ se manifeste par une élévation passagère mais nette du Cu sérique, dès la première heure (de 0,06 à 0,10 mg par 100 cm³).

La distribution du phosphore ingéré dans les os et les dents d'un Chien, établie par l'isotope radioactif; LEFEVRE MAULY M., HODGE H. et VAN VOORBIS S. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 70-72). — Le dépôt du P radioactif ingéré (sels administrés oralement) était plus grand dans les diaphyses spongieuses que dans les denses. Les quantités trouvées dans la dentine furent constantes pour les diverses dents. Traces seulement dans l'émail.

Variation de la réserve alcaline du plasma et de l'excrétion de l'acidité totale urinaire dans l'hyperthyroïdisme; BARTLETT W. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*,

1940, 45, 196-200). — Chez 18 malades, la thyroïdectomie ramène à la normale ces deux données cliniques.

La résorption fœtale du cuivre à travers le placenta; NEUWEILER W. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 521-522). — Le sérum des femmes enceintes est bien plus riche en Cu (195-360 γ 0/0) que celui des femmes non enceintes (122-133 γ 0/0). La teneur en Cu du sang fœtal artériel varie entre 28 et 44 γ 0/0, celle du sang veineux entre 29 et 74 γ . Cette teneur est donc 4-10 fois moins élevée que celle de la mère. De la différence existant entre les sang veineux et artériel l'auteur conclut à la résorption de ce métal à travers le placenta.

Sur l'état du potassium dans le sérum au cours de l'urémie; SCHÖNHOLZER G. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 540-542). — Dans beaucoup de cas d'urémie K du sérum se trouve plus ou moins augmenté, cette augmentation ayant eu lieu aux dépens du K dialysable. Le taux du K fixé reste sans changement.

Échanges de potassium et de sucre par les leucocytes; PULVER R. et VERZAR F. (*Helv. Chim. Acta*, 1941 24, 272-277). — Les leucocytes de sang de cheval absorbent du glucose. On note également dans les premières minutes une absorption de K, puis celui-ci repasse en solution, en même temps que se fait l'ac. lactique. Na ne subit aucun échange. Les érythrocytes n'absorbent ni glucose, ni K. (Allemand.)

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

Les modifications de la teneur en glycogène du cœur comme signe de l'action cumulative de la digitale; HAHN F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 62-73). — Le digitoxoside, en une dose unique dépassant de 50 0/0 la dose mortelle, augmente la teneur en glycogène du cœur des Pigeons. Lorsque la dose administrée est supérieure de 75 0/0 à la dose mortelle, l'augmentation du glycogène est de 100 0/0. L'effet commence à se manifester 6 heures après l'administration et dure pendant deux jours avec sa valeur maxima et commence à diminuer ensuite à partir du 3^e jour. Si l'on divise cette dose unique en 3 à 6 doses partielles administrées à un jour d'intervalle, on constate alors que le jour suivant la dernière administration l'augmentation du glycogène est aussi importante que le lendemain de l'injection unique. Le glycogène hépatique manifeste une modification dans le même sens.

Études comparatives sur la résorption et l'assimilation du glucose et du lévulose chez les sujets normaux; MARTIN R. W. et THEILEMANN W. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 217-222). — La résorption du glucose et du lévulose absorbés *per os*, commence avec la même vitesse. Si les doses administrées sont assez élevées, le glucose disparaît du sang environ 10 minutes donc avant le lévulose.

Glucides totaux et teneur en glycogène de l'Abeille en cours de développement; MELAMPY R. et OLSAN R. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 754-758). — Pendant la vie larvaire, ces deux constituants augmentent. Ensuite les deux sources glucidiques diminuent jusqu'à l'éclosion.

Nouvelles recherches sur le mécanisme de la leucopénie et de la leucocytose après injection intraveineuse de glycogène. IX. Sur le glycogène du sang; BUCHER K. et STAUB H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 506-526). —

Description d'une méthode de dosage de la teneur en glycogène du plasma, des globules rouges, des leucocytes, etc. La majeure partie du glycogène du sang se trouve être fixée dans les globules rouges; le plasma en est généralement pauvre. Le sang de Lapin possède la propriété de détruire *in vitro* ou *in vivo* le glycogène mis en sa présence. Si l'on ajoute *in vitro* du glycogène au sang, la majorité du produit ajouté reste dans le plasma. Une très faible partie seulement passe dans les globules. Sous l'action de l'adrénaline, les globules blancs s'enrichissent cependant en glycogène. Après deux injections intraveineuses de glycogène, on trouve également dans le sang circulant des leucocytes riches en glycogène.

Relations entre le métabolisme glucidique et la physiologie et la pharmacologie de l'énergétique du cœur; GREUELS H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 629-690). — Le muscle cardiaque n'est pas en mesure de brûler le glucose ajouté au sang; il ne peut le faire qu'après transformation en glycogène, qui dépend elle-même de l'insuline. Le vague et son intermédiaire chimique (acétylcholine) renforcent l'action de l'insuline sur l'assimilation du sucre, tandis que le sympathique et l'adrénaline inhibent l'assimilation du sucre sanguin par le myocarde.

Influence de la surrénaléctomie sur la teneur en acide pyruvique du sang du Rat; SCHMIDT H. W. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 225-230). — Le sang chez le Rat normal contient 18,0 γ par cm³ d'acide pyruvique et 81 mg 0/0 de glucose. Cette valeur diminue nettement chez l'animal surrénaléctomisé où l'on trouve 11,4 γ par cm³ d'acide pyruvique et 56,9 mg 0/0 de glucose.

LIPIDES-STÉROLS.

Expériences préliminaires sur l'action de la caféine sur le métabolisme lipidique du foie; HINDEMITH H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 167-178). — L'administration de 0,1 g/kg de caféine aux Rats favorise la déshydrogénation des acides gras des graisses neutres de l'organisme animal. Cette déshydrogénation est la plus intense dans le foie dont la teneur en lipides est la plus forte.

Métabolisme des acides α,β et β,γ deutérocaproïques; MÖCHHOUSE M. et DEUEL H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 96-98). — La recherche, effectuée chez la Rate, des quantités d'acétone et de β -oxy-butérate excrétées après ingestion de ces acides semble indiquer que la δ -oxydation joue un rôle important dans le métabolisme de l'ac. caproïque.

Études sur la répartition des phospholipides du sang activant la coagulation; ERICKSON B. N. et FERGUSON H. J. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 579-583). — Le dosage des phospholipides libres et combinés aux protéides dans le plasma ne permet pas de distinguer les sangs d'hémophiles des sangs normaux. La céphaline ajoutée au plasma se combine aux protéides. La trypsine ne produit aucune libération de phospholipides.

Relation entre les cérébrosides et les graisses neutres du plasma sanguin, des érythrocytes et du stroma; ERIKSON B., SOUDERS H., SHEPHERD M., TEAGNE M. et WILLIAMS H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 153-156). — La technique d'hydrolyse des cérébrosides et de leur dosage est donnée en détail. Ces corps apparaissent comme des constituants nor-

maux du plasma (15 à 40 mg pour 100 cm³) des érythrocytes (50 mg pour 100 g) et du stroma (1 à 2 mg par 100 g). Chez ces derniers, les cérébrosides représentent une part importante des graisses neutres.

Répartition des phospholipides du sang (lécithine, céphaline et sphyngo-myéline) dans l'anémie pernicleuse et la lipémie; WILLIAMS H., ERICKSON B., BERNSTEIN S. et MACY L. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Méd.*, 1940, 45, 151-153). — Les phospholipides totaux du plasma sont réduits dans l'anémie pernicleuse, tandis que c'est surtout la lécithine qui est augmentée dans la lipémie. Les taux de la sphyngo-myéline sont intéressants à suivre au cours du traitement de l'anémie.

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Excrétion de créatine et créatinine dans les maladies neuromusculaires traitées par l'a-tocophérol et la testostérone; FLEISCHMANN W. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Méd.*, 1941, 46, 94-97). — Deux cas de dystrophie musculaire progressive et un cas d'amyotomie congénitale ont été traités ainsi sans changement appréciable des excréments créatine-créatinine.

Activités relatives du métabolisme des nucléoprotéides du foie normal et cancéreux; KOHMAN T. et RUSCH H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Méd.*, 1941, 46, 403-404). — Le Rat et la Souris rendus porteurs d'hépatomes par ingestion de colorants azoïques retiennent plus de P radioactif que les animaux normaux.

Élimination de l'histidine par l'urine normale et pathologique; NIENDORF F. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 937-940). — L'histidine est un élément normal de l'urine. La quantité quotidienne éliminée est comprise entre 20 et 100 mg (maximum 200 mg). L'importance de l'excrétion de l'histidine dépend de l'intensité du métabolisme des protides. Pendant la grossesse, l'élimination urinaire de l'histidine augmente.

Sur les polypeptides du sérum au cours de la grossesse normale, pendant l'accouchement et dans les gestoses; NEUWEILER W. et STUCKI A. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1265). — Chez la Femme normale la quantité des polypeptides du sérum varie entre 6,3-9,8 mg 0/0 N. Au cours des 4 premiers mois d'une grossesse normale, ces valeurs oscillent autour de 8,68-15,96 mg 0/0 N. Souvent on trouve des chiffres variant entre 12 et 13 mg 0/0. Au milieu de la grossesse, les valeurs trouvées sont à peu près égales à celles du début. Vers la fin on constate que les chiffres varient entre 11,49 et 16,3 mg 0/0 N, les valeurs les plus fréquentes étant de 15-16 mg 0/0. Pendant l'accouchement, on constate souvent une diminution de 30 0/0. Après l'accouchement, nouvelle augmentation dépassant 20 mg et même 30 mg 0/0. Le sang du cordon contient une teneur en polypeptides correspondant à 8,54-13,06 mg N.

L'élimination des polypeptides par l'urine dans la grossesse, au cours de l'accouchement, après les couches et dans les toxicoses gravidiques; NEUWEILER W. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 385-387). — Au cours de la grossesse et pendant les couches, l'élimination urinaire des polypeptides est à peine supérieure à l'élimination normale. Par contre, la perméabilité des reins pour les protéides se trouve fortement augmentée. L'augmentation des protéides dans l'urine commence même dès le 3^e mois de la grossesse et elle persiste pendant et après la période puerpérale. Dans les cas de

toxicoses, l'élimination urinaire des protéides atteint un degré bien plus élevé.

Teneur en histamine du sang chez les fumeurs; WERLE E. et EFFKEMANN G. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1160-1162). — Le sang des non-fumeurs (hommes et femmes) contient en moyenne 0,043 γ d'histamine (valeur extrême 0,02-0,06 γ). Le sang des fumeurs est 4 fois plus riche en histamine. La valeur moyenne chez les hommes est de 0,1 γ et chez les femmes de 0,084 γ par cm³. Chez les gros fumeurs des deux sexes, les valeurs maxima sont aux environs de 0,2 γ par cm³.

PIGMENTS ET DÉRIVÉS.

Études quantitatives sur la bilirubine « directe » du sérum; CANTAROW A., WIRTS W. et HOLLANDER G. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Méd.*, 1940, 45, 253-256). — La bilirubine directe mesurée par colorimétrie photoélectrique, d'après Malloy et Evelyn (*J. Biol. Chem.*, 1937, 119, 481) doit être comparée à la bilirubine totale du sérum. Si la première, déterminée après 5 minutes, atteint 50 0/0 de la seconde, on présumera une atteinte de la fonction hépatique.

Action de l'adrénalectomie sur la résorption de l'indol et la formation de l'indican dans l'intestin grêle du Rat; NICOLAI H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 475-478). — Les glandes surrénales empêchent l'accumulation de quantités toxiques d'indol dans la paroi de l'intestin grêle. Le disfonctionnement surrénalien amène des modifications pathologiques dans la résorption de l'indol, comparables à celles qui se produisent au cours de l'entérite chronique.

Le travail de détoxication opéré dans la paroi intestinale au cours de la résorption de l'indol; NICOLAI H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 538-540). — On a constaté une faible production d'indican au cours de la résorption de l'indol par la paroi intestinale; cependant, cette quantité d'indican n'a pas pu être augmentée par l'augmentation de la quantité de l'indol dans l'intestin; il est donc peu probable que cette formation de l'indican soit le résultat d'une fonction spécifique de détoxication de la paroi.

RATIONS-VITAMINES.

Croissance et substitution de cellules dans l'étude des vitamines. XVI. Rachitisme, pré-rachitisme et leurs causes; KOLLATH W., GARBE J., SCHRÖDER E. D., SCHUNK G. et THIERFELDER E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 113-131). — Les régimes rachitigènes de Mc Collum et surtout de Sherman-Pappenheim sont des mélanges absolument incomplets. Le poids des Rats soumis à ces régimes diminue fortement et les sujets âgés succombent même rapidement. D'où la conclusion que ces régimes, en dehors de la vitamine D, manquent aussi d'un autre principe important. L'administration de vitamine D pure peut avoir un effet prophylactique appréciable, sans pouvoir réussir à empêcher cependant l'apparition de l'état pré-rachitique dû à l'absence du principe inconnu signalé ci-dessus.

Charbons adsorbants dans les régimes des poulets; ALMQUIST H. et ZANDER D., (*Proceed. Soc. exp. Biol. Méd.*, 1940, 45, 303-305). — Chez le Poulet, un régime équilibré peut être rendu déficient en vitamines A, B, et K, après mélange avec 2 0/0 de charbon. L'usage de ce produit en aviculture n'est donc pas nécessairement recommandable.

Le manganèse comme facteur possible influençant la fréquence des boitements

chez le Porc; MILLER R., KEITH T., MC CARTY M. et THORP W. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Méd.*, 1940, 45, 50-51). — L'inégal développement des pattes parfois observé chez le Porc, et non attribuable aux avitaminoses A et D, a pu être évité par l'addition de Mn au régime, au taux de 50 à 60 $\times 10^{-4}$. Ce métal ne peut guérir les boitements déjà déclarés.

Rachitisme par déficience en Ca chez le Cobaye; HOWE P., WESSON L., BOGLE et WOLBACH S. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Méd.*, 1940, 45, 298-301). — Chez les jeunes, le rachitisme typique osseux et dentaire est obtenu par un régime pauvre en Ca et en vitamine D. Chez les plus âgés, seuls les accidents dentaires s'observent. Dans tous les cas, la croissance s'arrête.

Note sur les relations existant entre les maladies par carence et la résistance aux infections; RIDDLE J., SPIES T. et HUDSON W. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Méd.*, 1940, 45, 361-364). — Résultats d'observations sur 150 malades de l'Alabama; les lésions des coins de la bouche infectées par *Staphylococcus aureus* (80 0/0) et *Streptococcus hemolyticus* (20 0/0) sont promptement guéries par la vitamine B. Les lésions des gencives et de la langue cèdent plutôt à l'acide nicotinique. La teneur de sang en complément augmente après traitement. Enfin le pouvoir bactéricide du sang vis-à-vis de *Staphylococcus aureus* est fortement diminué dans les carences accusées.

Action des rayons de Röntgen sur le métabolisme de la vitamine A; THIELE W. et HARTKOPF W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1010-1013). — L'irradiation de l'animal par les rayons de Röntgen n'agit pas sur la teneur du foie en vitamine A. Par contre, cet organe semble avoir perdu sous l'action de ce traitement sa faculté de mise en réserve de la vitamine A administrée par la voie parentérale, par suite sans doute de l'atteinte du système réticuloendothélial. Chez l'Homme, à la suite d'un traitement par les rayons X de certaines régions (foie, rate, thyroïdes), on constate l'augmentation de la vitamine A et du carotène dans le sang.

Études de la résorption de la vitamine A (vogan) au moyen de la luminescence microscopique et transformation du carotène en vitamine A chez le rat soumis au régime sans vitamine A; PAZZELT K. et SCHAIRER E. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1251-1253). — L'absorption de la vitamine A en solution huileuse est bien plus rapide par la voie buccale que par toute autre voie. La transformation du carotène en vitamine A chez le Rat avitaminé n'a jamais pu être observée malgré l'accumulation du carotène dans le foie.

La teneur en vitamine A et en carotène du sang dans la vieillesse, dans l'hyper-tonie et dans l'apoplexie; DIENST C. et v. BEBBER H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 298-300). — Il n'y a pas de variation de la teneur du sang en vitamine A et en carotène en rapport avec l'âge.

Influence de l'ingestion sur la concentration en vitamine A des tissus; KAO H. C. et SHERMAN H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Méd.*, 1940, 45, 589-592). — L'enrichissement en vitamine A de la ration de base double la teneur du muscle des Rats, déterminée par voie biologique (de 0,2 à 0,4 U. I. p. g de muscle, pour un enrichissement du quadruple).

Sur la réserve en vitamine A des

nourrissons; GOLL H. et FUCHS L. (*Munch. med. Woch.*, 1942, 89, 397-400). — La teneur du foie en vitamine A des enfants aussitôt après la naissance est à peine différente de celle d'un adulte. 14 nourrissons non viables ont été élevés pendant une période de un jour à un an, c'est-à-dire jusqu'au moment de leur mort, au moyen d'un régime suffisant au point de vue de l'apport en calories, mais dépourvu de graisses et de vitamine A (lait écrémé, rendu isodynamique par addition de glucides). Après la mort de ces enfants, la teneur du foie en vitamine A a été déterminée. Après deux semaines de régime au lait écrémé, cet organe contenait encore de grandes quantités de vitamine A, mais à la fin d'un mois de ce régime, l'organisme du nourrisson se trouve totalement dépourvu de cette vitamine. Deux enfants ont montré 5 semaines après des signes de xérophtalmie. 5 autres enfants, soumis pendant une période beaucoup plus longue à ce même régime, n'ont manifesté aucun signe clinique d'avitaminose A, bien que 3 de ces petits, après leur mort, avaient un foie totalement dépourvu de vitamine antixérophtalmique; d'où la conclusion que pour être atteint de cette affection, en dehors de l'avitaminose A, il faut encore une prédisposition personnelle.

Teneur en aneurine et en cocarboxylase des organes des nouveau-nés; WIDENBAUER F. et BASSENBERG H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 768-769). — La teneur en aneurine des organes des animaux nouveaunés (Rats, Cobayes) ne diffère pas de celle des animaux adultes.

L'action antianémique et antidermatite des extraits de levure et de l'adernine; WOLF J. H. et SEIDEL E. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1106-1109). — L'anémie expérimentale du Lapin provoquée par la toxine typhique est guérie par l'administration sous-cutanée d'extrait de levure. L'extrait n'est pas actif par la voie buccale. L'adernine peut produire le même effet que l'extrait de levure, tandis que l'amide nicotinique ou la lactoflavine restent inactifs.

L'aneurine et le pyrophosphate d'aneurine (cocarboxylase) dans le sang après administration de la vitamine B₁; MOLNAR S. et HORANYI M. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1165-1167). — Le degré de l'hypovitaminose existante est proportionnel, non pas à la teneur absolue du sang en vitamine B₁ du sujet, mais à la valeur que celle-ci atteint après administration de l'aneurine. La co-carboxylase du sang ne subit aucune variation caractéristique au cours de ces déterminations.

L'aneurine dans le liquide céphalo-rachidien; KASAHARA M. et MORI F. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 631). — Le liquide céphalo-rachidien normal chez le Lapin contient environ 0,0150-0,0220 mg 0/0 d'aneurine.

Observations expérimentales et cliniques sur l'action diurétique de la vitamine B₁; GIGANTE D. et SCHROEDER H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 654-657). — L'action diurétique de la vitamine B₁ chez le sujet normal est nulle. Toutefois, le régime sans vitamine B₁ amène une forte oligurie, qui est aussitôt guérie par administration de l'aneurine.

La teneur en vitamine B₁ du pain complet; TROPP C. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 245-250). — La teneur en vitamine B₁ de 28 échantillons de Froment provenant de l'Allemagne du sud-ouest a varié entre 314 et 433 0/0. La perte en aneurine du pain complet préparé avec ces froments est,

suivant la durée du chauffage, de 13,5 à 55 0/0. La perte augmente donc régulièrement avec la durée de la cuisson. La croute est encore moins riche en aneurine que la mie.

Teneur en lactoflavine des levures; KASAHARA M. et GAMMO I. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 349). — Teneurs en lactoflavine des Levures, rapportées à la substance fraîche: *Torula luteola* 8,58, *Torula minuta* 11,60, *Torula aurea*, 3,57, *T. flava* 15,40, *Verticillium glaucum* 4,70, *Monascus sp.* 2,60, *Torulopsis nadaensis* 15,00, *Eremothecium Aschbyii* 2640 γ par g.

Relation entre la graisse ingérée et les besoins en riboflavine des rats en croissance; MANNERING G., LIPTON M. et ELVELYEM C. A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 100-104). — La graisse possède un effet antagoniste de celui de la riboflavine sur la croissance du Rat. Avec un régime à 40 0/0 de graisse, il faut au moins 40 γ de vitamines B₂ par jour.

Synthèse de la biotine par les micro-organismes; LANDY M. et DICKEN D. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 449-452). — Cette synthèse, contrôlée par l'essai sur la levure du milieu de culture, paraît très générale (26 espèces essayées).

Production expérimentale d'une atteinte hépatique alimentaire (nécrose cirrhone) chez le Rat; GYORGYI P. et GOLDBLATT H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 492-494). — A l'aide d'un régime pauvre en caséine (10 0/0) on obtient régulièrement, en 100 à 150 jours, chez le Rat, l'atteinte hépatique. Les vitamines B₁, B₂, B₆ et l'acide panthoténique sont sans effet; la cystine aggrave la cirrhone. La choline (10 à 20 mg par jour) ou mieux la levure (1 g par jour) améliore l'état du foie.

Effet de l'administration parentérale des vitamines B₁ et B₂ sur une infection à Coccidium; BECKER E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 494-495). — Ces 2 vitamines ont chez le Rat un effet inhibiteur vis-à-vis de l'injection par *Eimeria nieschulzi*.

Une tentative pour produire la cirrhone hépatique par un régime déficient en complexe vitaminiq B; MACIELLA T., MAGUIRE E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 502-507). — Le régime décrit, qui détermine la cirrhone chez le Lapin, n'a eu aucun effet de ce genre chez le Rat, même après 13 jours de régime; les autres signes usuels de carence en complexe B ont été observés.

Mécanisme de l'absorption intestinale de la thiamine; STOCKHOLM M., ALTHAUSSEN T. et BORSON H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 387-390). — L'injection de thyroxine chez des Rats n'augmente pas l'absorption intestinale de la vitamine B₁ (environ 100 γ par heure et par 100 g de poids du corps). Celle-ci n'est pas phosphorylée dans l'intestin. Par ses caractères cinétiques, le phénomène évoque une simple diffusion.

Présence dans le sang d'un facteur qui exalte l'action sur la croissance bactérienne de la riboflavine; ECKARDT R., GYORGYI P. et JOHNSON L. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 405-409). — Dans le but de vérifier la spécificité de la méthode de Snell et Strong, on a soumis au dosage du sang irradié en milieu alcalin. Dans ces conditions, on trouve que la riboflavine ajoutée a plus d'activité sur la

croissance de *Lactobacillus casei* que si elle est fournie à l'état pur.

Teneur en riboflavine du sang et des muscles d'êtres humains normaux et mal nourris; AXELROD A., SPIES T. et ELVEHJEM C. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 146-149). — La teneur du sang, déterminée par la méthode microbiologique de Snell et Strong (*Ind. and Engen. Chem. Analyt. Edit.*, 1933, 11, 346) qui mesurent indirectement la croissance de *Lactobacillus casei*, ne présente pas d'abaissement net chez les carencés (moyenne générale 0,40 γ par cm³). Il en est de même des teneurs du fémoral (moyenne 2,8 γ par g de muscle).

Détermination des besoins en vitamine B₂ des enfants au moyen de l'excrétion urinaire de thiamine; KNOTT E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 765). — Des doses journalières de 100 à 150 U. I. paraissent optima pour l'enfant de 1 à 6 mois: excrétion urinaire de 80 U. I.

Synthèse pour les ruminants du complexe vitaminiq B; WEGNER M., BOOTH A., ELVEHJEM C. et HART E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 769-771).

Expériences cliniques sur la mesure de l'excrétion urinaire de vitamine B₂; CARDEN G., PROVINCE W. et FERREBEE J. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 1-5). — La méthode au thiochrome de Hennessy et Cerecedo (*J. Am. Chem. Soc.* 1939, 61, 179) convenablement appliquée à l'urine permet d'apprécier l'état de nutrition du sujet en vitamine B₂: régime normal, excrétion des 24 heures supérieures à 100 γ. régime insuffisant en B₂, excrétion inférieure à 70 γ.

Détermination des besoins en vitamines (A, B₁, C) au moyen des expériences de carence chez l'Homme; v. DRIGALSKI W. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 605-608). — Voici, d'après l'auteur, les quantités quotidiennes minima des vitamines nécessaires pour l'homme normal: 10.000 unités intern. pour la vitamine A (20.000 pour les Femmes enceintes et 15.000 pour les nourrices), 1,5 mg pour l'aneurine et 20-25 mg pour la vitamine C.

Recherches expérimentales faites sur les animaux et relatives à l'action de la sous-nutrition et de l'avitaminose C sur l'allure de l'infection dysentérique; DÖTZER W. et SCHULLER A. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 405-407). — La sous-nutrition (faim) et l'avitaminose C diminuent la résistance des Cobayes vis-à-vis de l'infection expérimentale par les souches Flexner Y. et Kruse-Sonne E. du bacille dysentérique.

Acide ascorbique et glutathion du sang; GEDDA L. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 478-479). — L'acide ascorbique exerce sur le glutathion du sang une action biphasique. Au cours de la première phase de l'action il se produit une diminution de glutathion oxydé et du quotient glutathionique du sang, tandis que, dans la seconde phase, ces deux valeurs augmentent d'une façon graduelle.

Le métabolisme de la vitamine C chez les nouveau-nés, les nourrissons ainsi que depuis l'âge de la croissance jusqu'à l'époque de l'état adulte; BRIEGER H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 491-498). — Vers la fin de l'état gravidique du Cobaye et du Lapin, ainsi que de ceux des animaux qui ne peuvent pas faire la synthèse de la vitamine C, la teneur des organes en cette substance se trouve plus ou moins diminuée.

Par contre, chez le Chat et le Rat, qui peuvent faire la synthèse de la vitamine C, on constate une forte augmentation de la teneur des organes en vitamine antiscorbutique. Les organes du fœtus sont très riches en vitamine C et cette teneur augmente davantage chez le Rat, le Chat et le Lapin peu avant la naissance. Seul chez le Cobaye on constate une diminution vers la fin de la gravidité. Chez aucun des animaux on n'a pu constater la synthèse de l'acide ascorbique par le fœtus, dont les besoins sont par conséquent couverts par la mère. Les Rats, les Chats et les Lapins nouveau-nés sont bien plus riches en acide ascorbique que les adultes. Cette teneur augmente encore davantage au début de la vie, puis diminue.

Concentrations en acide ascorbique du sang entier et du plasma de malades atteints de pellagre et de carences associées; MINNICH V., WRIGHT S., MOORE C. et SPIES T. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 441-446). — La méthode cinétique de l'indophénol a été employée (pour le sang entier on sature par CO₂ avant de déprotéiner). Sur 70 malades examinés entre le 15 juin et le 1^{er} juillet, 55 ont été trouvés avec une teneur plasmatique inférieure à la normale (1,0 mg pour 100 cm³). Les teneurs les plus fréquentes sont comprises entre 0,0 et 0,1 mg par 100 cm³. Celles du sang entier sont un peu supérieures. On insiste sur la fréquence des carences associées, chez les malades dont aucun ne présentait de scorbut franc.

L'acide ascorbique combiné; HOLTZ P. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 813-815). — L'auteur conteste la validité des conclusions de K. Wachholder et A. Okrent (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 532 et *Z. physiol. Chem.*, 1940, 264, 254).

Les aiguilles des conifères et leurs décoctés comme sources de vitamine C; SCHEUNERT A. et RESCHKE J. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 976-979). — Les aiguilles des Conifères appartenant à des espèces différentes contiennent des quantités de vitamine C qui varient entre 50 et 250 mg 0/0 mais qui le plus souvent restent autour de 150-200 mg 0/0. Par la conservation, ces feuilles subissent une perte énorme en acide ascorbique. Par la méthode de décoction, on peut en extraire de grandes quantités de cette vitamine.

Études et réflexions sur l'importance clinique d'une transformation oxydative suffisante de la vitamine C; WACHHOLDER K. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 491-496). — L'utilisation de l'acide ascorbique augmente considérablement, si, au lieu du produit synthétique, on absorbe la vitamine naturelle des produits alimentaires. L'auteur montre l'importance des oxydases dans ces produits d'origines végétale et animale et indique leur présence dans les légumes, les fruits, la pomme de terre et les épices.

Sur l'existence de la vitamine C fixée aux protides; WACHHOLDER K. et OKRENT A. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 532-533). — Les auteurs, sans nier la possibilité de l'existence dans les tissus animaux et végétaux d'une forme de vitamine C fixée aux protides, estiment que les expériences de Holtz et de Walter n'en apportent pas encore la preuve définitive. De plus, la proportion de cette vitamine doit être bien faible par rapport à la quantité totale de l'acide ascorbique et, au moment de la précipitation des protides par les acides sulfosalicylique et métaphosphorique, la liaison entre la molécule azotée et la vitamine doit être rompue. Les dosages de l'acide

ascorbique seraient ainsi effectués sur la quantité totale.

Étude du métabolisme de la vitamine C, faite sur une grande échelle; LUCKSCH F. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 144-146). — L'auteur a constaté la diminution de la vitamine C dans le sang chez les étudiants de l'université de Prague au cours de l'année scolaire 1940-1941. La vitaminiémie était régulièrement plus élevée chez les Femmes que chez les Hommes. Malgré cette hypovitaminose C, il n'a pas été constaté de signe de scorbut.

A propos du besoin en vitamine C; KALK H. et BRUHL W. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 209-213). — Les auteurs estiment qu'une dose quotidienne de 25 mg d'acide ascorbique est suffisante pour prévenir les états d'hypovitaminose C.

Sur l'apparition d'une avitaminose C au cours d'une alimentation uniquement carnée; RUDOLPH W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 84).

Le venin de cobra et la vitamine C; NITZESCU I. I. et STAN-SUCIU M. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1112). — L'administration d'une dose mortelle (0,4 mg par kg) de venin de Cobra desséché au Cobaye provoque la diminution nette de la teneur du foie et des surrénales en acide ascorbique.

L'influence de la nature des graisses ingérées sur la résorption du carotène par l'intestin; BOMSKOV Ch. et RUF F. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 647-651). — La résorption intestinale du carotène chez le Rat a lieu après copulation avec les acides biliaires; elle dépend de la nature des graisses ingérées, c'est-à-dire de la nature de la sécrétion biliaire provoquée par la graisse. Cette résorption est minimum avec la margarine. Si l'on ajoute les acides linoléique et linoléique à la margarine, on arrive à doubler la résorption du carotène.

La prothrombinémie des nouveau-nés et ses modifications sous l'influence de l'administration de vitamine K à la mère et à l'enfant; REISS W. et SCHÖNBERGER R. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 319-322). — Le nourrisson normal vient au monde avec une déficience en prothrombine, déficit qui s'accroît davantage les jours suivants et atteint son maximum le 5^e jour. Ce maximum coïncide ainsi avec la perte physiologique de poids. L'administration intramusculaire à l'enfant dans les 24 heures après la naissance de 10 mg de vitamine K (ou à la mère, avant l'accouchement de 10-20 mg de vitamine *per os* ou intramusculaire) empêche cette diminution post-natale de la prothrombine.

Traitement préventif de l'avitaminose K des nouveau-nés par administration de vitamine K à la mère peu avant l'accouchement; PLUM P. et LARSEN H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1192-1193).

Sur les relations entre la vitamine K et la diathèse hémorragique des nouveau-nés; PLUM P. et DAM H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 853-855). — Les hémorragies des nouveau-nés peuvent se produire par des traumatismes trop souvent accompagnés de trouble de la coagulation. Ce trouble est dû principalement à une hypoprothrombinémie, rarement à une thrombopénie et, parfois aussi à l'absence de fibrinogène. L'hypoprothrombinémie est presque toujours provoquée par l'avitaminose K de l'enfant ou du fœtus, par suite sans doute des difficultés de passage de la vitamine par le placenta.

L'administration de 1-10 mg de vitamines K synthétiques très actives peut faire disparaître rapidement cette hypoprothrombinémie.

La prothrombinémie chez l'animal soumis à un régime exempt de vitamine K; ADAMS W. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 196-197). — Étude de la prothrombinémie et de la variation du poids d'une Lapine adulte soumise pendant 65 jours à un régime dépourvu de vitamine K. Pratiquement, aucune variation de la prothrombinémie par rapport aux témoins. Toutefois, le poids, 3,7 kg au début, n'était plus que 1,9 kg à la fin de cette période.

Prévention de la myopathie de nutrition par l' α -tocophérol chez les Canetons; PAPPENHEIMER A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 457-459). — Avec le régime décrit (n^o 108), privé de vitamine E, 1 mg par jour de α -tocophérol synthétique ne suffit pas à prévenir la myopathie qui se développe entre 15 et 29 jours. Une dose de 4 mg par jour est très suffisante.

Besoins quotidiens minima en α -tocophérol des Lapins; EPPSTEIN S. et MORGULIS S. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 715-716). — Les chiffres doivent être abaissés relativement à ceux déjà donnés; il semble que 0,2 à 0,4 mg par kg soit suffisant.

Action de croissance de l' α -tocophérol; NELSON M., EMERSON G. et EVANS H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 157-158). — L'administration de 0,25 à 0,50 mg par jour d' α -tocophérol à des Rates ayant atteint le palier de leur poids par un régime carencé en E (env. 200 g) produit une croissance de 30 g en 50 jours (chiffres moyens).

Absorption de la 2-méthyl-1.4-naphthoquinone et du phticol par les Rats à fistule biliaire; MORSE L. et SCHMIDT C. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 415-416). — Ces deux corps sont bien absorbés et agissent sur la prothrombine du sang même sans ingestion simultanée d'acides biliaires.

Observations additionnelles sur les régimes déficients en vitamine K; AUSBACHER S. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 421-424). — Expériences poursuivies chez le Poulet, avec un régime carencé en vitamine K, à base de mélange de grains chauffés, de caséine et additionné de toutes les vitamines connues, y compris l'acide *p*-aminobenzoïque. On note une action de la vitamine K sur la croissance des Poulets. On confirme la grande activité du diphosphate de 2 méthyl-naphthoquinone.

Influence des acides biliaires, de la vitamine K et du cincophène sur les érosions de la paroi du gésier de Poulet; ALMQUIST H. et MECCU (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 168-172). — Ces expériences prouvent que l'avitaminose K et les érosions du gésier sont dues à deux carences fondamentalement distinctes: la vitamine K n'a aucune action, tandis que les acides biliaires ont une action bienfaisante.

Inhibition par la sulfapyridine de l'action curative de l'acide nicotinique chez le Chien; WEST R. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 369-371). — Des Chiens mis au régime carencé en vitamine PP, ne sont plus guéris par l'acide nicotinique (15 mg par jour) lorsqu'ils reçoivent en même temps de la sulfapyridine (teneur en sulfapyridine du sang de 3 à 10 mg).

Ce dernier corps ne semble pas, par contre, inhiber l'action curative des extraits du foie.

Excrétion de l'acide nicotinique dans la pellagre; BRIGGS A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 374-378). — Par la réaction à CNBr et aniline effectuée après hydrolyse de 1/2 heure et défection par (OH)₂Zn, on a trouvé que l'excrétion urinaire n'est pas diminuée dans les cas de pellagre: 1 à 10 mg par 24 heures.

Effet de l'acide panthoténique seul et dans les produits naturels sur la décoloration par nutrition du pelage des Rats (achromatotrichie); FROST D., MOORE R. et DANN F. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 507-511). — On ne peut encore nettement conclure à une action favorable de l'acide panthoténique seul, bien qu'il exalte l'activité de certains extraits de foie relativement pauvres en ce facteur.

Acides panthoténique et hydroxypanthoténique dans la nutrition animale; ZSCHIESCKE E. et MITCHELL H. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 565-567). — L'addition à un régime comprenant par ailleurs toutes les vitamines connues des sels de Na de ces acides produit une augmentation de la croissance du Rat. (Le premier est plus actif.)

Action de la vitamine C sur la formation de l'hémolysine chez le Lapin; GROSS H. et HENNIG G. (*Z. f. Immunitätsforsch.*, 1942, 101, 364-368). — L'action de la vitamine C sur la formation de l'hémolysine est nulle.

Sur les relations entre la vitamine K et la flore intestinale des bactéries; SCHMIDT Th. et BÜSING K. H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 411-415). — Études chez le Poussin de l'influence de l'avitaminose K sur la constitution de la flore bactérienne.

Croissance et substitution de cellules dans l'étude des vitamines. XVII. Formation des anticorps au cours de l'avitaminose et la carence en substances de croissance; KOLLATH W. et GIESECKE L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 312-322). — Étude des différents régimes déficients sur la formation de la vibriolytine et de l'agglutinine chez le Rat traité par les vibrions d'El Tor.

HORMONES-ANTIGÈNES-ANTICORPS.

Action des hormones stéroïdes sur le test de l'oviducte. I. Différences d'action entre les hormones œstrogènes, androgènes et lutéales; possibilités d'une différenciation de ces groupes; DUYVÉNE DE WITT J. J. (*Bioch. Z.*, 1941, 309, 297-303). — L'addition de 1,5 mg de folliculine à 750 cm³ d'eau provoque le développement de l'oviducte des Vairons femelles placés dans ce liquide. Cette croissance commence après un temps de latence de 5 h. 30 et se maintient ensuite sans modification pendant 60 heures. L'œstradiol et l'œstriol agissent d'une façon semblable, tandis que la déhydroandrostérone provoque un développement discontinu. Le temps de latence pour la progestérone est d'une heure. Tandis que le pregnandione agit selon le type des hormones androgènes, les hormones corticosurrénales exercent un effet semblable à celui des hormones lutéales. II. Différences d'activité entre les diverses substances du groupe progestérone (*Ibid.*, 1941, 310, 83-95). — Le Vairon femelle réagit vis-à-vis de l'action des dérivés de progestérone par une croissance de l'oviducte. Les dérivés dicétoniques de ce groupe sont plus actifs que les dérivés hydroxycétoniques et

ceux-ci plus que les produits dihydroxylés. III. Différences d'activité entre les hormones corticosurrénales (*Ibid.*, 96-100). — L'acétate de désoxycorticostérone est actif à la dose minima de 0,5 γ dans 750 cm³ d'eau. IV. Différences d'activité entre les substances androgènes (*Ibid.*, 101-113). — L'auteur n'a pas pu constater une relation nette entre la constitution et l'activité dans la série des hormones androgènes. La courbe de croissance de l'oviducte sous l'influence de ces dérivés (à l'exception de celle du propionate de testostérone) présente une allure diphasique. V. Différences d'activité entre les substances œstrogènes (*Ibid.*, 114-118). — L'œstrone, l'œstradiol et l'œstriol peuvent être différenciés par la forme de la courbe des concentrations des doses actives sur la croissance de l'oviducte. VI. Quelles sont les substances actives que l'on peut mettre en évidence dans les extraits glandulaires et les liquides biologiques au moyen du test de l'oviducte? (*Ibid.*, 170-184). — Ce test ne convient pas à la détection des substances œstrogènes et androgènes, mais il convient à celle des hormones lutéales, dont la présence dans les testicules est ainsi démontrée. La surrénale contient un principe actif, différent de la corticostérone et de la désoxycorticostérone et qui représente sans doute, selon l'auteur, la véritable hormone corticale.

L'élimination du prolan chez les vieillards et notamment chez les prostatiques; STIMPEL A. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 597-598).

Action des hormones sexuelles sur le métabolisme glucidique; SCHÖNE G. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 657-661). — L'hormone testiculaire n'a aucune influence sur la valeur de la glycémie à jeun chez le Lapin. Chez l'homme, les hormones sexuelles abaissent la courbe glycémique après absorption de glucose, tandis que l'hormone préhypophysaire fait remonter cette courbe. L'action du stilbœstrol n'est pas bien nette.

Influence des hormones testiculaires et corticosurrénales sur le métabolisme énergétique des muscles; SCHUMANN H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1064). — L'auteur démontre *in vitro* l'existence d'un trouble de la phosphorylation des glucides dans les muscles des animaux adrénalectomisés. C'est ainsi qu'en ajoutant du glycogène et de FNa au muscle broyé de tels animaux; on constate une forte diminution, par rapport aux témoins, de la quantité d'acide phosphorique estérifié. L'auteur a constaté en outre la diminution du glycogène des muscles squelettiques et cardiaques chez le Rat adrénalectomisé. Par contre, on ne remarque pas de changement dans la teneur en phosphogène et en acide adénylpyrophosphorique. Celle de l'acide hexose-diphosphorique augmente fortement aux dépens de l'acide hexose-monophosphorique. Tous ces troubles disparaissent sous l'influence du traitement par la désoxycorticostérone. Le propionate de testostérone à forte dose augmente le glycogène du muscle du cœur et du squelette, chez l'animal normal ou adrénalectomisé. La testostérone ne modifie pas le trouble du métabolisme de l'acide hexosephosphorique chez l'animal adrénalectomisé. Cette hormone n'agit pas non plus sur l'atonie musculaire de ces animaux.

Études expérimentales sur le rôle du système endocrinien dans la régulation des protides sanguines. I. Le rôle de l'hypophyse; PODHRADSKY L. (*Klin. Woch.*, 1940, 13, 1261-1262). — L'hypo-

physectomie provoque chez le Chien la chute de la pression colloïdale dans le sérum. La proportion des albumines par rapport aux globulines diminue d'une façon notable. 2-4 semaines plus tard la teneur en protides du sang augmente lentement, en même temps que la pression colloïdale s'accroît. L'augmentation des globulines étant plus importante par rapport aux albumines, le quotient continue cependant à rester à une valeur assez basse. Si l'on opère une greffe hypophysaire dans le péritoine, la pression colloïdale absolue atteint bientôt sa valeur normale. On n'observe pas d'augmentation de la concentration protidique dans le sérum. La quantité totale des albumines diminue d'une façon fréquente, ce qui amène la diminution concomitante du quotient albumine-globuline. Cette action de la greffe dure 10-14 jours. Ensuite, les changements dus à l'hypophysectomie font leur réapparition.

Étude comparative du renforcement de l'action du prolan sous l'influence du cyrène et de la folliculine; HUR E. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 625-627). — Le traitement préalable des animaux par le cyrène a pour effet une augmentation de 329 0/0 du poids de l'ovaire provoquée par l'administration de prolan, par rapport au même effet obtenu sans administration préalable de cyrène. Le benzoate d'œstradiol produit un renforcement comparable de l'activité du prolan.

Emploi « per os » de la désoxycorticostérone dans le traitement de la maladie d'Addison; HENI F. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 162-164).

Sur l'efficacité de l'implantation sous-cutanée de tablettes de désoxycorticostérone cristallisée chez le chien adrénalectomisé; BILLMANN F. et GRATHWOHL F. D. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1030-1033). — Par implantation sous-cutanée d'acétate de désoxycorticostérone cristallisée chez le Chien adrénalectomisé bilatéralement, on arrive à maintenir l'animal en équilibre nutritif et en bon état de santé. Dès qu'on retire les comprimés du corps de l'animal, on voit aussitôt apparaître les signes de l'insuffisance surrénale: augmentation de l'élimination de Na et de Cl, diminution de celle de K, perte de poids, etc.

Les problèmes dans l'emploi de la désoxycorticostérone et des substances analogues dans l'insuffisance corticale primaire; HENI F. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 318-322). — La principale influence de l'acétate de désoxycorticostérone chez l'homme normal et chez l'addisonien se manifeste sur le métabolisme de l'eau et du sel. Par suite d'une rétention de ces deux éléments, la pression sanguine monte et, à partir d'une certaine dose, l'œdème fait son apparition. L'action sur le métabolisme de K n'est pas aussi évidente que celle sur Na. Après une administration prolongée de cette hormone, la teneur du sang en K diminue, tandis que l'élimination urinaire de ce métal augmente.

Sur l'activité œstrogène des porphyrines; RODEWALD W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 76-77). — Chez la Souris blanche castrée au moins depuis 5 semaines l'injection sous-cutanée d'hématoporphyrine ou de protoporphyrine produit un effet œstrogène.

Sur la destruction de l'ocytocine et de la vasopressine « in vitro »; CHRISTLIEB M. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 44-51). — Les suspensions de tissus détruisent l'activité des extraits post-hypophysaires

sur l'utérus et la pression sanguine. Cette action destructrice est la plus forte avec l'intestin grêle; le rein et le foie sont un peu moins actifs, tandis que le muscle strié n'a qu'une bien faible action. La température d'ébullition affaiblit cette propriété de 1/5°.

Le rôle de l'augmentation de la concentration de certains constituants sanguins dans la production de l'hypertrophie adrénalinienne sous l'influence de l'exercice musculaire; BEZNAK M., HAJDU I. et KORENYI Z. (*Arch. intern. Pharmacod.*, 1942, 67, 242-256). — L'injection des acides acétique, succinique, chlorhydrique, de ClK, d'urée ou de créatinine produit chez le Rat de l'hypertrophie surrénalienne. L'ion H semble être l'agent le plus actif dans la formation de cette hypertrophie, dont la nature est analogue à celle que produit un exercice musculaire prolongé. D'ailleurs chez ces animaux, au bout de 10 minutes de travail musculaire, on note une augmentation de 30 0/0 des acides organiques dans le sang.

Influence de l'hyperthyroïdie expérimentale (thyroxine, hormone thyroïdienne antéhypophysaire) sur la régénération du thymus consécutive à une involution aigue; GRÉGOIRE Ch. (*Arch. intern. Pharmacod.*, 1942, 67, 173-229). — Le Rat impubère est très résistant aux effets toxiques de la thyroxine. Il poursuit sa croissance même après administration de doses très élevées, mortelles à brève échéance pour l'animal adulte. Les thyroïdes de tous les animaux injectés d'hormone thyroïdienne, réagissent par une augmentation pondérale parfois considérable (poussins), accompagnés d'hyperplasie et des signes histologiques d'hyperactivité intense.

L'effet du régime sur la sensibilité au choc insulinique des rats normaux ou hypophysectomisés et l'influence de l'état de nutrition sur l'activité des glandes endocrines; RIESSER O. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 196-215). — Des doses élevées de sucre, ainsi qu'un régime mixte ordinaire diminuent la sensibilité au choc insulinique des rats hypophysectomisés à condition que l'administration de l'insuline ne soit pas consécutive à une période de jeûne. Dans ce dernier cas au contraire, la sensibilité de l'animal est maxima, malgré l'administration antérieure, jusqu'à la période de jeûne, de grosses quantités de sucre. Un régime constitué uniquement de protéides et de lipides, administré jusqu'à l'injection de l'insuline, diminue la sensibilité au choc insulinique des rats hypophysectomisés beaucoup plus efficacement qu'une nourriture composée de glucides, de lipides et de protéides.

Gonadotropine chorionique et anaphylaxie in vivo; KJEMS H. et PEDERSEN-BJERGGAARD K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 188-195). — La sensibilisation directe des Cobayes au moyen de deux préparations de gonadotropine chorionique de puretés différentes montre que ces deux préparations n'ont pas la même teneur en antigène. Les manifestations cliniques secondaires provoquées par les extraits gonadotropiques sont en rapport avec la présence et la quantité totale de cet antigène qui constitue une substance différente du principe gonadotrope.

Sur l'influence des insulines contenant de l'hypophysine sur la glycémie et les échanges des sels minéraux chez l'homme normal; ENGEL R., SCHIECHEL F. et SUCHY H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 326-327). — L'action antidiurétique des

préparations d'insuline contenant de l'hypophysine se manifeste avec son maximum d'intensité 8 heures après l'injection. Aux doses employées (30 unités déposéline) on n'observe aucun trouble grave dans le métabolisme des éléments minéraux. Des troubles de cette nature ne sont à craindre que lorsque la dose quotidienne de l'hypophysine atteint 25 unités Vœgtlin, ce qui correspond à une quantité d'insuline supérieure à 1000 U.

Étude de l'hormone de thymus de Bomskov chez le Chien dépancréaté; OBERDISSE K. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 278-280). — D'après les études de Bomskov sur l'hormone du thymus, le principe diabétogène du lobe antérieur de l'hypophyse, dont l'injection provoque chez le sujet le métabolisme des diabétiques, est une hormone glandotrope dont l'action ne se manifeste que par l'intermédiaire du thymus et de son hormone. Si l'on détruit le thymus par les rayons X, la diminution du glycogène hépatique sous l'influence de l'extrait préhypophysaire ne se produit plus. L'auteur a provoqué chez les chiens dépancrétés, mais maintenus dans un équilibre métabolique par traitement diététique et insulinique, la destruction du thymus par de fortes doses de rayons X. Si le principe diabétogène du lobe antérieur de l'hypophyse était en effet l'hormone thymotrope, sans aucune action par conséquent en l'absence du thymus, on devrait alors obtenir l'amélioration du diabète pancréatique. Le résultat négatif de ces recherches ne confirme donc pas les conclusions de Bomskov sur l'existence d'une hormone thymotrope.

Recherches sur le principe antipernicieux des extraits hépatiques. Note préliminaire; CALZAVARA E. et ANNONI G. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 270-273). — L'étude du spectre d'absorption dans l'ultraviolet des extraits hépatiques actifs dans l'anémie pernicieuse a montré l'existence de bandes d'absorption dans la région du 2660 Å. Au moyen d'une méthode appropriée (extraction par un solvant spécial, chromatographie, étude de la fluorescence) les auteurs ont pu séparer ces extraits en 4 fractions; les fractions A et B, contiennent du S organique, non réductible en fonction thiol. Ces fractions sont dépourvues d'action antipernicieuse. Les fractions B et C contiennent également du S organique qui peut être réduit en partie en la forme thiolique. Ces deux fractions ont une activité antipernicieuse très prononcée et elles sont caractérisées par leur maxima d'absorption dans l'ultraviolet à 2734 et à 2720 Å.

L'importance et l'action de l'héparine et d'autres substances anticoagulantes pour le déclenchement des réactions de défense immuno-biologiques, dans les maladies bactériennes. IV. Sur l'influence de la germanine, de l'héparine et du benzo-chitrosa sur la formation des agglutinines spécifiques; essais de culture avec l'héparine. Résumé; MAGERL J. F. (*Z. Immunitätsforsch.*, 1942, 101, 232). — Les injections d'héparine provoquent chez l'animal une série de réactions de défense ou bien elles renforcent les défenses déjà existantes. La survie des Souris infectées par la voie intranéronéale et traitées par le glucoside hépatique s'allonge d'une façon notable.

Action des extraits post-hypophysaires sur l'élimination urinaire des pigments chez l'homme; KABELITZ G. et zur HORST MEYER H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1063). — L'injection d'extrait post-hypophysaire (Pituitan) chez l'Homme provoque une augmen-

tation de l'élimination urinaire des pigments de 10-150 0/0 (valeurs moyennes de l'augmentation 20-30 0/0). L'hypophysine, l'orasthine et la tonéphine ne possèdent aucune action semblable.

Sur l'action amylolytique de l'hormone préhypophysaire; NEUWEILER W. et GRIMM W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 789-790). — Les auteurs ont constaté que les hormones gonadotropes préparées à l'état pur à partir du lobe antérieur de l'hypophyse, de l'urine ou du placenta manifestent une action diastatique.

Sur l'augmentation de la toxicité chez l'animal de l'extrait post-hypophysaire traité par la soude concentrée; v. PALLOS K. et v. VEGH L. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1286-1289).

L'importance de la liaison entre l'hypophyse et le mésencéphale dans la décharge de l'hormone des mélanophores sous l'influence de la porphyrine; RODEWALD W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 74-75). — L'expansion des mélanophores chez la Grenouille sous l'influence de l'injection de porphyrine ne se produit que si la liaison entre l'hypophyse et le mésencéphale se trouve intacte. La porphyrine semble agir sur le centre encéphalique d'où part la sécrétion de l'hormone des mélanophores.

A propos de l'existence d'une hormone thyroïdienne particulière aux poikilothermes; BOMSKOV Ch. et SLADOVIC L. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 612-616). — L'ébullition de l'extrait hypophysaire ne détruit pas entièrement l'action thyroïdienne de cet extrait. Après une heure de chauffage, il reste encore 10-15 0/0 de l'activité primitive. Il n'existe pas chez les poikilothermes une hormone thyroïdienne spéciale thermostable, mais on trouve chez ces animaux, comme chez les homéothermes, la même hormone hypophysaire dont l'activité n'est pas totalement détruite par le chauffage.

L'acétylcholine dans le liquide cérébrospinal de l'Homme; BRECHT K. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1087-1088). — Le liquide céphalorachidien chez les sujets atteints de tuberculose pulmonaire, de méningite ou d'épilepsie contient des quantités d'acétylcholine dont la concentration varie de 1,10⁻⁶ à 1,10⁻⁹.

L'hormone des mélanophores et adaptation à l'obscurité; JORES A. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1075-1077). — L'instillation dans l'œil d'une solution de l'hormone des mélanophores a augmenté chez 36 personnes sur 40 la vitesse d'adaptation à l'obscurité. Les expériences faites avec des solutions dont l'hormone est détruite par la digestion trypsique, l'irradiation ultraviolette ou l'adsorption sur du charbon animal ont donné des résultats négatifs.

Influence de l'insuline-protamine-zinc sur l'appétit durant l'anorexie de la carence en B₁; BARNES R. et MC KAY E. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 759-762). — Les Rats carencés succombent en état d'hypoglycémie sans augmentation de leurs ingesta.

Relation entre la concentration en sucre et l'action glycogénétique de l'insuline sur le diaphragme du Rat *in vitro*; HECHTER O., LEVINE R. et SOSKIN S. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1941, 46, 390-393). — L'effet de l'insuline (1 à 3 unités) en 3 heures, sur le diaphragme de Rat en milieu tamponné et clos (app. de Warburg)

est mesuré par la teneur finale en glycogène du mélange. Cet effet est d'autant plus sensible que la teneur initiale en glucose est plus faible (de 100 mg à 400 mg de glucose pour 100).

Sur l'insuline cristallisée. XII. Le pouvoir destructeur du sang pour l'insuline au cours du diabète sucré; KOHL H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 452-460). — Le sang des diabétiques détruit bien plus rapidement l'insuline (après une durée de contact de 9,5 h.) que le sang des personnes normales (durée de contact normal 18-28 h.). Ces résultats montrent également que dans le diabète sucré, la forte réduction de la sécrétion insulinaire se trouve aggravée encore par sa destruction bien plus rapide dans le sang. — **XIII. — Étude de l'état du pouvoir destructeur du sang pour l'insuline au cours de différentes maladies (carcinome, cirrhose hépatique, tuberculose pulmonaire, maladies des reins et des thyroïdes);** KOHL H., RÖSSEL W. et SCHIPPER F. (*Ibid.*, 461-472). — Alors que dans les autres maladies citées, le pouvoir destructeur du sang vis-à-vis de l'insuline semble ne pas avoir subi de modification, au cours de la cirrhose hépatique on constate au contraire la diminution de ce pouvoir.

Relations entre le poids, la grosseur des cellules du theca et du granulosa, la teneur en progestérone et en lipides du corps jaune gravidique de la Vache et la durée de la gravidité; BRETSCHNEIDER L. H., DUYVENÉ DE WIT J. J. et VAN DER KAAJ F. C. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 456-459). — La teneur en progestérone par g. de tissu et par glande atteint son maximum le 3^e mois de l'état gravidique. Il n'y a pas de rapport entre l'activité sécrétrice de l'organe et sa teneur en lipides.

Dosage de progestérone dans le corps jaune menstruel de la Femme; DUYVENÉ DE WIT J. J. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 459-460). — La détermination de la teneur en progestérone du corps jaune humain montre que cette teneur commence à augmenter aussitôt après l'ovulation et qu'elle atteint son maximum le 6^e jour de cette ovulation. La teneur diminue ensuite progressivement et disparaît d'une manière totale 18 jours après.

Traitement de la dysménorrhée spasmodique; REIFFERSCHIED W. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 687-688). — Le traitement de la dysménorrhée spasmodique par l'administration *per os* ou intraveineuse de prolu-ton donne de bons résultats.

Sur une action toxique des extraits post-hypophysaires; WERLE E., KOCH O. et VOSS H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 431-432). — Les trois préparations hypophysaires étudiées par les auteurs (hypophysine, tonépine, orasthine) ne contiennent pas le principe toxique signalé par Vegh et Pallos. Par contre, certains extraits bruts obtenus à partir de la poudre desséchée du lobe postérieur contiennent un produit analogue à celui de Vegh et Pallos et dont la toxicité augmente considérablement par traitement avec de la soude. L'injection des extraits bruts provoque des contractures graves qui disparaissent d'ailleurs rapidement. La substance qui en est responsable est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther.

L'influence de l'intoxication aiguë par le sublimé sur la teneur hormonale du lobe postérieur d'hypophyse; FRÜHFAHRT L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 174-178). — L'auteur, après avoir déterminé

la dose submortelle de sublimé pour le Rat, constate que, 24 heures après injection sous-cutanée de 6 et 8 mg/kg de Cl₂Hg, la teneur du lobe postérieur d'hypophyse en principe antidiurétique n'a pas varié. 96 heures après l'administration, cette teneur se trouve être augmentée pour la dose de 8 mg/kg, tandis qu'elle reste encore sans aucun changement pour la dose de 6 mg.

Action des préparations antianémiques sur la moelle osseuse in vitro. II; OVERBEEK G. A. et GAILLARD P. J. (*Arch. intern. Pharmacod.*, 1942, 67, 276-288). — Les extraits hépatiques restent sans influence sur les régénérations dans la moelle osseuse chez les Cobayes thyroïdectomisés. Le traitement de ces animaux par la poudre thyroïdienne ou par l'hormone myélotropique reste sans résultat. Les produits de digestion de la viande de cheval purifiés sont actifs sur la moelle osseuse aussi bien chez l'animal normal que chez l'animal thyroïdectomisé.

Sur l'origine des modifications de la composition sanguine au cours de l'insuffisance surrénalienne; RIMI O. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 284-295). — Par l'autolyse du muscle et du foie on a pu isoler une substance dialysable dont l'injection chez le Cobaye produit de la fatigue jusqu'à l'épuisement ainsi que l'augmentation de l'activité de la corticosurrénale. L'action de cette substance est affaiblie ou neutralisée par l'administration de l'hormone corticale.

Sur le mécanisme de l'action hypertensive du lobe postérieur de l'hypophyse; v. MARSOVSKY P. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 473-476). — L'auteur admet l'existence d'une action directe de la vasopressine sur la musculature des vaisseaux sanguins.

La relation entre l'action vagale et la pression sanguine avec la régulation du mécanisme de l'action potentielle de l'acétylcholine par l'estérase; ZINNITZ F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 316-334). — La détermination de la concentration de la cholinestérase du sérum sanguin de Chat en fonction de la pression sanguine a montré qu'au fur et à mesure que cette pression baisse, la teneur du sérum en estérase diminue. L'excitation faradique du vague diminue également l'estérase du sang, cette diminution étant proportionnelle à l'intensité de l'excitation.

La modification de l'action de l'acétylcholine sur l'utérus isolé du cobaye en fonction de la concentration et de la température de la réaction; LAUBENDER W. et MERTZ B. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 389-425). — Le temps de latence de l'action acétylcholinique n'a qu'un très faible rapport avec la concentration en ce sens que, au fur et à mesure qu'on diminue la concentration de l'acétylcholine, le temps de latence n'augmente que bien faiblement. Le coefficient de température Q_{10} est compris entre 1,26 et 1,44 pour une variation de température de 37° à 17°; Q_{10} , 1,44-2,08. Les valeurs μ du caractère de la température sont comprises entre 7.000 et 16.000. Les coefficients de température et les valeurs de μ augmentent quand la température diminue. La vitesse de la contraction augmente avec la concentration de l'acétylcholine. Le coefficient de température Q_{10} est de 1,22-1,47 pour les températures de 37° à 17°. Q_{10} , 1,61-2,16. $\mu = 7.500-14.000$. L'intensité de la contraction augmente en fonction de la température entre 17° et 27°; par contre elle diminue entre 27° et 37°.

Effet des courants faibles continus sur l'action de l'acétylcholine sur le cœur isolé de la Grenouille; SCHROEDER W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 589-595). — La durée de l'action de l'acétylcholine sur le cœur isolé de la Grenouille est prolongée par le courant anodique et diminuée par le courant cathodique.

Titrage de l'insuline-zinc-protamine HAZARD R., CHEYMOL J. et HENRY F. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 377-382). — L'insimilitude d'action de l'insuline-zinc-protamine et de l'insuline sur la glycémie lors qu'elles sont injectées par voie intraveineuse permet de déterminer leur titre en unité internationales par comparaison. L'addition de Zn et de protamine à l'insuline n'augmente que faiblement son action hypoglycémisante, mais en double la durée et la valeur totale.

Influence de la conservation sur l'activité de l'abrine; JUILLET A. et HARANG H. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 628-632). — La toxicité des abrines n'est nullement influencée par l'ancienneté des graines desquelles elles sont extraites. La conservation de l'abrine elle-même n'a pas d'influence sur son activité.

Recherches quantitatives sur la réaction de Wassermann et ses antigènes; ROCHER H. et CHOUTEAU J. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 67, 299-313). — Étude comparative des variations de pouvoir antigénique en fonction de la densité optique des suspensions d'antigènes soumises à des centrifugations plus ou moins longues. L'ultracentrifugation d'un antigène en solution alcoolique ne modifie pas ses propriétés, mais la centrifugation en suspension aqueuse montre qu'il existe deux sortes de particules dans la solution: les unes légères, douées de pouvoir antigénique, les autres plus lourdes et d'un pouvoir antigénique plus faible ou nul. La densité optique des suspensions diminue légèrement avec la température, mais on ne peut affirmer que celle-ci ait une influence sur le pouvoir antigénique.

Le facteur antihéparine du foie; JENEY A. V. et VALYI-NAGY T. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 701-717). — L'extrait hépatique en présence de substances obtenues à partir du muscle cardiaque ou des ganglions lymphatiques accélère la coagulation du plasma hépariné. La rate seule peut réaliser cette accélération de la coagulation. Essais d'isolement du facteur antihéparine du foie.

Pharmacologie de la substance vasoconstrictive du sérum sanguin. III. Préparation d'extraits actifs à partir du sérum de chat et quelques propriétés de ces extraits; SIMON A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 725-730). — En faisant bouillir du sérum de Chat retiré depuis 7-24 h. avec de l'alcool éthylique on obtient un extrait dont l'action sur la pression sanguine du Rat décapité est analogue à celle de l'adrénaline. La substance hypertensive qui est à l'origine de cette action est soluble dans l'eau, l'alcool et insoluble dans l'éther. Elle est adsorbée par le charbon animal. L'ébullition par ClH dilué ne la détruit pas, mais elle est sensible à l'action de HONa. La solution de phénoloxylase affaiblit ou détruit également cette substance.

Comparaison des méthodes pharmacologique et enzymatique de la détection de l'histamine dans les extraits hépatiques; LAVES W. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 185-190). — La méthode enzymatique peut remplacer l'étude pharmacologique

chez l'animal lorsqu'on ne désire pas une très grande précision dans les résultats, comme c'est le cas dans la préparation industrielle des extraits hépatiques. Dans tous les cas, une étude clinique de sa parfaite tolérance est indispensable.

Sur la nature et l'action des antigènes hormonaux obtenus par voie de synthèse; WENT S. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 470-475). — L'introduction d'un groupe NH₂ ou NO₂ dans le noyau benzénique de l'adrénaline ne modifie pas d'une façon essentielle l'action physiologique de celle-ci. On voit en effet que les effets de l'adrénaline d'une part et des nitro et aminoadrénalines sur tous les tests essayés sont pratiquement les mêmes tant au point de vue qualitatif que quantitatif. Par contre, les différences d'action entre l'amino-chloracétopyrocatechol et l'aminoadrénaline ou celle de nitro-chloracétopyrocatechol et nitroadrénaline démontrent l'importance capitale du groupe méthylamine de la chaîne latérale dans le développement et l'action adrénalinique. En effet, tandis que les amino et nitro-chloracétopyrocatechols sont pratiquement inactifs, les dérivés possédant le groupe méthylamine manifestent une action presque identique à celle de l'adrénaline.

Nouvelles études sur la fonction antiprotidique du constituant protidique du ferment jaune; KESZTYUS L., VARTERESZ W. et KIRALY K. (*Z. Immunitätsforsch.*, 1942, 101, 360-363). — L'administration chez le Lapin du ferment jaune de Würzburg ou de son constituant protidique ne provoque pas la formation d'anticorps. La diazotation de cette partie protidique ne lui confère pas non plus de caractère antigénique.

Le rôle des groupements phosphorés dans la détermination de la spécificité antigénique de la caséine; KESZTYUS L. et KOCIS A. (*Z. f. Immunitätsforsch.*, 1942, 101, 356-360). — Le groupement phosphoré qui fait partie de la molécule de la caséine joue un rôle important dans la détermination du caractère antigénique de ce produit. La molécule de caséine reconstruite par rephosphorylation au moyen de POCl₃ n'est plus sérologiquement identique à la caséine naturelle du lait.

Sur la variation cyclique annuelle de toxicité du sang de la vipère; BERTRAND G. et VLADESCO R. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1942, 68, 51-57). — Etude comparative de la toxicité du sang de vipère et de l'activité du venin du même animal. La faible toxicité du sang des vipères au printemps, en relation avec l'épuisement relatif de leur sécrétion venimeuse au cours du repos hivernal, est due à ce que ces glandes ne produisent pendant cette période de vie ralentie qu'une quantité de substances hormonales insuffisante consommée entièrement par l'organisme. Au contraire, pendant la période de vie active, la richesse du venin et la toxicité du sang qui en est la conséquence vont en augmentant progressivement jusqu'au retour du sommeil hivernal, où elles atteignent leur valeur maximum.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Composition des gaz dans les espaces intercellulaires des pommes de terre; GORTER A. et NADORT W. (*Proc. Amsterdam*, 1941, 44, 1112-1117). — Etude comparée des deux méthodes d'extraction des gaz intercellulaires des pommes de terre: méthode de Devaux et méthode de Magness. La quantité de gaz extraite par la méthode de Magness est toujours supérieure au volume réel des espaces intercellulaires, et il est préférable

d'utiliser la méthode de Devaux pour cette détermination.

Composés antihémorragiques comme facteurs de croissance pour le bacille de John; WOOLLEY D. et MC CARTER J. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 357-360). — Le phénoicol et la méthyl-2-naphthoquinone sont montrés actifs sur la croissance de ce bacille aux doses respectives de 1,0 γ et 0,1 γ par cm³ de milieu liquide.

L'acide oléique dans le développement des colonies de C. Diphtheriae; COHEN S. et MUELLER J. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 244-245). — L'acide oléique à la dose de 1 mg pour 15 cm³ de milieu de base favorise la croissance des colonies de C. Diphtheriae.

Production de cellulose à partir des épis de maïs; KRAJCIKOVIC, ZALESOW et SZUCS (*Z. Angew. Chem.*, 1940, 53, 475-476). — L'opération se réalise aisément en utilisant une méthode connue qui consiste à faire agir HONa sous pression d'eau. Il n'est pas donné d'indication sur le rendement obtenu au cours de ce traitement.

Les processus synthétiques dans les plantes en germination. I. Formation de l'acide ascorbique et des caroténoïdes dans les germes étioilés de blé; BARRENSCHEEN H. K., PANY J. et SRB E. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 285-291). — La teneur en acide ascorbique des diverses sortes de graines de Blé est de 16 γ/g en moyenne, rapportée à la substance sèche. Au moment de la germination cette teneur augmente considérablement et, dans la jeune pousse, sa valeur dépasse 10 fois celle du départ. La teneur en carotène est de 8-8,4 γ/g pour la substance sèche; le rapport carotène-xanthophylle pour les graines non germées est égale à l'unité. Pendant la germination dans l'obscurité, la teneur en carotène subit aussi une forte augmentation (273 γ/g).

Le travail de synthèse des plantes en germination. II. Sur la question de la formation des caroténoïdes et de la chlorophylle dans les germes de blé étioilés; BARRENSCHEEN H. K., PANY J. et SRB E. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 335-343). — Au cours de la germination du Blé on constate l'augmentation progressive de N ammoniacal, tandis que N des amides et des aminoacides reste constant. Le pouvoir de fixation des extraits benzéniques pour I n'augmente pas au cours de la germination ou sous l'action de l'irradiation. Les caroténoïdes ne proviennent donc probablement pas de la déshydrogénation des acides gras. De même, la chlorophylle dans le Blé germé ne possède pas la protochlorophylle comme stade intermédiaire. — **III. La méthylation de l'acide guanidine-acétique en créatine par les germes de blé étioilés.** I^{re} Partie: BARRENSCHEEN H. K. et PANY J. (*Ibid.*, 344-349). — Les germes étioilés de Blé ont la faculté de transformer l'acide guanidine-acétique en créatine. Le processus de la méthylation a lieu strictement en présence de l'oxygène et, autour du point neutre, il montre un pH optimum. L'addition de la throxine augmente considérablement la synthèse de la créatine. — **IV. La méthylation de l'acide guanidine-acétique en créatine par les germes de blé étioilés.** II^e partie: GIGANTE D. (*Ibid.*, 350-354). — Les germes de blé étioilés forment de grandes quantités de créatine aux dépens de l'acide guanidine-acétique. L'addition de glycolle ou d'acide glycolique ne favorise pas cette formation de la créatine.

Dégradation des acides organiques par les bactéries. III. Dégradation aérobie de l'acide acétique par le bact. turcosum; FRANKE W. et RUDLOFF H. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 207-221). — Tandis qu'une partie de l'acide acétique est brûlée complètement, une autre partie (presque le tiers ou la moitié de la quantité présente) est très probablement utilisée à la synthèse glucidique. Le quotient quantité assimilée/quantité oxydée est à peine influencé par la durée de l'expérience, la température ou la concentration des bactéries. L'assimilation est faible dans les cultures vieilles ou intoxicées (par l'acide iodacétique par exemple).

Dégradation de l'histamine et de la nicotine par les bactéries; BUCHERER H. et ENDERS C. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 222-224). — L'auteur a isolé trois souches de bactéries provoquant la dégradation de la nicotine; mais il n'a pu trouver qu'une seule espèce, le *Bacterium pyocyaneum*, pouvant attaquer l'histamine.

Sur la biologie de la synthèse du protoplasma de la levure. VIII. Sur le besoin minimum dans la culture de la levure; FINK H. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 311-312). — L'analyse d'une levure de culture du genre *Torula* a montré une teneur de 1, 5-2 0/0 en P₂O₅ rapporté à la substance sèche. Teneur en cendres 4-5 0/0.

Résultats analytiques sur les variations saisonnières du suc de feuilles de laurier-cerise; LEULIER A. et TUARZE L. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 544-549). — Étude des sucres de feuilles de laurier-cerise extraits par pression. On a dosé N total, P, Na, K, Ca, Mg, S et les sucres réducteurs avant et après hydrolyse. La plante possède une composition variable avec la saison, le maximum de concentration se rencontrant en janvier et février, et le minimum en mai; en hiver se manifeste la plus grande densité, la plus grosse proportion en extrait sec et la plus grande teneur en cendres. Parmi les métaux, K est le plus abondant et Na le plus rare.

Le vanadium comme élément oligo-synergique pour l'aspergillus niger; BERTRAND D. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1942, 68, 226-244). — Étude de l'influence des sels de Va sur la croissance de l'*Aspergillus niger*. Entre les cultures témoins ne contenant pas de Va et les cultures effectuées dans des milieux renfermant seulement 4.3.10⁻² de Va en plus, on constate une variation moyenne de poids de 20.9 0/0, ce qui démontre que ce métal entre non comme une impureté mais comme une substance utile dans la matière végétale. La faible quantité de Va nécessaire explique pourquoi cet élément avait jusqu'ici échappé aux recherches en tant qu'élément biologique.

Recherches sur le vanadium chez les végétaux; BERTRAND D. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1942, 68, 58-68). — Étude analytique de la teneur en Va de 62 espèces végétales différentes. Les dosages ont été effectués sur les plantes entières et sur chacune de leurs parties constitutives: racines, feuilles, fruits, graines et les résultats rapportés au poids frais, au poids sec et aux cendres. Va existe à l'état normal chez tous les végétaux, la concentration moyenne étant de l'ordre de 1 milligramme par kilo de matière sèche. On a voulu voir la concentration en Va rencontrée par les bactéries nutritives dans les nodosités des légumineuses et pour cela on a dosé cet élément dans les nodosités d'un certain nombre de légumineuses; les teneurs rencontrées, de l'ordre de 3 à 4 10⁻⁶, sont nettement supérieures à celles des parties aériennes des mêmes plantes.

PHARMACODYNAMIE-TOXICOLOGIE

Sur le mode d'action des sulfamides
 MARX H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1007-1009). — L'auteur fait remarquer que sous l'action d'un traitement sulfamidé, tandis que la fièvre, la leucocytose et la tachycardie se trouvent déjà en déferescence, l'infection proprement dite continue cependant à faire du progrès encore pendant un certain temps. D'où la conclusion que les sulfamides (prontosil, albucid), à côté de leur action directe sur les agents pathogènes, manifestent, au cours de leur effet thérapeutique, aussi une action de régulation sur le système nerveux central.

Chimiothérapie de la méningite épidémique; TELEGGI I. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 989-991). — L'auteur a traité par l'ultra-septyl 45 cas de méningite dont deux nourrissons. La mortalité, déduction faite des cas d'intervention trop tardive, est de 7,3 0/0.

Emploi des sérums, des vaccins et des sulfamides dans le traitement de l'ostéomyélite staphylococcique; GROSS H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 193-196). — A côté du traitement de l'ostéomyélite staphylococcique par les vaccins et les sérums, le traitement par les sulfamides prend de plus en plus d'importance. Les plus actifs à ce point de vue sont le sulfathiazol et le sulfaméthylthiazol. La néoarsphénamine également peut être employée avec profit.

Dépistage et traitement du trachome; MEISNER W. (*Münch. Med. Woch.*, 1942, 89, 190-192). — L'auteur a dû renoncer à l'emploi de l'eubasine dans le traitement du trachome, à cause de l'intolérance gastrique. Le cibazol a été utilisé à une dose pouvant aller jusqu'à 5 g par jour pendant 4 jours, avec quelques jours de repos entre chaque période.

Lésions rénales dues à la sulfapyridine (avec contribution au traitement de l'anurie); ENGER R. et WENDEL II. (*Münch. med. Woch.*, 1942, 89, 196-198). — Les auteurs rapportent un cas d'hématurie chez un homme de 31 ans traité par la sulfapyridine à la suite d'une angine.

Action du prontosil et de l'uliron sur l'utérus; KRAUTWALD A. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1062-1063). — Le prontosil soluble, sous forme de solution à 25-50 mg 0/0, provoque une augmentation lente mais prolongée du tonus de l'utérus de Brebis isolé. La solution de Tyrode tenant en suspension de l'uliron ne provoque aucune réaction du muscle utérin. L'injection intramusculaire de prontosil ne provoque pas de trouble de la gravidité chez la Chatte. De même, l'uliron, administré *per os* pendant 3 jours à la dose quotidienne de 0,6, 0,8 et 0,9 g/kg chez la Chatte, n'exerce aucune influence sur l'utérus gravide.

Action des sulfamides sur la résistance des aviateurs aux hautes altitudes; MEISTER W. et HESTERMANN W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1080-1082). — Neuf personnes placées dans une chambre à dépression et traitées par un dérivé sulfamidé fortement méthémoglobinisant, le *p*-acétylaminobenzène sulfanilide $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO} \cdot \text{NH}_2$, ont montré une diminution de la résistance à une altitude correspondant à 500 mètres seulement, ce qui est hors de proportion avec l'intensité de la cyanose constatée. Neuf autres personnes, après avoir reçu pendant 3 jours du

dagénan, de l'albucid ou du néo-uliron sont placées ensuite dans la chambre à dépression (dont l'atmosphère se compose par un mélange d'O₂ et de N₂, avec 7 0/0 du premier gaz). Chez aucun de ces sujets on ne remarque une diminution quelconque de la capacité de travail.

Traitement de la méningite épidémique par l'albucid; GRUNKE W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1125-1126). — Vingt-trois malades dont quatorze se trouvant dans un état très grave ont été traités par l'albucid. Il n'y a eu aucun cas de mort.

A propos de la posologie du prontosil et de la tolérance vis à vis de ce médicament; BRESGEN C. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1182-1183). — L'auteur a employé des doses de 3-5 g de prontosil *per os* ou de 100 cm³ de la solution par voie parentérale (doses quotidiennes) sans aucun inconvénient.

Élimination par la bile des médicaments chimiques employés dans le traitement de la blennorrhagie; PIPER H. G. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 663-664). — Après injection intraveineuse de 1,5 g d'albucid, on trouve dans la bile duodénale au bout de 3-8 heures une quantité de ce médicament inférieure à 1 mg 0/0. Après un traitement de 3 jours par une quantité totale de 4,5 g de disepal-C, la bile se trouve au 4^e jour totalement exempte de ce corps.

Sur l'emploi de la poudre Marfanil-prontalbine en chirurgie; STAFF R. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 221-222). — L'auteur souligne les avantages que présente l'emploi local de la poudre Marfanil-prontalbine dans le traitement des plaies infectées ainsi que dans les opérations de l'abdomen.

Le bilan de l'albucid dans les cas de maladies internes, établi, d'après les dosages faits au moyen du photomètre dans les liquides de sécrétion et d'excrétion; HAU A. K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 52-61). — On peut déceler facilement l'albucid au moyen du photomètre à échelon, après transformation du sulfamide en diazoïque et copulation avec le thymol. La résorption de l'albucid est très rapide. L'élimination qui est tout aussi prompte, dure, après la cessation de la médication, pendant 7 jours en moyenne. L'albucid s'accumule sans doute principalement dans le foie. L'élimination quotidienne par l'urine et le fécès est à peu près égale.

Lésions médullaires consécutives à l'injection intrarachidienne du sulfamide (albucid); OBERDISSE K. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 230-232). — Rapport sur deux cas de méningites traités par l'injection intrarachidienne de sulfamide. A la suite de ce traitement les deux malades ont présenté la paralysie des deux jambes, des troubles de la sensibilité ainsi que la paralysie de la vessie et du gros intestin, avec très faible tendance à la régression.

Le rôle préventif des sulfamides contre les insolations; ZENNER B. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 227-230). — L'auteur a pu mettre en évidence les propriétés préventives des sels de Na des sulfamides (eubasine, cibazol) vis-à-vis des effets de l'insolation (pigmentation, érythèmes). Cette action est obtenue par badigeonnage de la peau au moyen de solutions aqueuses du sel de Na de ces deux sulfamides.

Chimiothérapie de la scarlatine, de la rougeole et de la grippe pneumonique; TELEGGI I. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 300-302). — Le sulfamide diminue la mortalité dans la pneumonie grippale surtout chez les vieillards. Dans la rougeole, il diminue les complications pneumoniques et otitiques. Même effet sur les complications de l'oreille dans la scarlatine.

A propos des récidives des cas de blennorrhagies traitées par le sulfathiazol; LEINWEBER H. (*Münch. med. Woch.*, 1942, 89, 334-336). — Trente-huit malades traités par le cibazol ont été suivis pendant une période moyenne de 76 jours après la cessation du médicament et aucun cas de récurrence n'a été constaté.

Sur la fièvre provoquée par le prontosil; RINGL A. (*Münch. med. Woch.*, 1942, 89, 348-350). — La majorité des malades traités par le prontosil réagissent par une élévation de la température. Cette fièvre ne dépend ni de l'âge, ni du sexe et ni de la nature de la maladie. Son origine n'est ni allergique, ni exclusivement centrale ou périphérique.

Les succès du traitement sulfamidé dans des méningites otogènes et rhinogènes; TONNDORF W. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 393-396). — La suite des succès ininterrompus obtenus dans le traitement de la méningite par l'albucid ainsi que par les associations libatin-prontosil et libatin-eudron confirme la valeur curative de la méthode.

Action des sulfamides sur les ferments de la respiration intercellulaire; LAVES W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 791-792). — Des fragments de diaphragme de Porc, de Chat et de Rat sont mis en suspension dans un liquide de Ringer phosphaté (pH 6,8). On ajoute au liquide de suspension de certains de ces fragments un produit sulfamidé (eubasine, uliron ou sulfanilamide); ceux qui ne contiennent pas de produit sulfamidé servent de témoin. On porte le tout dans l'appareil de Warburg à 37°. La respiration des fragments sulfamidés augmente d'abord; la consommation d'O₂ devient plus considérable, ce que l'on attribue à une formation primaire de Méthb. Mais, quelques heures plus tard, la respiration de ces fragments diminue nettement, tandis que celle des témoins va en s'intensifiant. La différence entre les deux groupes de tissus atteint parfois de 100 à 500 0/0. Les sulfamides inhibent également l'activité du ferment transporteur d'hydrogène: la durée de la décoloration du bleu de méthylène ajouté aux fragments augmente d'une manière considérable. L'action inhibitrice des sulfamides sur les ferments de la respiration est tout aussi manifeste *in vivo*: les fragments de diaphragme prélevés chez les animaux traités par les sulfamides ont une respiration très ralentie. La respiration des Rats en avitaminose B₁ ou ayant jeûné est plus sensible vis-à-vis des sulfamides que celle des Rats normaux.

Sur l'action de quelques sulfonamides sur l'agglutination du sang et observations sur l'activité clinique de ces sulfonamides; WEZEL H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 522-523). — Le sang des malades traités par des sulfamides (Disepals A, B, C) n'agglutine pas avec les globules de ces mêmes malades.

Fixation du prontosil aux protides du sang; SCHÖNHOLZER G. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 790-791). — A l'aide de la méthode cataphorétique l'auteur démontre la fixation du prontosil rubrum soluble par les protides du sérum du sang. Cette fixation a lieu par les albumoses et non pas par les globulines. Ce fait montre comment le prontosil, au moins en partie, est transporté par le courant sanguin.

Observations relatives à l'importance de la fixation du complément gonococcique au point de vue de l'activité des préparations sulfamidées dans la blennorrhagie de la femme; SCHRAMM W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 182-185). — L'action des composés sulfamidés dans le traitement des infections gonococciques de la femme n'est totale qu'en présence des anticorps spécifiques. Cette formation des anticorps peut être obtenue par la vaccination.

Chimiothérapie et sérothérapie de l'œdème gazeux expérimental chez l'animal; KLOSE F. et SCHRÖDER W. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 681-684). — Les auteurs n'ont pas pu constater les résultats favorables obtenus par Domagk dans le traitement de l'œdème gazeux par la méso-dine.

Sur la forme dans laquelle se trouve le sulfathiazol dans le sang, dans l'urine et dans le liquide céphalorachidien; ANDERSEN A. H., MOLLER K. O. et SIMENSEN M. H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 528-535). — Dans le plasma on trouve 2/3 à 4/5 du sulfathiazol sous une forme non ultrafiltrable, par suite sans doute d'une fixation aux protides plasmatiques. Dans l'urine et dans le liquide céphalorachidien la totalité de la substance est à l'état ultrafiltrable.

Sur le passage du sulfathiazol, de la sulfapyridine et du sulfaméthylthiazol de la mère au fœtus; ANDERSEN A. H. et SIMENSEN M. H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 521-527). — Le placenta ne présente qu'une perméabilité partielle vis-à-vis de ces trois dérivés sulfamidés. Le rapport des concentrations dans le sang fœtal à ceux dans le sang maternel est de 3/5 pour la sulfapyridine, de 2/5 pour le sulfaméthylthiazol et de 1/3 pour le sulfathiazol.

Traitement des congélations par les sulfamidés; GÖCKE A. (*Munch. med. Woch.*, 1942, 89, 542-543). — L'emploi local de la poudre Marfanil-prontalbin dans le traitement des congélations des 2^e et 3^e donne des résultats supérieurs à ceux des autres moyens de traitement. La durée de la maladie se trouve considérablement abrégée, une plus grande propreté est assurée aux parties malades et le danger de l'infection est notablement diminué.

Perspectives dans le traitement de la dysenterie par les sulfamidés, d'après des recherches expérimentales; STICKL O. et GARTNER K. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 509-511). — Les expériences faites *in vitro* et *in vivo* montrent qu'au fur et à mesure qu'on augmente la concentration d'un sulfamide, les bacilles du groupe Coli, ainsi que toutes les bactéries Gram-négatives de la flore intestinale disparaissent progressivement, tandis que les Gram-positives et surtout les cocci intestinaux restent sans être influencés. L'activité des sulfamidés vis-à-vis des bactéries Gram-négatives de la flore intestinale commence à être sensible avec une concentration minima de 5 mg 0/0. L'examen microscopique de ces bactéries

montre de grands changements dans leurs formes et leur colorabilité. On observe beaucoup de formes d'invololution. Parmi les nombreux dérivés essayés contre la dysenterie, l'eubasine s'est montrée la moins active, tandis que l'albucid et surtout le globucid sont les plus actifs. Le *p-aminobenzène sulfonamido-2 pyrimidine* (pyrimal) surpasse parfois en activité le globucid.

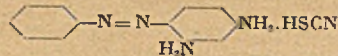
Essais de traitement chimiothérapeutique et sérothérapeutique du typhus exanthématique; WOHLRAB R. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 455). — L'auteur a traité 51 malades par le prontosil rubrum et le rubiazol. Les résultats cliniques sont négatifs ou bien peu concluants. Les résultats du traitement prophylactique effectué au moyen du rubiazol, de la préparation Be 1034 de I. G., de l'eubasine et de l'euleudron ne permettent pas non plus d'en tirer une conclusion définitive.

Nouvelles recherches sur le traitement de la gangrène gazeuse par les dérivés sulfamidés; DOMAGK G. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 448-455). — L'auteur démontre que le marfanil est supérieur aux autres dérivés sulfamidés jusqu'ici essayés dans le traitement de la gangrène gazeuse.

L'emploi de la méthode de culture pour la détermination de la guérison de la blennorrhagie des femmes traitées par les sulfamidés; MONCORPS C. et HERFELD A. (*Munch. med. Woch.*, 1942, 89, 490-492). — Lorsque, après la disparition des gonocoques dans les frottis de sécrétions, les résultats des cultures restent positifs pendant 12 semaines, le danger de la contagiosité persiste encore, mais au delà de cette limite, les résultats positifs des cultures ne constituent plus une preuve de la contagiosité des malades.

Traitement des infections puerpérales par le tibatin; OSTENDORF L. (*Munch. med. Woch.*, 1942, 89, 472-474). — Le tibatin est un produit très actif. Il n'est nullement nocif, même à dose élevée; l'action sur les parois veineuses étant à peu près nulle, il peut être employé par voie intraveineuse pendant très longtemps sans crainte de thrombose. Les nourrissons le supportent parfaitement. Ces conclusions sont le résultat de 40 observations personnelles.

La biologie du diamino-2,4 azobenzène. Observations sur les propriétés chimiques de l'azorhodane; RIEDEL H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 190-194). — L'azorhodane est le sulfocyanate du diamino-2,4 azobenzène.



Ce produit se décompose à 150° environ. Sa solubilité est de 1:5000 à 18°, et de 21:600 à 45°. Facilement soluble dans les alcools méthylique, éthylique, butylique et amylique ainsi que dans l'acétone, il est insoluble dans le benzène et l'éther de pétrole. La solution aqueuse au 5 millièmes est d'une coloration rouge orangé très foncé. Il est utilisé en thérapeutique dans le traitement des plaies infectées, des furoncles, etc.

La biologie du diamino-2,4 azobenzène. II. Sur l'action bactéricide et les autres propriétés de l'azorhodane; RIEDEL H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 613-619). — Détermination de la dose antiseptique de l'azorhodane vis-à-vis des colibacilles, staphylocoques, pneumocoques.

La Souris supporte 1 mg par g. La dose mortelle est de 100 mg chez cette espèce.

Action antisulfamide de produits ayant de l'analogie chimique avec le sulfamide; BENIGNO P. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 265-273). — Tout en confirmant l'action antisulfamide de l'acide *p-aminobenzoïque*, l'auteur constate le changement de cette action avec la virulence du microbe. L'action antisulfamide de l'acide *p-aminobenzoïque* est rigoureusement spécifique. L'action anti-sulfamide de la novocaïne est due à la libération de l'acide *p-aminobenzoïque* grâce à un processus hydrolytique. L'amide de l'acide *p-aminobenzoïque* n'a pas non plus d'action antisulfamide, pour laquelle la présence du COOH semble nécessaire.

Les sulfamidés. Chimie et pharmacologie; TREFOUET (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 30-42). — Étude historique du développement des sulfamidés en chimiothérapie antibactérienne, suivie d'une étude générale des différents médicaments sulfamidés utilisés de nos jours. On s'étend en passant sur la toxicité de ces substances chez l'homme et chez les principaux animaux de laboratoire.

Activités comparées de certains composés antihémorragiques; ALMQUIST H. et KLOSE A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 55-59). — Parmi les composés essayés, un seul, le sel tétra sodique de l'acide méthyl-2-naphtohydroquinone 1,4-diphosphorique, a été trouvé (à poids moléculaire égal) plus actif que la méthyl-2-naphtoquinone-1,4. Cette dernière s'est montrée aussi active en solution aqueuse qu'en solution huileuse.

Activité antihémorragique du sel tétra-sodique de l'acide méthyl-2-naphtohydroquinone-diphosphorique et d'autres pénétrés naphtoquinoniques; LEE J., SOLMSEN U., STEYERMARK A. et FOSTER R. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 407-411). — La première substance citée (C₁₇H₁₀O₂P₂Na₄, 6 H₂O) est 2 fois plus active molécule à molécule que la méthyl-2-naphtoquinone, et beaucoup plus active que les autres corps essayés (essai sur le Poulet carenté, selon Thayer-Doisy).

Observations pharmacologiques sur le sel tétra-sodique de l'acide méthyl-2-naphtohydroquinone diphosphorique; FOSTER R. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 412-415). — La dose téthale à 50 0/0 varie de 450 à 600 mg par kg (Souris, Lapin, Poulet). La mort survient par arrêt respiratoire. L'effet paraît surtout central.

Détoxication de l'acide benzoïque par l'acide glycuronique chez les Humains. Vitesse de détoxication; WAGREICH H., ABRAMS A. et HARROW B. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 46-49). — La courbe d'élimination des glycuronates a été tracée pour 15 sujets ayant ingéré de 5 à 8 g d'acide benzoïque: le maximum se place à 3 heures, la détoxication est terminée en 9 à 15 heures (5 à 7 0/0 d'acide benzoïque sont éliminés sous forme de glycuronate).

Action du cardiazol sur l'activité du muscle excité indirectement; KÖLLENSPERGER F. K. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 128-130). — Le cardiazol à faible dose augmente les contractions de la préparation sciaticque-gastrocnémien de la Grenouille. A forte dose, il les affaiblit jusqu'à la disparition complète. Les doses moyennes produisent un effet diphasique.

Études sur les réactions de la circulation périphérique de l'homme; Gross

F., MATTHES K. et GÖPFERT H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 73-76). — L'injection intraveineuse d'adrénaline et de sympathol abaisse la température cutanée des doigts. Le véritol abaisse d'abord très légèrement cette température, puis il l'augmente d'une façon notable. Ces modifications de la thermorégulation sont en rapport avec des réactions vasomotrices dans les membres.

Modifications pulmonaires consécutives aux convulsions provoquées par le cardiazol; JARISCH A. et THOMA H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 76-78). — Chez les rongeurs, à la suite de convulsions provoquées par le cardiazol, on observe dans les poumons de l'œdème, de la vasodilatation et des foyers hémorragiques d'importances variables.

Études chimiques et physiologiques sur la dégradation du dormovit; GUR-SCHMIDT J. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 296-299). — Le dormovit (acide isopropyl-furfurylbarbiturique) disparaît du sang deux heures après son administration. Il est facilement détruit dans l'organisme et les produits de sa dégradation passent dans l'urine.

Augmentation de la diurèse par les analeptiques; SPRINGORUM P. W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 33-36). — La pervitine et le véritol augmentent la diurèse.

Action du sulfate d'adényle, de l'acide myoadénylique et de l'acide adénosine-triphosphorique sur la Grenouille perfusée et sur la pression sanguine du Lapin; GROPP W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 216-227). — Sur le système vasculaire de la Grenouille, l'acide myoadénylique et le sulfate adénylique manifestent la même activité, tandis que l'acide adénosine-triphosphorique se montre 20 fois plus actif que les deux autres.

Action des composés organiques du fluor sur la dentition du Rat; EULER H. et EICHLER O. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 179-187). — L'intoxication chronique du Rat par la fluorotyrosine amène les mêmes modifications pathologiques des os que les fluorures minéraux. La toxicité se trouve même augmentée ici par la présence du radical organique. L'effet est donc exercé par la molécule totale et non pas par l'élément F après décomposition.

Action circulatoire de la benzvlmidazole (Priscol); BAUERISEN E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 161-166). — L'injection du priscol amène la chute de la pression sanguine, la diminution de la vitesse de l'onde pulsatile et de la résistance périphérique chez le Chien. L'action musculaire de cette même substance sur le ventricule de la Grenouille n'est pas bien constante et elle ne se manifeste d'une façon certaine qu'à des doses trop élevées.

Sur l'extinction de l'action adrénalinique par l'ion ferreux; IVANCEVIC I. et STERN P. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 153-160). — L'ion ferreux ne supprime pas l'action hypotensive de l'adrénaline chez l'animal ergotaminisé. L'antagonisme entre l'ion ferreux et l'adrénaline n'est donc pas total et l'action de ce métal dépend de l'état du métabolisme de l'organe considéré.

Action de quelques amines sympathicotropes (éphédrine, β -phénylisopropylamine, etc.) sur la vessie du Lapin; CHRISTENSEN B. Chr. et LARSEN V. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 132-144). — L'adrénaline et l'acétylcholine, même à

doses submortelles, ont une action modérée sur la vessie, dont le tonus musculaire est abaissé par la première et augmentée par la seconde. L'éphédrine, jusqu'à la dose de 30 mg par animal, est sans action sur la vessie du Lapin. Par contre la β -phénylisopropylamine, employée aux mêmes doses, provoque des contractions énergiques et prolongées de l'organe.

Analyse pharmacologique des alcaloïdes du quinquina. III. Action des alcaloïdes du quinquina sur l'intestin; STARKENSTEIN E. et ZAGT M. A. (*Arch. int. Pharmacod.*, 1942, 67, 74-125). — La quinine et les autres alcaloïdes principaux du quinquina augmentent quelque peu le tonus de l'intestin isolé du Lapin, tout en diminuant l'amplitude des contractions. Souvent on constate une arythmie complète. Ces effets, qui sont dès aux troubles de la respiration tissulaire provoqués par les alcaloïdes, sont exaltés par la suppression de l'O₂. — IV. Action des alcaloïdes du quinquina sur la préparation œsophago-gastrique de la grenouille; ID. (*ibid.*, 1942, 67, 136-172). — La quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine, ainsi que les produits d'hydrogénation de ces alcaloïdes, à faibles doses, augmentent le tonus de la préparation œsophago-gastrique de la Grenouille. Cette action est due, non pas à une excitation, mais à la suppression de l'inhibition des muscles longitudinaux. L'action tonique de ces bases apparaît encore bien plus nettement sur les organes dont le tonus a été préalablement abaissé par l'adrénaline.

Recherches expérimentales au sujet des substances de contraste utilisées pour l'artériographie; VAN DER LINDEN C. (*Arch. int. Pharmacod.*, 1942, 67, 14-60). — L'injection intraartérielle de solutions concentrées (25 à 50 0/0) d'INA, IK ou CINA détermine chez l'animal des troubles vasomoteurs considérables accompagnés de vives réactions motrices générales. Ces substances provoquent une irritation intense des parois vasculaires, ce qui les rend inutilisables pour l'artériographie des membres. Parmi les préparations organiques iodées, l'urosélectan, le ténébryl et l'uropac (sels de Na de l'iodopiridoxyméthyle, des acides diiodométhane et monoiodométhane-sulfoniques) possèdent les mêmes propriétés irritantes vis-à-vis des parois artérielles que les solutions de sels halogénés. Par contre le perabrodil (acétate de diéthanol-aminodiiodopyridone) ne semble doué que d'un pouvoir irritant faible sur les parois artérielles, bien que son usage dans le but visé chez l'homme ne soit pas complètement exempt de risques. La solution colloïdale de dioxyde de Th (Thorotrast) semble être dénuée d'action irritante sur la paroi artérielle.

Influence de l'adrénaline et de l'éphédrine sur les échanges respiratoires du Chien non anesthésié; DE MOERLOOSE J. (*Arch. int. Pharmacod.*, 1942, 67, 1-13). — L'adrénaline exerce une action stimulante sur le métabolisme du Chien non anesthésié, et la dose minima active, administrée par voie intramusculaire, se situe à 10 γ /kg. L'éphédrine diminue les échanges respiratoires du Chien non anesthésié; la dose limite de son action est de 0,050 mg/kg par voie intramusculaire.

Recherches sur l'action de l'histamine par la voie cutanée; KALK H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 387-388). — L'auteur a pu provoquer l'excitation de la sécrétion gastrique et la chute de la pression sanguine par simples applications cutanées de 2 g d'une pommade histaminée à 2 0/0.

Sur le mode d'action des substances du groupe adrénaline-éphédrine KREIBERGER W. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 328-329). — Essayées sur les cellules ganglionnaires du Lombric terrestre, la pervitine et l'adrénaline provoquent des modifications sur les courants d'action dont les effets se traduisent par le retard ou la suppression totale de la fatigue.

Sur le mécanisme de l'action antiseptique de l'acide salicylique; IVANOVIC G. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 343-346). — L'action bactériostatique de l'acide salicylique se trouve inhibée par la présence de l'acidopantothénique, qui supprime par conséquent le pouvoir antiseptique de l'acide salicylique. Le mécanisme de l'effet antiseptique peut donc être expliqué en admettant que l'acid salicylique empêche les réactions vitales de organismes microbiens ayant lieu avec la participation de l'acide pantothénique.

Observations cliniques sur le nouveau glucoside du « Digitalis lanata » (Cedilanid) dans le traitement de l'insuffisance cardiaque; TAEGER H. et SEIFFER H. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 294-297). — Le cedilanid peut être employé par les voies intraveineuse et buccale. L'action diurétique est plus forte que celle des autres glucosides digitaliques ou même de la strophanthine. Les doses employées sont de 0,4 mg par voie intraveineuse et de 0,5-1,5 mg per os, 3 fois par jour.

L'importance des vaisseaux sanguins et du cœur dans la régulation de la pression sanguine. II; GORSEV T. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 109-120). — Le véritol, aux doses supérieures à 0,1 mg par kg chez le Chien, provoque une hypertension artérielle et la contraction de la rate. On constate en même temps l'augmentation de l'activité du cœur qui est d'ailleurs à l'origine de l'effet hypertensif du véritol le rôle joué par les artères étant absolument secondaire.

Prévention et traitement des thrombembolies post-opératoires au moyen de l'héparine (liquémine Roche); REIMANN-HUNZIKER R. et G. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 255-256). — L'héparine est un acide mucoïcotine-polysulfurique. Les résultats obtenus ne permettent pas une conclusion nette quant à son action prophylactique et thérapeutique dans les thrombembolies post-opératoires.

Traitement de l'hyperthyroïdie au moyen de la fluorotyrosine; MAY W. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 164-167).

Action pharmacologique des glycérophosphates de cholines obtenus par la voie fermentative ou par la synthèse; V. JENEY A., MIHALIK I. et URI J. W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 99-112). — L'action pharmacologique des deux esters est à peu près identique et se rapproche de celle de la base libre. Tandis que le chlorure de choline, à forte dose (10 mg), manifeste chez l'animal non atropinisé une action nicotinique, les esters se trouvent totalement dépourvus de cette propriété.

Action de l'acide quinine-camphosulfonique sur le cœur de Grenouille; RUIZ-GIJON J. et CENTENERA D. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 89-98). — Sur le cœur de Grenouille intoxiqué par l'hydrate de chloral, le camphre de l'acide quinine-camphosulfonique manifeste son action cardiotonique; cet effet ne dure cependant que relativement peu, et bientôt après on constate se révéler l'action inhibitrice de

a quinine. Sur le cœur normal, l'action ardiotonique du camphre ne peut évidemment pas se manifester

Action de quelques azulènes sur les inflammations; POMMER Ch. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 74-82). — Sur l'œil de Cobaye soumis à l'action de l'ypérite, l'azulène pur obtenu à partir de Camomille d'origine hongroise manifeste une action antiinflammatoire nette, tandis que le carbure vert obtenu de la même plante (Grünöl) et deux autres azulènes synthétiques (vétivazulène et grundazulène) ne manifestent pas une pareille action.

Priscol, nouveau médicament pour le diagnostic fonctionnel de l'estomac; FIELE W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 620-21). — Le priscol (benzylimidazole) est un corps qui se rapproche de l'histamine. L'injection sous-cutanée de 10 mg de ce produit provoque chez l'Homme une forte érection de l'acide chlorhydrique dans l'estomac.

Études cliniques sur le traitement de l'asthme; STOLZENBERGER-SEIDEL M. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1306-1310). — Étude clinique du nouveau produit antiasthmatique « Aleudrine » (isopropylaminométhyl-dihydroxy-3,4-phénylcarbinol).

Nouveau traitement de l'asthme; KONZETT H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1303-306). — L'isopropylaminométhyl-dihydroxy-4-phénylcarbinol (Aleudrine) est un produit l'une activité broncholytique remarquable, supérieure à celle de tous les corps utilisés jusqu'ici dans le traitement de l'asthme.

Études expérimentales sur la chimiothérapie de la tuberculose. I; PRIGGE R. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1273-1276). — Deux corps semblent agir d'une manière satisfaisante sur la multiplication des bacilles tuberculeux: un produit composé de l'acide haulmoogrique et de l'acide β -glycéro-phosphorique et un autre qui est un sel l'ammonium quaternaire du type zéphirolo contenant le radical de l'alcool hyonocarylique (*bromures et sulfocyanures de diméthyl-enzyl-hydnocarpylammoniuns*).

Pharmacologie de la strophantidine β ; RIETSCHEL H. G. (*Klin. Woch.*, 1940, 9, 1142-1143). — La g -strophantidine, essayée sur le cœur de Chat, manifeste une activité 48 0/0 supérieure à celle de la k-trophantidine.

Action nocive cutanée de quelques dérivés terpéniques; RIEDEL H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1034-1036). — Le pinène, le limonène et le phellandrene peuvent provoquer, d'une façon aiguë ou chronique, des lésions cutanées assez graves. L'action nocive des alcools terpinéol, linalol et géraniol ne se manifeste qu'après des contacts multiples et prolongés (action chronique). Il en est aussi de même de l'eucalyptol et de l'acétate de bornyle. Les produits solides, tels que le chlorh. de pinène, camphène, épine hydratée, bornéol et camphre sont nactifs. Le menthol ne devient nocif qu'après un emploi très prolongé.

Action coagulante du salyrgan. Contribution aux méthodes hémostatiques; VIEBEL H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1013-014). — L'injection intraveineuse de salyrgan chez l'Homme diminue le temps de coagulation du sang *in vitro*.

L'action vasodilatatrice de l'acide adénylique et de l'acide adénosine-triphosphorique; FLEISCH A. et DOMENJÓZ

R. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 984-986). — L'acide adénosine-triphosphorique pur, préparé à partir de son sel de Ba, possède chez le Chien une action vasodilatatrice 140 fois plus forte qu'une solution équivalente d'acide adénylique du muscle.

La lutte contre les mycoses cutanées au moyen de fongicides et étude de ces substances; MEMMESHEIMER A. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 982-984). — L'auteur a étudié l'action fongicide de 20 produits sur l'*Epidermophyton*. Sont sans action: caporit, uliron, mycosol, surfen; ont une action médiocre: zéphirool, chloramine, quartamon, lysol, thymol, nipasol, nipagine, etc.; ont une action satisfaisante: hexylrésorcinol et iocodone (préparation à base de butylcrésol).

Observations sur l'augmentation de l'action diurétique du salyrgan par la préphyse chez les cardiaques obèses et non compensés; KÖHLER V. et JENNINGER E. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 949-950).

Études sur l'activité des quantités de diséptal éliminées par l'urine; DÖLKEN H. et KRUCKEBERG B. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 917-919). — En injectant par voie sous-cutanée de l'urine contenant 50 à 120 mg 0/0 de diséptal à des Souris infectées de staphylocoques par voie intrapéritonéale, l'auteur a pu obtenir une survie de ces animaux de 45,8 0/0, celle des témoins n'étant que de 8,3 0/0. Le diséptal, éliminé par l'urine, conserve par conséquent ses propriétés thérapeutiques, comme il conserve ses réactions chimiques.

Considérations cliniques sur la visualisation de la vésicule biliaire par le bilisélectan; BÖTTNER H. et SCHLEGEL B. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 201-205). — L'auteur donne la préférence au bilisélectan qui peut être administré *per os*.

Sur la tolérance vis-à-vis des stilbènes; PREISSECKER E. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 428-430). — Les stilbènes, même sous forme de leurs esters, ne sont pas toujours bien tolérés. L'association de la choline semble améliorer dans une certaine mesure cette tolérance.

Action de l'ocstromon (Dioxydiéthylstilbène) sur les états hyperthyroïdiens; OBERDISSE K. et LEU W. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 248-250). — Les auteurs signalent l'action favorable de l'ocstromon dans la moitié des cas sur les états hyperthyroïdiens, avec retour du métabolisme à l'état normal.

Sur l'action toxique des fortes doses de cyrène sur le foie et le rein; HUF E. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 915-917). — Les constatations de Lesser et collaborateurs sur la production de graves lésions rénales et hépatiques chez le Rat sous l'action du « Cyrène » (stilbœstrol) semblent exagérées. L'auteur ne les a pas constatées en général, et si de telles lésions existaient, elles étaient tout à fait comparables à celles qui étaient produites par des doses équivalentes de benzoate d'œstradiol.

L'action de l'administration prolongée de Stilbœstrol sur les organes génitaux du Rat; RAREI B. et ENGELHART E. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 862-866). — Les auteurs ont étudié l'action du stilbarol (dihydroxy-4,4' α , β -diéthylstilbène) sur l'organisme, et en particulier sur les parties génitales des Rats femelles castrées ou non castrées. Ils ont constaté une transformation métabolique de la muqueuse utérine dont l'intensité

est proportionnelle à la dose employée. Pas d'évolution maligne.

Toxicologie du dihydroxy-4,4', α , β -diéthylstilbène; KREITMAIR H. et SIECKMANN W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 475-478). — Les modifications des organes parenchymateux sous l'influence de très fortes doses de stilbœstrol sont tout à fait insignifiantes. Seul le foie manifeste une certaine augmentation de son poids, sans présenter cependant de la dégénérescence graisseuse. La rate diminue de volume et on y voit un grand nombre d'érythrocytes en voie de destruction. Les reins restent normaux. Les capillaires de la corticosurrénale se dilatent.

L'action hypotensive observée lors de la destruction de l'adrénaline est une propriété générale du noyau fondamental phénolique; MARQUARDT P. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 554-560).

Sur une action tachyphylaxique de l'isolobinine et de la nicotine sur le système nerveux central; RUPPERT H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 497). — L'isolobinine et la nicotine provoquent chez le Rat des phénomènes d'excitation centrale (apnée spasmodique et convulsions) qui sont suivis de la tachyphylaxie. La dose toxique minima de l'isolobinine (0,3 mg/kg) est bien plus faible que celle de la nicotine (2-2,5 mg/kg). La durée de la tachyphylaxie pour une quantité deux fois plus élevée que la dose convulsivante est de 2-3 h. L'isolobinine et la nicotine produisent une tachyphylaxie réciproque.

Sur l'isolobinine, alcaloïde principal du Lobelia; LENDLE L. et RUPPERT H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 478-496). — L'isolobinine produit chez le Rat, à dose toxique, une apnée spasmodique comme la nicotine; action à laquelle succèdent bientôt des convulsions cloniques. Ces effets disparaissent sous l'action des hypnotiques. L'isolobinine chez le Rat est 8 fois plus toxique que la nicotine, mais par voie gastrique, elle perd de sa toxicité plus que l'alcaloïde du tabac.

L'acide diéthyl-thiobarbiturique. Propriétés chimiques et transformations dans l'organisme; GAD I. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 449-464). — L'acide diéthylthiobarbiturique, F. 176°, dérivé monoxanthyle, F. 206°, s'hydrolyse en solution alcaline, en acide diéthylmalonique en passant par le diéthylmalonothiocarbamide. Le chauffage de sa solution acide ne provoque pas de variation dans la composition. En présence d' H_2O_2 , en milieu alcalin et à froid on obtient de l'acide diéthylbarbiturique et à chaud de l'acide diéthylmalonique. Administré *per os* au Lapin, cet acide est éliminé dans la proportion de 40-70 0/0 sous forme d'un mélange composé de 2/3 d'acide diéthylthiobarbiturique et de 1/3 d'acide diéthylbarbiturique.

Action de quelques dérivés de l'acide thiobarbiturique sur la pression sanguine et sur la respiration pour des degrés divers de la narcose, détermination de la vitesse d'élimination et de l'étendue de la narcose; ENGBAK L., JUUL A. et MOLLER K. O. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 438-448). — L'action sur l'excitabilité réflexe, sur la pression sanguine et sur la respiration des acides éthyl-cyclohexényl, éthylisoamyl et éthyl-n-butyl-thiobarbiturique est essentiellement analogue à celle de l'évipan. Même analogie en ce qui concerne les vitesses d'élimination de ces divers acides barbituriques.

Antagonisme entre le chloralose et le cardiazol; DYBING O. et DYBING F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 435-437). — Le cardiazol en injection sous-cutanée ou intraveineuse exerce une action anéleptique nette chez le Rat en état d'anesthésie légère chloralose.

Nouvelles études pharmacologiques sur l'acuummine. Relations entre l'action anesthésique locale et le renforcement de l'activité de l'adrénaline; RAYMOND-HAMET (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 399-411). — L'acuummine aux doses de 1-8 mg/kg ralentit légèrement le rythme respiratoire du Chien anesthésié. Chez le Chien bivagotomisé l'acuummine, à la dose de 7 mg/kg, renforce l'hypertension ainsi que l'inhibition intestinale provoquée par l'adrénaline. A la dose de 10 mg/kg cette même substance affaiblit l'action hypotensive de faibles doses de dihydroxyphényl-éthanoléthylamine, sans cependant pouvoir la transformer en action hypertensive. L'acuummine est en même temps un anesthésique local comparable à la cocaïne.

Traitement des maladies inflammatoires bactériennes par les sulfocyanures; KESSLER E. A. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 555-557). — Essais de l'emploi antiseptique du SCNNa, à la dose de 0,02 g/kg, dans les infections tuberculeuse, staphylococcique et dans la maladie de Bang.

Nouvelles études cliniques et expérimentales sur l'action cholérétique d'un constituant du curcuma obtenu par voie de synthèse; KALK H. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 502-506). — L'administration per os de 0,5 g de *p-tolylmethylcarbinol-camphorate de diéthanolamine* (synthobiline) produit une augmentation de 300 0/0 de la cholérèse, chez les sujets normaux.

Différence d'action entre la coramine et le cardiazol sur la température du Lapin; HAHN F. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 460-461). — Tandis que le cardiazol abaisse la température du Lapin, la coramine agit en provoquant une hyperthermie. Ces effets sont les plus apparents avec 18 mg/kg de cardiazol et 150 mg/kg de coramine. Tous les deux corps ont la propriété d'amener une hypoglycémie de 30 à 100 0/0, l'action du cardiazol étant plus prompte et plus fugace.

Méthode pour l'étude des substances contre la toux; EICHLER O. et SMATEK A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 621-628). — L'auteur provoque la toux chez le Cobaye au moyen de l'effet excitant d'un brouillard de SO₂. A l'aide de cette méthode il étudie les effets calmants de différentes doses de morphine et de dicodid et il montre qu'il n'y a pas d'antagonisme à cet égard entre le cardiazol et le dicodid.

Essais de l'ester de l'aneurine sur la Sangsue, l'intestin du Rat et la pression sanguine du Chat; RIECHERT W. et HÜBSCHMANN H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 539-545). — L'acétylneurine inhibe l'action de l'acétylcholine sur la Sangsue. Les esters de l'aneurine provoquent chez le Chat de l'hypotension et sur l'intestin de Rat des contractions.

Nouvelles recherches sur l'action de l'acétylneurine et de la benzoylneurine sur la pression sanguine du Chat; RIECHERT W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 546-550). — L'atropine ne supprime pas l'action hypotensive des acétyl et benzoylneurines. La cholinestérase saponifie ces deux esters. Lorsqu'on neutralise

l'action estérasiqne par le gynergène, l'action vasculaire des esters de l'aneurine se trouve supprimée pour les faibles concentrations; pour les doses plus élevées, l'action se trouve seulement affaiblie, mais prolongée.

Sur le mode d'action des terres rares; CELKERS H. A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 477-492). — Les sels des terres rares, après un temps de latence déterminé agissent comme anticoagulants. L'action de ces sels sur les organes isolés ne peut être étudiée qu'en milieu exempt de bicarbonates et de phosphates; ces milieux doivent en outre être tamponnés. Dans ces conditions et à des concentrations élevées, ces métaux agissent comme paralysants. Ils ont en outre une faible action vasodilatatrice.

L'action antithrombotique de l'acétate de néodyme; VINCKE E. et NEVER H. E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 308-315). — L'injection trois fois répétée de 50 mg d'acétate de néodyme par jour et par kg constitue un traitement prophylactique efficace de la thrombose.

Etudes comparatives sur l'activité de la morphine et de ses dérivés; CELKERS H. A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 296-307). — L'eucodal possède une action analgésique plus intense que la morphine, mais cette augmentation du pouvoir analgésique s'accompagne de l'augmentation simultanée de l'effet paralysant sur le centre respiratoire. Le dicodid est un peu moins analgésique, mais plus paralysant sur la respiration que la morphine, tandis que le dilaudid est 10 fois plus analgésique et 4-5 fois plus paralysant que la morphine. La codéine est un alcaloïde bien moins efficace à ce double point de vue.

Sur le complexe formé par l'adrénaline et les sels ferreux; VOGELER G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 281-283). — L'adrénaline donne avec les sels ferreux un complexe d'une couleur bleu indigo intense. Un mélange formé de 1 mol. d'adrénaline et de 23 mol. de Fe ferreux n'exerce plus aucune action adréalinique. 10 γ d'adrénaline sont neutralisés par 70 γ de Fe.

La résorption des sels ferreux et notamment du bicarbonate ferreux; AMANN A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 277-280). — La formation des complexes entre les composés ferreux et les acides organiques empêche la résorption de ce métal.

Sur l'action aiguë du fer ferreux; STRAUB W. et STEFANSSON K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 269-276). — Les auteurs démontrent que l'hypotension obtenue par l'injection lente et continue de sels ferreux chez le Lapin est d'origine vasomotrice et qu'il existe un antagonisme fonctionnel entre les ions ferreux et l'adrénaline.

Le sulfocyanure, l'hyposulfite et la colchicine oxydée, substances vératriniques; BACQ Z. M. (*Arch. intern. Pharmacod.*, 1942, 67, 323-333). — La colchicine pure non vératrinique, ne sensibilise pas le muscle isolé des Amphibiens au K; par contre, la colchicine oxydée, substance typiquement vératrinique, sensibilise le muscle à cet élément. SCNK agit de la même manière. L'hyposulfite de Na. en solution hypertonique, agit comme SCNK, mais plus lentement.

Sur les hémostyptiques. I. Hémostyptine et manétol; RUTTINK J. (*Arch. intern. Pharm.*, 1942, 67, 305-321). — L'hémostyptine

abrège considérablement le temps de coagulation du sang de Lapin *in vitro*. La dose minima active est de 0,005 mg par cm³. La dose minima toxique de ce produit chez le Souris est au-dessous de 1 g par kg et injection intraveineuse. Le manétol prolonge au contraire ce temps de coagulation.

Action comparée de deux produits œstrogènes de constitutions différentes (benzoate d'œstradiol et dipropionate de dihydroxydiéthylstilbène); HUF E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 333-344). — L'action du stilbène sur la croissance de l'utérus des Rats femelles castrées est deux fois plus élevé que celle de l'hormone folliculaire.

Étude pharmacologique de la diméthylamino-4 phényl-1 pipéridine et de produits analogues; STERN P. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 251-264). — La diméthylamino-4 phényl-1 pipéridine sous forme de dichlorhydrate, F. 252°-253° est un produit très soluble dans l'eau et ses solutions supportent sans décomposition la température de l'autoclave de 100°. Le pH d'une solution à 2,5 0/0 de ce dichlorhydrate est de 2,7. Dose toxique 6 mg par voie sous-cutanée chez une Souris blanche de 20 g. Elle est de 150 mg/kg chez le Lapin, en administration intraveineuse. Chez le Chat chloralose, le produit à la dose de 5 mg/kg par voie intraveineuse provoque une légère chute de pression très passagère. Il n'a pas d'action sur la glycémie ni sur la respiration. Action également nulle sur la température, la sécrétion salivaire. Le produit n'a pas non plus d'effet analgésique, ni anesthésique. Par contre, ce corps se caractérise par ses propriétés sédatives et spasmodiques très accentuées qu'il apparentent à l'atropine, et il est utilisé comme tel sous le nom d'Irenal. Un tableau joint à ce travail donne les noms et les formules ainsi que l'activité spasmodique comparée, avec les doses minima toxiques de 20 autres amino-4 phényl-1 pipéridines substituées.

Action des médicaments vasomoteurs sur la circulation des membres; VON ISSERKURTZ B. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 233-250). — Chez le Chien anesthésié au dial-morphine, l'auteur a pu distinguer pour l'adrénaline 4 types différents de réaction vasculaire sur l'artère et la veine fémorales. Le véritol (*m*-hydroxyphényl-isopropylmethylamine) et le pulsoton (*m*-hydroxyphénylisopropylamine) ainsi que la nicotine ont une action assez analogue à celle de l'adrénaline. L'acétylcholine, l'acide adénylique et le nitroglycérol dilatent les capillaires.

Sur la sensibilité individuelle du « Lebistes reticulatus » vis-à-vis de solutions de nicotine à différentes concentrations; SCHUSTER-WOLDAN E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 156-164). — L'auteur a étudié la sensibilité individuelle de ces animaux en tenant compte de la souche, du sexe et du poids de corps.

Action des oxalates et calcium; BROCK N., DRUCKREY H. et HERKEN H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 165-173). — L'ion oxalate inhibe la glycogénolyse de coupes de foie du Rat. Dans une solution de Ringer exemple de Ca, les échanges gazeux respiratoires s'arrêtent complètement. Par contre, si à une sol. de Ringer calcique, on ajoute une quantité d'oxalate équivalant au Ca existant, la respiration reste à son niveau normal. Donc, la fixation du Ca sous forme d'oxalate insoluble n'est pas équivalente à

l'absence de cet élément. L'oxalate de Ca précipité n'agit pas sur la glycogénolyse.

La détoxication de la digitoxine chez le Rat blanc; v. KAULLA K. N. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 179-189). — La dose mortelle du digitoxoside pour le Rat par voie sous-cutanée est de 100 mg/kg, mais cette dose dépend aussi beaucoup des conditions de la résorption du produit. Si l'on augmente la surface de résorption en injectant le toxique à plusieurs endroits du corps, la dose mortelle peut diminuer jusqu'à 18 mg/kg. La dose mortelle pour la voie intraveineuse est de 3 mg/kg. La dose mortelle pour l'injection lente et continue est de 11,5 mg/kg pour une durée d'injection de 20 minutes. Si la durée d'injection augmente à 70 minutes, la dose mortelle minima devient 15,45 mg/kg, ce qui montre que le toxique subit déjà un commencement de détoxication.

A propos de l'origine de la cumulation toxique de la digitale; LENDLE L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 493-505). L'auteur admet, d'après les résultats de ses expériences, que l'action toxique de la digitale sur le cœur est due non pas à un état d'insuffisance des vaisseaux coronaires, mais à l'atteinte directe du myocarde.

La relation entre le temps et la quantité dans l'étalonnage des drogues digitaliques sur le Cobaye; STRAUB W., FRIENDEL E. et BODE J. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 427-434). — La totalité des glucosides digitaliques se comporte, au point de vue du rapport entre le temps et la quantité, tout différemment, des glucosides du groupe purpurea.

Contribution à l'étude de l'action des glucosides cardioactifs; STERN P. et BALGER R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 421-426). — Chez le Pigeon bérubérique la sensibilité vis-à-vis de la digitale se trouve diminuée à cause du manque d'acétylcholine. Cette diminution de la sensibilité est donc due d'une part à la faible production de l'acétylcholine, et, d'autre part, à l'augmentation de la perméabilité de la membrane du muscle cardiaque par suite de l'inhibition de l'action cholinestérasique. Au cours du choc anaphylactique la sensibilité à la digitale se trouve par contre augmentée.

Action de l'alcool sur le titrage biologique des glucosides digitaliques (essais avec la gitoxigénine et la gitoxine); NEUMANN W. et WALTHER R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 412-420). — Dans le cas de glucosides digitaliques peu solubles le solvant employé nuit souvent à la détermination exacte du titre dans les dosages biologiques. Les auteurs indiquent un mode de travail qui, effectué sur l'exemple de la gitoxine, permet de réaliser un étalonnage acceptable avec de faibles quantités d'alcool.

Action de la digitoxine par la voie digestive et contribution à sa cumulation; SVEC F. et HASIK A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 387-398). — Le digitoxoside agit par la voie digestive exactement comme par la voie intraveineuse. Le coefficient d'action voie digestive-voie intraveineuse est donc égal à l'unité.

Études sur les modifications de la viscosité des protides musculaires sous l'influence des glucosides digitaliques; HOLZHAUSEN H. G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 260-264). — L'auteur n'a pu observer aucune modification de la viscosité des protides musculaires du cœur

et du squelette sous l'influence de la *k*-strophantose; d'après ces résultats, on conclut que l'hypothèse sur les modifications de l'état de gonflement du plasma musculaire et des membranes cellulaires sous l'action des glucosides digitaliques n'est pas vérifiée.

Sur la fixation des glucosides digitaliques sur la fraction protidique des muscles du cœur et du squelette; DYBING O. et HOLZHAUSEN H. G. (*Arch. intern. Pharm.*, 1940, 194, 248-259). — Tous les protides connus des muscles du cœur et du squelette fixent des quantités considérables de glucosides digitaliques. Le myogène du muscle cardiaque fixe deux fois plus de glucoside que les protides squelettiques et environ quatre fois plus que la globuline X et la myosine du muscle cardiaque. La fixation sur le muscle du cœur est plus facilement réversible que celle sur le muscle squelettique.

Sur la fixation des glucosides digitaliques et des digitaloïdes aux protides du sérum sanguin; HAARMANN W., HAGEMIER A. et LENDLE L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 205-216). — Les auteurs déterminent les modes de fixation des glucosides digitaliques aux protides du sérum au moyen de la dialyse et des dosages photométriques. La fixation n'a lieu que sur les albumines. Les pseudoglobulines et les euglobulines ne participent pratiquement pas à ce processus. L'hémoglobine même reste en dehors de ces combinaisons. Le sérum fixe le digitoxoside un peu plus que ne l'indique sa teneur en albumines. 1 g d'albumine peut fixer jusqu'à 9 mg de digitoxoside.

Sur l'importance de la solubilité dans l'eau des génines et des glucosides des groupes digitoxine et *k*-strophanthine au point de vue de leur pouvoir de fixation; KORFMACHER K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 217-228). — *In vitro*, la solubilité dans l'eau des divers glucosides digitaliques et de leurs génines ne joue aucun rôle dans la fixation de ces produits sur des surfaces adsorbantes. Le noir animal fixe les génines peu actives plus fortement que les autres. Tandis que l'adsorption des glucosides strophanthiques demande une heure d'agitation, celle des glucosides digitaliques est déjà totale au bout de quelques minutes d'agitation.

Les conditions de fixation des glucosides digitaliques sur les protides du sérum; HAARMANN W., KORFMACHER K. et LENDLE L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 229-247). — Le pouvoir de fixation du digitoxoside aux protides sanguins n'est pas affecté par des variations limitées du pH ou par l'augmentation du Ca. Le sérum dialysé conserve intact son pouvoir de fixation qui n'est pas modifié par l'addition du produit de dialyse du sérum. Cette fixation est réversible pour le strophantose, partiellement réversible pour la gitoxigénine et irréversible pour le digitoxoside.

Études comparatives de l'action de la coramine, de la caféine et de la pervitine sur l'état physique et psychique de l'homme fatigué ou non; PELLMONT B. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 274-291). — La coramine à la dose de 0,8 g *per os*, la caféine à celle de 0,2 g, la pervitine à 6 mg, suppriment la fatigue chez l'homme, dont elles augmentent la capacité de travail.

Action des thyroïdes et des sympatholytiques sur les effets métaboliques de l'adrénaline; v. ISSEKUTZ B. et v. HARANGOZO-OROSZY M. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 292-305). — L'adminis-

tration intrapéritonéale ou sous-cutanée d'adrénaline chez le Rat produit une diminution de la consommation d'O₂, pendant 10-20 minutes, puis une augmentation prolongée d'environ 30-50 0/0. Chez l'animal traité au préalable par la thyroxine la première phase de l'action faisant défaut, c'est la seconde phase qui apparaît avec plus d'intensité. Par contre, l'effet de l'adrénaline est bien plus faible chez l'animal thyroïdoprive. Les sympatholytiques (883 F et ergotamine) suppriment également la phase initiale sur le métabolisme, à cause sans doute de l'absence de l'effet vasoconstricteur de l'adrénaline.

Sensibilisation par la vératrine, l'aconitine et le sulfocyanure de sodium de l'action inhibitrice du potassium sur le cœur isolé; DEROUAUX G. (*Arch. intern. Pharmacod.*, 1942, 67, 257-266). — La vératrine, l'aconitine et SCNNa sensibilisent le cœur isolé à l'action inhibitrice des ions K. L'emploi de l'aconitine permet, en outre, de mettre en évidence un effet excitant des faibles doses de K.

Contribution à l'étude des hypnotiques à action paralysante sur les centres thalamiques. IV. A propos de l'action du sulfate de magnésium sur la sécrétion externe du pancréas; LA BARRE J. et VESSELOVSKY O. (*Arch. intern. Pharmacod.*, 1942, 67, 267-275). — SO₄Mg entraîne, à la dose de 150-200 mg une modulation marquée de l'excrétion pancréatique maintenue en activité par l'administration intraveineuse continue d'une solution diluée de secrétine. Le pouvoir fermentaire du suc recueilli accuse une diminution de la teneur en lipase. L'action inhibitrice de Mg ne se manifeste plus après section médullaire haute chez les Chiens vagotomisés. — V. Effets du barbital sodique sur la glycorégulation; (*Ibid.*, p. 334-342). — Tant les Chiens normaux que les animaux chloralosés accusent après l'injection intraveineuse de barbital sodique à la dose de 150-250 mg par kg une élévation soit fugace, soit persistante de la glycémie. Cet hypnotique entraîne également une diminution notable de la sécrétion de l'insuline.

Pharmacologie de la trypsine; ROCHA E SILVA M. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 335-350, 351-362). — La trypsine augmente le tonus des muscles lisses (intestins grêles de Cobaye, Chat, Chien, Rat, Lapin, utérus de Cobaye, de Lapine, de Rat femelle, etc.), à l'exception de l'intestin grêle de la Souris qui n'est pas influencé par cette substance. La répétition de doses égales amène l'épuisement progressif de l'effet, avec augmentation continue du temps de latence. L'atropinisation préalable de ces muscles lisses ne change pas la nature de l'action de la trypsine. La trypsine cristallisée provoque la chute de la pression sanguine (Chat, Chien, Lapin). L'injection chez le Chat de 0,5-1 mg/kg de trypsine (1,5-2,5 mg chez le Lapin) provoque le collapsus circulatoire, suivi de la paralysie du centre respiratoire et la mort.

[Action des oxydants (permanganate de potassium, peroxyde de benzoyle, quinone), de la vératrine et du gui sur la dynamique du cœur de grenouille; RICHTER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 362-368). — L'action des substances citées ci-dessus sur la dynamique du cœur de la Grenouille est identique. Sur le cœur intact, elles provoquent une forte augmentation du tonus et renforcent les contractions. On remarque dans ces effets une analogie avec ceux du strophantose.

Les substances du café qui provoquent la nausée et le rôle de ces substances dans l'intolérance vis-à-vis de cette boisson; BEHRENS B. et MALORNY G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 369-388). — Le café contient des principes vomitifs qu'un traitement au moyen de la vapeur d'eau sous pression détruit totalement. Au cours d'un essai d'extraction en milieu acide, les auteurs ont constaté que ce principe passe dans l'éther, tandis qu'en milieu alcalin, on n'observe aucun passage dans le solvant.

Nicotine et diététique des fumeurs de tabac; STRAUB W. et AMANN A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 429-439). — Pour l'injection intraveineuse continue de nicotine, la dose mortelle de celle-ci est inversement proportionnelle avec la vitesse d'injection. Il n'est pas probable que l'hypertension nicotinique soit due à une décharge d'adrénaline.

Action des agents pharmacologiques sur le réflexe cutané galvanique; ESSEN K. W. et ROGGE K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 527-533). — Chez la Grenouille l'action de la strychnine sur le réflexe cutané galvanique est d'origine centrale, tandis que celle du sympathol est d'origine périphérique.

L'action de doses uniques de caféine sur l'élimination urinaire des sels minéraux et sur la quantité de l'urine éliminée; VOLLMER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 551-572). — L'injection d'une dose unique de caféine amène des modifications dans l'élimination de Cl, Na, K par l'urine ainsi que dans la quantité d'urine éliminée; ces modifications persistent pendant 7 jours. Les modifications sont variables d'ailleurs suivant la saison: en hiver, on constate l'augmentation des éliminations, tandis qu'en été, l'élimination de Cl reste pratiquement la même, celle de Na diminue et celles d'urine et de K augmentent.

Expériences sur les Rats accoutumés à la caféine au point de vue de l'élimination urinaire des sels minéraux et de la quantité de l'urine éliminée sous l'influence de la caféine; VOLLMER H. et RICHTER G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 573-588). — Le premier jour qui suit la cessation du traitement caféiné, on constate la diminution de Na et de K urinaires. Le jour suivant, Cl, Na, K et la quantité totale de l'urine augmentent. L'injection pratiquée 4-5 jours après la fin d'un traitement prolongé par la caféine provoque des effets différents de ceux que l'on observe chez le Rat non habitué à cette base. Les quantités de l'urine et de Cl urinaires diminuent pendant 24-38 heures. Ces effets anormaux persistent encore 8-10 jours après la fin du traitement caféiné.

L'importance des vaisseaux sanguins et du cœur dans la régulation de la pression sanguine. III. Éphédrine. Action sur les vaisseaux sanguins, le cœur et la pression sanguine; GÖTSEV T. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 596-612). — L'injection intraveineuse ou intraartérielle d'éphédrine provoque une hypertension qui commence progressivement, atteint son maximum au bout de 1-2 minutes et reste à ce niveau pendant 20-60 minutes. Le retour de l'hypertension à sa valeur normale se fait aussi progressivement. Chez les animaux traités au préalable par l'adrénaline, le sympathol, l'histamine ou l'acétylcholine, l'éphédrine provoque soit une hypotension définitive, soit une telle action légère et

passagère, suivie aussitôt d'une faible augmentation de la pression. L'action de l'éphédrine sur les vaisseaux de l'intestin grêle et des reins ou des extrémités dépend du lieu de l'injection. Si la voie choisie est les veines, les vaisseaux des organes en question se dilatent.

Sur la tolérance de l'organisme vis-à-vis de l'administration intraveineuse de fortes doses de citrate de sodium; KRAUTWALD A. et DOROW H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 691-700). — L'Homme peut supporter jusqu'à 100 cm³ d'une solution à 3,8 0/0 de citrate de Na. La solution à 10 0/0, à une dose supérieure à 5 g, provoque de la tétanie. La réserve alcaline n'est pas influencée par des fortes doses de ce sel.

Action de la quercitrine sur la lacti-cémie au repos chez le Chien. Antagonisme entre la quercitrine et le dinitrophénol α ; v. JENEY A., VALYI-NAGY T., VACZI L. et MIHALIK S. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 718-724). — La quercitrine diminue la lacti-cémie chez le Chien au repos comme chez l'animal intoxiqué par l' α -dinitrophénol.

Sur la relation entre le temps et la quantité dans l'établissement de la strophanthine et de la digitoxine chez le Chat; HILDEBRANDT F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 568-576). — Pour le strophanthoside l'auteur a trouvé une vitesse optima d'infusion de 0,03 mg par kg et par heure.

Essais de diurèse chez la Souris. VIII; BONSMANN M. R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 376-386). — Influence des drogues suivantes: Solidago, Laurier-Rose, Asperge, Dent de Lion, Crataegus, Apocynum, Clk, saponine, etc., sur la diurèse chez la Souris.

Action des sels de sodium des acides acétiques halogénés sur l'intensité des contractions et sur la tétanisation du muscle sartorius de la Grenouille; WEIGMANN R. et EDAM K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 536-553). — L'action tétanisante est la plus intense avec les acides monobromo, dibromo et monoiodoacétiques. L'acide trichloracétique ne tétanise pas et l'acide tribromacétique ne produit qu'un effet bien passager. On n'arrive pas à établir une relation nette entre le degré d'action, la nature et le nombre des halogènes, le poids moléculaire et la constante de dissociation des acides envisagés.

Action de l'arsenic sur la croissance des os; v. TANGL H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 561-567). — Les animaux traités par As (Pores) ont une croissance plus rapide par rapport aux témoins parce que leur appétit est plus grand et qu'ils utilisent mieux l'aliment ingéré. L'action de As sur l'animal dépend d'ailleurs de la nature de l'aliment ingéré. Si ce dernier est très riche en protides, les os en croissance chez les animaux arseniés deviennent beaucoup plus forts.

Sur quelques nouveaux composés d'addition d'alcaloïde et d'imide; WACHSMUTH H. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 383-397). — Comme les sels métalliques et les acides organiques, la saccharine et certains barbituriques réagissent en solution éthérée sur les alcaloïdes en donnant des précipités souvent cristallins caractéristiques. Le saccharinate de brucine, par sa faible solubilité, peut servir au dosage de la saccharine en solution. Les iodures de Hg, Cd, Zn et Sb

réagissent également dans l'éther sur la saccharine en présence de IK. On a analysé plusieurs de ces précipités formés.

Action hyperglycémiant de la théophylline chez le Lapin. Contribution à l'étude de son mécanisme; HAZARD R. et JEQUIER R. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 425-434). — Étude de l'action chez le Lapin d'injections intraveineuses de solution de théophylline à 1 pour 250 dans l'eau distillée à 8 0/00 de ClNa. La théophylline provoque toujours de l'hyperglycémie se manifestant très vite et atteignant son maximum au bout d'un temps variable allant de vingt-cinq minutes à plus de cinq heures. Il n'y a aucun rapport entre l'hyperglycémie obtenue et la dose injectée. Par injection de spartéine, on a cherché à différencier entre les effets centraux et les effets périphériques produits par la théophylline. Il semble que cette substance exerce, comme la caféine, une action hyperglycémiant par un mécanisme central.

Remarques sur la fixation des composés arsenicaux sur les protéides; DREVON B. et FOURNEAU (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 473-479). — Par addition à un volume connu de sérum d'une certaine quantité d'acide trichloroacétique à 20 0/0, on provoque la formation d'un fin précipité de protéides possédant la propriété d'adsorber certaines molécules arsenicales et, principalement, de n'adsorber parmi les molécules arsenicales organiques que les composés de As trivalent. Cette constatation conduit à des hypothèses sur le mécanisme d'action possible des composés arsenicaux sur la peau et sur les muqueuses.

De l'existence éventuelle d'un rapport entre les propriétés physiologiques et certains caractères physiques des arsenicaux trivalents; ANTOINE G. et REGNIER M. T. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 201-213). — Étude des relations pouvant exister entre les courbes de dissociation électrolytique de Sanyal S. N. (*Calcutta med. J.*, 1939, 35, 10-17) et la toxicité des dérivés arsenicaux trivalents, ainsi que la variation de densité optique avec cette toxicité. Si les courbes de dissociation électrolytique sont propres à un échantillon donné, elles ne permettent pas, non plus que les densités optiques, de connaître la valeur toxique des préparations arsenicales organiques, et ne peuvent être substituées à l'essai biologique de ces substances.

Recherches biologiques sur la teinture d'ipéca; ASTRUC A., GIROUX J. et BARRAU S. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 185-201). — L'action de la teinture d'ipéca sur les mouvements pendulaires de l'intestin isolé du Lapin n'est pas exactement identique à l'action d'une teneur correspondante en émétine et en céphéline; elle est plus élevée, mais pour un pourcentage d'alcaloïdes totaux invariable on observe la même action quelle que soit la température de préparation de la teinture. La conservation de la préparation à 35° et 50° C. ne change pas son activité physiologique, et l'addition d'alcool à 70° n'a qu'une action négligeable.

Traitement de l'ulcère gastrique par la progestérone et les autres dérivés choléstéroliques; KORBSCHE R. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 417-418).

Action des phosphates de calcium sur l'intestin isolé; HAZARD R. et VAILLE C. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 59-64). — Étude de l'action inhibitrice des phosphates de calcium sur une anse intestinale de Rat baignant dans une solution de tyrode. Les

trois phosphates de calcium utilisés en thérapeutique : mono-, bi- et tri-calcique, exercent sur l'intestin isolé une action inhibitrice surtout marquée pour le monocalcique. Ce sel possède une plus forte activité du fait qu'il agit à la fois par sa teneur en calcium soluble et par l'acidité de sa solution. Le phosphate bicalcique agit par la faible quantité de Ca libéré et par un effet propre de poudre inerte.

Répartition érythroplasmatique de la quinacrine; LATASTE C., FARINAUD E. et NGUYEN-VAN-LIEN (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 5-13). — Étude de la répartition, chez l'Homme, de la quinacrine dans le sang après traitement par cette substance. La quinacrine n'apparaît dans le sang qu'après un intervalle de 2 à 3 jours, et disparaît à la même vitesse qu'elle met à s'y accumuler. Il semble que la richesse en quinacrine des globules rouges et du plasma soit proportionnelle à leur teneur respective en substances protidiques.

Formation de la méthémoglobine par les sulfonés; SCHREUS H. Th. et GAHLEN W. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1040). — Les auteurs signalent la formation de méthémoglobine accompagnée de cyanose par l'emploi de deux dérivés sulfonés, dont l'un avec un reste d'acide carbamique en chaîne latérale et l'autre avec une fonction d'ester carbamique.

La tolérance vis-à-vis du salvarsan et la vitamine C; WELCKER A. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1281-1286). — L'acide ascorbique augmente la tolérance du sujet vis-à-vis du salvarsan.

L'intoxication aiguë et chronique par la pervitine; DITTMAR F. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 266-268). — L'auteur signale un cas d'intoxication aiguë par la pervitine, caractérisée par une insuffisance circulatoire intense et des phénomènes nerveux d'origine centrale, dus à l'anoxémie cérébrale.

Actions combinées de l'amide nicotinique et du cortigène sur la porphyrinurie dans l'intoxication saturnine; BENKO A. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 271-272). — Le traitement combiné de l'intoxication saturnine par l'amide nicotinique et par l'hormone corticosurrénale prévient la porphyrinurie.

Un facteur de transformation du titre cobaye en titre grenouille cherché dans le dosage des digitaliques; STRAUB W., KANDA Z. et ZINNITZ F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 1-15). — Au moyen d'une variante de la méthode d'injection intraveineuse continue de Knaff-Lenz chez le Cobaye, les auteurs déterminent pour les drogues digitaliques des facteurs de transformation du titre Cobaye en titre Grenouille. Les difficultés des dosages faits chez cet animal et dues aux changements saisonniers sont ainsi éliminées.

Sur la sulfhémoglobine; JUNG F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 16-30). — L'auteur, après avoir passé en revue les conditions de l'apparition d'une sulfhémoglobémie, décrit la formation de verdohémochromogènes à partir de Hb sous l'action de poisons méthémoglobinisants. A ce propos il établit un parallèle entre l'action des

cyanures, des sulfo-cyanures, des azides et des sulfures.

Études sur la toxicologie du dihydroxy-4,4' α , β -diéthylstilbène; ARNOLD O. et HAMPERL H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 121-128). — Les effets des doses fortes de diéthylstilbœstrol sont analogues chez le Chien à ceux de l'œstradiol. Toutefois les modifications de l'image sanguine sont moins accusées avec le premier qu'avec le second.

Délire à la suite d'absorption d'une forte dose d'émulsion d'atropine; SCHUMANN M. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 430-431).

Études sur la neutralisation de la toxicité du plomb; HESSE E. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 104-106). — L'administration simultanée aux lapins d'extrait hépatique et d'hydroxyquinoléine-sulfonate de Na diminue de 1/7 la toxicité du carbonate de Pb.

La toxicologie du vert de Schweinfurt; BONSMANN M. R. et WÜHRER J. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 304-305). — Doses mortelles du vert de Schweinfurt : 0,03 g/kg pour le Cobaye, 0,3 k/kg pour le Rat, 0,01 g/kg pour la Grenouille par voies digestives.

Sur la toxicité de l'alcool isopropylique; PAGET M., VALDIGUÉ P. et MESTRE A. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1942, 49, 17-22). — Toxicité plus grande que celle de l'alcool éthylique.

Intoxications par suite de la résorption cutanée de l'acide cyanhydrique; MÜLLER-HESS B. (*Munch. med. Woch.*, 1942, 89, 492-495). — A un enfant de 14 mois, on a appliqué par erreur sur une grande surface cutanée (pydermie étendue du cuir cheveu) 50 g d'une solution à 100/0 de CNK. Le petit malade, gravement intoxiqué, a pu être sauvé, tandis qu'un ouvrier, qui a reçu une pulvérisation d'une solution chaude à 80 0/0 de durferit (CNNa) sur la peau des épaules et de la tête, est mort à la suite de l'absorption du toxique par la surface cutanée.

Études sur la formation de la méthémoglobine. XXII. Intoxication des Cobayes au moyen de m-dinitrobenzène; KUNZ G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, 199, 508-520). — Le principal symptôme de l'intoxication aiguë du Cobaye par le m-dinitrobenzène (dose 100 mg/kg) est l'apparition passagère de la Méthé, qui est suivie bientôt d'une anémie franche. L'action chronique du m-dinitrobenzène provoque également de l'anémie, mais les corpuscules de Heinz ne sont observés ni dans le premier cas, ni dans le second.

Oxydation du cycle benzénique dans l'organisme animal; BERNHARD K. et GRESSLY E. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 83-87). — Après injection intrapéritonéale à 17 lapins de benzène contenant 10,7 at. 0/0 de D, on a isolé une seule fois de l'urine de l'acide muconique à 7.31 at. 0/0 de D. L'acide muconique administré par voie parentérale ou buccale ne se retrouve pas dans l'urine. (Allemand.)

Contribution à l'étude toxicologique du nickel; CAUJOLLE F. et CANAL G. (*J.*

Pharm. Chim., 1939, 29, 391-409). — Étude de l'élimination et de la localisation du Ni injecté par voie intraveineuse chez le Chien. L'élimination de Ni par voie urinaire est très active, alors que l'élimination par voie biliaire est toujours minime; la fixation de Ni par la matière cérébrale est très minime, tandis que le cœur fixe toujours des quantités appréciables de ce métal; les organes qui retiennent le plus de Ni sont les reins et le foie.

Toxicités comparées du cobalt et du nickel; CAUJOLLE F. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 410-413). — Étude comparée de la toxicité de Co et de Ni d'après les résultats expérimentaux réunis par l'auteur et ses collaborateurs au cours de travaux entrepris précédemment. Il en résulte que Ni est légèrement plus toxique que Co.

Contribution à la toxicologie expérimentale des permanganates de sodium et de potassium; CHERAMY P. et LEMOS A. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 249-252). — Étude de la répartition de Mn chez les Lapins ayant subi des injections permanganiques intra-stomacales. Cette répartition est voisine de celle trouvée pour les différents composés de Mn (Lemos A., *ibid.*, 1939, 30, 206-213). Cependant, MnO₂K même injecté à doses plus faibles que MnO₂Na, provoque une imprégnation plus marquée des tissus. La moelle osseuse, la rate, les surrénales, la vésicule biliaire présentent dans les deux cas des teneurs élevées en Mn. Néanmoins, la toxicité des fortes doses de permanganates paraît due à l'action caustique du produit, qui est susceptible de provoquer des lésions mortelles.

Recherches toxicologiques expérimentales sur le manganèse; LEMOS A. C. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 206-213). — Étude expérimentale, chez le Lapin, de la répartition de Mn après administration de divers composés. La toxicité des sels solubles de Mn injectés ou absorbés à hautes doses est montrée, mais MnO₂, ingéré ou inhalé ne paraît pas avoir d'effet toxique immédiat. Un traitement prolongé amène une imprégnation des tissus et surtout du cerveau, et les petits organes absorbent de fortes teneurs de Mn, principalement les surrénales, la moelle osseuse, les testicules, la rate, ce qui peut, avec la localisation dans les centres nerveux, expliquer les accidents constatés chez les ouvriers exposés à absorber des quantités importantes de produits manganiques.

Sur la toxicité des glycols; LAUNOY L. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 99-116). — Suivant que les glycols sont introduits par voie gastrique, par voie sous-cutanée ou par voie rectale, leur toxicité varie plus ou moins. Par voie gastrique, le diéthylène-glycol est le plus toxique, alors que le propylène-glycol est le moins toxique. Par voie sous-cutanée, le propylène-glycol prend la seconde place, et c'est l'éthylène-glycol qui est le moins toxique. La toxicité du glycérol est nettement inférieure à celle des trois glycols étudiés par voie gastrique, alors que par voie sous-cutanée sa toxicité se rapproche de celle du propylène-glycol. Ces quatre substances sont nettement irritantes pour les muqueuses rectale et intestinale lorsqu'on les introduit par voie rectale.

CHIMIE ALIMENTAIRE — CHIMIE AGRONOMIQUE — CHIMIE PHARMACEUTIQUE

La ration quotidienne des populations de l'Allemagne en vitamine A; DRIGALSKI W. V. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 294-296). —

La quantité moyenne de vitamine A ingérée tous les jours par la population de l'Allemagne est de 2-3 mg pour les citadins, 3-5 mg pour

la population de la campagne et pour l'armée. Ces quantités sont suffisantes pour éviter une avitaminose A. La quantité absorbée par

les habitants des villes semble un peu faible mais l'auteur pense qu'il doit s'y produire une adaptation.

Étude de la valeur nutritive du protéide de la levure; BICKEL A. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 355-377). — En tant que matière plastique, les protides de la levure ont la même valeur que les protides végétaux, mais moins que la viande, l'œuf ou le lait. En tant que matière calorigène, les protides sanguins occupent un rang secondaire.

La saturation physiologique en sucre de la population allemande par l'alimentation est-elle atteinte? SCHRÖDER H. (*Münch. med. Woch.*, 1942, 89, 584-587). — D'après le rapport vitamine B/calories des matières non grasses et de l'indice de Williams calculé à l'aide de ce rapport on peut conclure que la saturation physiologique des populations de l'Allemagne en sucre se trouve atteinte dans la forme actuelle de l'alimentation.

Absorption de l'aneurine par la levure des boulangeries; SPERBER E. et RENVALL S. (*Bioch. Z.*, 1941, 310, 160-169). — La levure des boulangeries d'origine suédoise « Rotebro » absorbe l'aneurine en présence d'air avec une très grande rapidité. L'addition de glucose ou d'alcool au milieu de culture accélère davantage cette absorption. En l'absence d'air, l'absorption devient nulle ou très faible. Le glucose peut alors stimuler cette absorption, mais l'alcool reste inefficace. L'aneurine ainsi absorbée est utilisée dans la formation de la cocarboxylase.

La chimie du rancissement des graisses. XIV. Le fer comme constituant actif du complexe antioxygène de la farine d'avoine; TAUFEL K. et MULLER R. (*Bioch. Z.*, 1941, 310, 152-159). — La farine d'avoine et les extraits de cette farine sont les meilleurs antioxygènes dans la conservation des graisses. L'agent principal de cet effet antioxygène est la catalase ou un produit analogue à celle-ci et dont le support est constitué par le fer. En effet la teneur en Fe de la farine d'avoine varie entre 0,02 et 0,12 0/0.

Obtention et conservation d'aliments riches en vitamines; SCHEUNERT A. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 119-123). — Revue des travaux relatifs aux moyens d'obtention de produits végétaux riches en vitamines: sélection, engrais, degré de maturité, et à leur utilisation rationnelle en vue de détruire aussi peu que possible les vitamines présentes.

Comportement de la vitamine B₁ lors de la cuisson et de la mise en conserves de légumes; LUNDE G., KRINGSTAD H. et OLSEN A. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 123-124).

Essai polarimétrique des vins; CANALS E. et COLLET H. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 385-390). — Recherche de la nature des substances actives sur la lumière polarisée présentes dans le vin défectueux. Les matières réductrices du vin défectueux qui agissent sur la lumière polarisée sont surtout constituées

par du sucre interverti et non par le lévulose seul. A l'action de ce sucre vient s'ajouter celle de l'ion tartrique resté en solution.

Le potentiel oxydo-réducteur de quelques vins; CANALS E. et BAYLET H. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 503-510). — Étude de l'influence des substances oxydantes et réductrices sur le potentiel d'oxydo-réduction d'un certain nombre de vins. Il n'existe aucune relation simple entre les teneurs des constituants principaux des vins et les potentiels trouvés. Cependant, si l'on détermine la différence entre le potentiel red-ox initial et le potentiel red-ox après 5 minutes d'action de l'oxygène, on note que les meilleurs vins au goût sont ceux pour lesquels cette différence est la plus élevée.

De l'influence des facteurs climatiques sur la constante moléculaire simplifiée et corrigée du lait et sur les variations quantitatives et qualitatives de ses éléments principaux (Étude appliquée au lait de vache des plus hautes vallées alpines); MATHIEU G. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 162-170). — Le lait alpin est moins riche en P que les autres laits français, mais il est nettement plus riche en Ca, en lactose et en chlorures. De ce fait, sa constante moléculaire simplifiée et corrigée est plus élevée. Malgré cela, et en restant exclusivement dans le cadre montagnard, cette constante apparaît comme le plus sûr des tests pour le contrôle du lait.

Neutralisation des huiles ou des graisses animales et végétales au moyen de carbodiimide; SCHMIDT E., HAHN W., DUTTENHÖFFER H. et MAERKL J. (*Ber. deutsch. chem. Gesells.*, 1939, 72, 945-949). — Les corps suivants sont étudiés: huiles brutes de hareng, sardine, de coton, de coco, de noix, de lin, de pavot, de palme, de ricin, de rave, de soja, de térébenthine; suif de bœuf; graisse animale; huile de sardine séchée. Chacun de ces corps a été traité par une masse équimoléculaire soit d'alcali, soit de carbodiimide et on évalue ensuite la masse de carbodiimide qui a été nécessaire pour neutraliser totalement les huiles ou corps gras.

Sur les avantages de l'emploi comme excipient pour les pommades de la graisse de porc synthétique; SCHMID R. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 889-893). — La graisse synthétique préparée par I. G. se compose de glycérides d'acides gras saturés, à chaîne normale (parfois ramifiée), et ayant même poids moléculaire que les acides gras de la graisse de porc. La consistance est la même que celle de l'*adeps suillus*; la couleur est presque blanche, sans odeur, et sans saveur. F. 36°-40°. Elle est mieux résorbée que la graisse naturelle de porc.

Essai rapide de l'eau de fleurs d'orange; DANET R. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 1, 434-436). — L'eau de fleurs d'orange contient une proportion relativement constante d'antranilate de méthyle: 0,020 à 0,024 g/litre. Pour déceler les fraudes possibles, on propose une méthode de contrôle reposant sur la formation classique d'un diazoïque. A 5 cm³ du liquide, ajouter 0,25 cm³ d'une

solution fraîche de NO₂Na au 1/100 et 0,25 cm³ de CH₃CO₂H. Attendre cinq minutes, ajouter 0,5 cm³ de NH₄OH saturée de β naphтол et dissoudre le précipité dans 4 cm³ d'acétone. Comparer la coloration obtenue à une solution étalon d'antranilate de méthyle ou de néroli traitées de la même manière, ou plus simplement à une solution colorée contenant: 0,65 cm³ d'une solution de Cr₂O₃K₂ à 1/100, 2,20 cm³ d'une solution de (NO₂)₂Co au 1/10 dans 100 cm³ d'eau.

Emulsions injectables; PICON M. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 49-55). — Étude de la réalisation des émulsions injectables à l'aide de produits tensioactifs et de leurs applications à la thérapeutique humaine.

Sur l'huile de foie de morue et l'émulsion d'huile de foie de morue; FUNCK E. et FINK F. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 249-251). — Contribution à la prochaine édition de la Pharmacopée allemande, l'édition actuelle (6^e) ne mentionnant aucune réaction des vitamines ou de 1^o contenus dans l'huile de foie de morue: 1^o par la mise en stock dans de bonnes conditions, l'huile de foie de morue perd peu à peu sa teneur en 1^o et en vitamines; 2^o bien préparée, l'émulsion d'huile de foie de morue ne perd rien de son activité.

Sur l'ergot de seigle; FUNCK E. et FINK F. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 268-272). — 1^o Les substances actives de l'ergot de seigle ont une structure aminée: ergotamine, histamine et tyramine; 2^o La coloration obtenue par action sur l'ergotamine de SO₂H₂, CH₃COOH et Cl₂Fe n'est pas spécifique.

Contribution à l'étude du gonflement du catgut; RUDERMAN M. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 16-34). — Étude méthodique du gonflement du catgut dans l'eau distillée, dans l'alcool, les solvants organiques et les matières tannantes, dans les sels acides et bases et enfin dans le sang, le sérum du sang et le corps animal vivant. De grosses différences entre les gonflements des divers catguts sont dues aux différences de qualité des boyaux. Les matières tannantes réduisent le pourcentage de gonflement. Dans le corps d'un animal, le gonflement est dû surtout à l'action du sérum de l'organisme.

Contribution à l'étude d'une drogue nord-africaine Ephedra alata, var. alenda; PERONNET M. et CHATIN J. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 19-28). — Étude botanique, chimique et pharmacodynamique des différentes parties de l'*ephedra alata* Dec. var. *alenda* Staph, récolté dans le Sud-Oranais en janvier. Après extraction par l'éther éthylique, on a identifié le produit isolé et dosé chimiquement l'éphédrine contenue. La racine est beaucoup moins riche en éphédrine que la tige. La mesure de l'activité physiologique de l'extrait d'*ephedra alata* donne des différences qui, quoique assez faibles avec les résultats de dosages chimiques, montrent qu'une petite proportion de pseudoéphédrine beaucoup moins active voisine avec l'éphédrine l.

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

Sur la préparation de réactifs de très grande pureté pour des recherches de microchimie par « diffusion isotherme »; ABRAHAMCZIK E. (*Die Chemie*, 1942, 55, 233-234). — La diffusion isotherme d'un gaz ou d'une vapeur consiste dans la circulation dans un espace clos de ce composé depuis l'endroit où il se dégage à celui où il est absorbé. Elle peut constituer un mode pratique de purification de certains produits ainsi de l'ammoniaque technique mise dans un dessiccateur en présence d'eau pure fournira par diffusion isotherme une solution d'ammoniaque pure. L'auteur donne de nombreux exemples d'applications permettant d'obtenir les réactifs particulièrement purs qu'exige la microchimie.

Identification de très faibles quantités de liquides; FISCHER A., (*Die Chemie*, 1942, 55, 244-245). — Identification par microdétermination du point d'ébullition, de l'indice de réfraction ou de la température critique.

Dosage de très petites quantités de métaux, oxydes, etc. ferromagnétiques, au moyen de mesures magnétiques; KNAPPWOST A. (Exposé à la 46^e réunion de « Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V. », 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 890-894). — On emploie la méthode connue dans laquelle la substance est placée dans des tubes verticaux suspendus, dont la plus grande partie est en dehors de la région du champ de saturation. La forme des pièces polaires est telle qu'en dehors d'une région de champ homogène maximum H_{max} , existe une région de champ homogène moindre H_c . On construit les diagrammes représentant la variation de la susceptibilité n en fonction de $1/H_{max} + H_c$. On obtient des droites dont la pente est proportionnelle à la teneur de la matière en substance ferromagnétique.

Notice sur la microsublimation fractionnée; HURKA W. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 193-194). — Modification de l'appareil de sublimation de Soltys (*id. Emich-Festschrift*, 1930, 276), permettant de faire une microsublimation fractionnée.

La micrographie scientifique; ALLARD P. (*Ann. Chim. anal.*, 1942-[4], 24, 185-189). — L'auteur décrit, dans ses grandes lignes, l'installation d'un service de micrographie bien agencé.

Sur quelques nouveaux complexes de l'acridine utilisables en analyse microchimie minérale; MARTINI A. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 201-204). — L'auteur complète le travail qu'il a publié antérieurement (*id.*, 1930, 8, 144) ainsi que celui de Langer (*id.*, 1938, 25, 71): étude microcristalline des complexes formés par l'acridine, l'ion SCN⁻ et différents cations tels que Au⁺⁺, Sn⁺⁺, Ce⁺⁺, Hg⁺⁺, Co⁺⁺, Cu⁺⁺, Zn⁺⁺, Bi⁺⁺⁺ ou anions tels que UO⁻, CrO⁻, Cr₂O⁻, Fe(CN)₆⁼, Fe(CN)₆⁼ et SO⁻.

Nouvelles contributions à l'analyse minérale microchimique. VIII.; MARTINI A. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 195-200). — Ni²⁺: formation de (NO₂)₂NiK₂S₂, 2^o Bi³⁺ et Sb³⁺: complexes avec I₂ et la caféine; 3^o Cu¹⁺ et Co¹⁺: complexes avec la coramine (carbopyridine-diéthylamide);

4^o Sn^{VI}: complexe avec SCNK + pipéridine; 5^o SeO₃⁼: cristaux étoilés de sélénite de Ca; 6^o TI³⁺: complexe avec l'acide urique + HONa. Formation, dans tous les cas, de microcristaux de forme caractéristique.

Contribution à la méthode de travail en polarographie; DRAVNIKS A. et STRAUMANIS M. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 124, 31-34). — 1^o Nouvelle forme de cathode à la goutte; 2^o Description de récipients commodes pour polarographie; 3^o Mode de purification de Hg.

Les indicateurs d'oxydo-réduction; CHARLOT G. (*Ann. Chim. anal.*, 1942-[4], 24, 134-137). — Revue.

La phénolphthaleïne, indicateur de fin de réaction en oxydimétrie. Dosage bromométrique de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4; CATTELAINE E. (*Ann. Chim. anal.*, 1942-[4], 24, 150-151). — Principe: Sous l'action oxydante et bromurante de BrONa en solution diluée, la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1, 2, 4 est transformée d'abord en dioxo-3, 5 benzyl-6 triazine-1, 2, 4 puis en α -dibromo β -phénylpropionamide; en présence de phénolphthaleïne on constate que la décoloration de l'indicateur a lieu immédiatement après le premier stade d'oxydation. Cette dernière est quantitative et l'emploi de l'indicateur coloré permet un dosage très exact du composé triazinique.

L'analyse spectrale. Compte rendu sur les progrès réalisés dans ces dernières années; SEITH W. (*Z. Elektrochemie*, 1942, 48, 33-55).

La fluorescence. Propriétés. Applications; HÉROES M. et R. (*Ann. Chim. anal.*, 1942-[4], 24, 118 à 121 et 137 à 139). — Définition et historique de la fluorescence. Propriétés. Lois. Relations entre la fluorescence et la constitution chimique. Méthodes d'examen. Applications diverses.

Quelques nouveaux indicateurs de luminescence; KOCIS E. A. et PETKO E. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 124, 45-47). — Indicateurs utilisés. 1^o Solution aqueuse d'o-méthoxybenzaldéhyde; 2^o Solution alcoolique diluée de chlorhydrate d'o-phénylène-diamine; 3^o Solution alcoolique diluée de p-phénylènediamine.

Le morin comme indicateur de luminescence; KOCIS E. A. et ZADOR Gy. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 124, 42-45). — Emploi en acido- et alcalimétrie: solution à 0,20 0/0 dans l'alcool à 50^o.

La méthode d'adsorption chromatographique dans la chimie de la phosphorescence; TIEDE E. et SCHIKORE W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 586-590). — La préparation des sulfures phosphorescents par les méthodes usuelles est longue et laborieuse; on arrive beaucoup plus rapidement au but en effectuant les séparations et les purifications par chromatographie sur alumine standardisée, l'ordre d'adsorption étant celui donné par Brockmann: As-Sb-Bi-Fe(Cr, Hg)-UO₂-Pb-Cu-Ag-Zn-Ni(Co, Co)-Mn.

Analyse qualitative du groupe de l'ammoniaque et du sulfure d'ammonium; LOHRER W. (*Z. anal. Chem.*, 1942,

124, 1-17). — Méthode dichotomique pour la recherche des cations; ses caractéristiques essentielles sont celles des méthodes de Werner, Fischer, Dretz, Brunger et Guencisen (*Angew. Chem.*, 1936, 49, 719), ou méthode à Cl₂Fe + NH₃ et d'Ardagh et Bongard (*Ind. Eng. Chem.*, 1924, 16, 297) ou méthode à Cl₂Fe + urotropine.

Séparation de molécules de même masse au moyen du tube séparateur; GLUSIUS K. (Exposé à la 46^e réunion de « Deutschen Bunsen Gesellschaft e. V. », 10-12 juillet 1941) (*Z. Elektrochemie*, 1941, 47, 819). — Le tube séparateur sépare les molécules de même masse si leurs champs de force moléculaires et leurs « sections d'action » sont différents. Dans un mélange C₂H₆-CO₂, le propane se dirige du côté lourd. Il en est de même de D₂ dans un mélange He-D₂.

Sur la possibilité d'une caractérisation entièrement automatique des fumées; VÉRON M. (*C. R.*, 1942, 214, 426-428). — L'auteur propose de combiner mécaniquement le diagramme d'Ostwald avec les analyseurs automatiques actuels de fumées, en vue de leur faire indiquer directement les résultats de l'interprétation, c'est-à-dire les diverses caractéristiques des fumées, ainsi que les excès et les défauts d'air qui les engendrent. Il donne le principe de l'appareil ou calaromètre graphomécanique et en indique les modalités d'application.

Recherches analytiques au moyen du spectre Raman, sur des mélanges de carbures d'hydrogène: caractérisation de paraffines et d'oléfines isomères à chaîne droite et à chaîne ramifiée; GOUBEAU J. et FR. VON SCHNEIDER V. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 531-535). — On rassemble dans des tableaux comparatifs les fréquences Raman (et leurs intensités respectives) pour des paraffines en C₂, C₃, C₄, des oléfines en C₂ et C₃, tous les hexanes et le méthylcyclopentane, ainsi que les fréquences et intensités observées avec douze mélanges de carbures légers constitués artificiellement ou d'origines diverses. Ces comparaisons permettent un dosage approximatif des constituants de ces mélanges par l'observation de fréquences caractéristiques des carbures ramifiés et la mesure de leurs intensités. On peut aussi doser le n-dodécane et l'éthyl-5-décane dans leurs mélanges, avec une précision réduite dans ce cas à 5 0/0.

Dosage de très petites quantités d'iode dans des sels; GEILMANN W. et BARTLINGCK H. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 217-225). — L'auteur démontre expérimentalement que le « procédé de multiplication » (Multiplikationsverfahren) proposé par Emich (*id.*, 1933, 13, 1933) pour augmenter la sensibilité et l'exactitude d'une identification chimique peut être employé au dosage de I₂ suivant Winkler (*Z. angew. Chem.*, 1915, 28, 1-496). Les valeurs de I₂ multipliées par 36 et mesurées lors d'une double exécution sont reliées par des erreurs si minimes que l'on peut calculer la quantité réellement présente avec exactitude, même lorsqu'au début il y avait moins de 1 γ d'I₂. Une répétition du procédé n'est plus possible pour mesurer des quantités d'I₂ multipliées par 216.

!La détermination de la teneur en eau; ECKERT E. et WULFF P. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 403-405). — Résumé d'une publication parue en Appendice au Cahier n° 39 du *Journal de V. D. Ch.*

Méthode de détermination de l'humidité dans les substances solides; ROTH F. et SCHNOOR A. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 89-90). — L'eau contenue dans le produit et entraînable par un courant de gaz inerte (azote) arrive sur du nitrure de magnésium et l'ammoniac formé est recueilli dans une solution titrée d'acide sulfurique.

Méthode rapide et précise.

Note sur le dosage de l'eau par la méthode de Brush et Penfield; HYBBINETTE A. G. et BENEDETTI-PICHLER A. A. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 23-25). — La méthode de Brush (*Amer. J. Sci.*, 1868, 46, 240) et Penfield (*Z. anorg. allg. Chem.*, 1894, 7, 22) pour le dosage de l'eau dans les minéraux peut être utilisée avec des prises d'essai de quelques mg à un cg si l'on emploie de la neige carbonique comme agent de réfrigération à la place de bandes de papier filtre humides.

Nouvelle réaction d'ordre chimique et microcristallin de l'eau oxygénée; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1942, 80, 5-9). — En présence d' NH_3 , les ferriocyanures d'Ag, de Cd et de Zn sont rapidement transformés en ferrocyanures par O_2H_2 , d'où possibilité de caractériser (microcristaux) ou de doser par néphélométrie des traces de O_2H_2 : formation de $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Ag}$, $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Cd}$, et $\text{Fe}(\text{CN})_5\text{Zn}$, insolubles. Les réactifs ne peuvent se conserver que quelques heures sans altération.

Sur la pratique de la microdétermination quantitative du soufre et des halogènes par fusion avec le potassium II; BÜRGER K. (*Die Chemie*, 1942, 55, 245-247). — Description détaillée du mode opératoire de la microdétermination du soufre dans les produits minéraux et organiques; formation de SK et dosage iodométrique du sulfure; principe de la détermination des halogènes.

Nouvelle méthode pour le dosage du soufre dans les minerais; GOEHRING M. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 123, 399-403). — Utilisation du bismut hate de sodium comme agent d'oxydation. Méthode plus rapide que celles de Lunge, Hintz, Weber (voie humide) et Fresenius (voie sèche) et résultats aussi satisfaisants.

Sur une méthode de dosage exact de l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryum; KRÜGER A. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 124, 85-92). — L'auteur prétend que le dosage de l'ion SO_4^{2-} à l'état de SO_4Ba suivant la méthode classique fournit des résultats inexacts; il décrit un nouveau mode opératoire: La solution neutre de SO_4Na est additionnée de $\text{ClNa} + \text{ClH}$, puis divisée en 2 parties. On précipite d'abord SO_4Ba dans la première liqueur, on ajoute ensuite un grand excès de solution de Cl_2Ba , puis la deuxième liqueur, on opère dans des conditions rigoureusement précisées par l'auteur.

Une nouvelle possibilité d'erreurs dans le dosage de l'azote; BOZIC B. (*Die Chemie*, 1942, 55, 215-216). — Dans le dosage d'après Kjeldahl, l'essai à blanc indique des teneurs en azote qui augmentent avec la température à laquelle est chauffé l'acide sulfurique. Le dosage photométrique des ions NH_4^+ dans l'acide confirme ces résultats, qu'on attribue à l'existence dans l'acide d'une

combinaison azotée qui, par chauffage, libère des ions NH_4^+ , probablement un acide aminosulfonique organique. Dans les dosages Kjeldahl de précision, il est donc utile de faire les essais à blanc dans des conditions très précises et constantes.

L'analyse des eaux potables; nouvelle gamme stable pour le dosage des nitrites; PESEZ M. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 125-127). — Dans le dosage des nitrites des eaux potables, on utilise la réaction colorée de l'acide sulfanilique et de l' α -naphthylamine, ou réaction de Griess. On peut obtenir une échelle colorimétrique stable par l'emploi des sels de Co qui présentent la propriété de passer du bleu au rose suivant le degré d'ionisation de la solution. Dans la préparation de la gamme, l'eau doit être ajoutée au mélange homogène de solution mère: chlorure de cobalt et acide acétique pur dans l'eau, et d'acide acétique pur cristallisable.

Sur une nouvelle réaction spécifique de l'acide nitrique et de ses sels; PESEZ M. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 460-465). — Par application de la réaction de Janowski (*Berichte d. deutsch. chem. gesell.*, 1891, 971), on a mis au point deux méthodes de recherche de l'ion nitrique. La première est basée sur le principe de la transformation en milieu sulfurique concentré à chaud par NO_2H de C_6H_5 en méta-dinitro-benzène qui, condensé avec l'acétone en présence de HONa en excès, fournit une coloration violette intense. La deuxième méthode part du principe qu'en remplaçant C_6H_5 par le nitro-benzène, la réaction ne nécessitant plus que la fixation d'un seul radical NO_2 , peut être effectuée à froid; d'autre part, le nitrobenzène présente sur C_6H_5 l'avantage d'être miscible à SO_2H_2 pur. Cette réaction permet de déceler 1/100 de mg de NO_2K par formation d'une coloration rose très nette.

Sur un nouveau microdosage colorimétrique des azotates; PESEZ M. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 112-117). — Application de la réaction colorée de l'ion azotique en milieu SO_2H_2 concentré avec le nitro-benzène, puis avec l'acétone en milieu alcalin au dosage des nitrates en faibles quantités dans les eaux potables. On précipite les chlorures présents par une solution n/20 de SO_4Ag , en quantité juste suffisante, on filtre et on amène à sec. On effectue alors la réaction sur le résidu obtenu: on ajoute une goutte de nitro-benzène, 15 gouttes de SO_2H_2 pur, on mélange et laisse en contact 3 minutes, on lave avec 10 cm³ d'acétone, on ajoute 5 cm³ de solution de HONa et on agite le tube de réaction. On compare la coloration obtenue à celle d'un tube témoin.

Dosage de l'ion nitrique dans les eaux et les effluents; PESEZ M. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 129-131). — Nouveau mode opératoire pour le dosage colorimétrique de l'ion NO_2^- permettant d'éliminer les chlorures, les sulfures et une partie des matières organiques. On précipite les chlorures par un excès de solution de sulfate d'argent que l'on élimine ensuite par passage sur de la tournure de Cu. Après filtration et évaporation à sec, on effectue la réaction; on ajoute une goutte de nitrobenzène, on triture, on lave à l'acétone, on additionne de 5 cm³ de solution de HONa et on agite fortement. On compare au colorimètre la teinte obtenue avec celle produite par réaction sur une quantité connue de NO_2K .

L'analyse des eaux: nouvelle technique de dosage des phosphates; PESEZ M. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 127-129). — Méthode voisine de la technique de Denigès, basée

sur la réduction de l'acide phosphomolybdique formé en un composé bleu de Mo du type $\text{PO}_4\text{H}_2(\text{MoO}_4)_2$. Cette réduction est effectuée par le thiosulfate de sodium en milieu acide. On compare la coloration obtenue à celle d'une échelle colorimétrique stable à base de mélange de solutions de SO_4Cu à 10 0/0 et de solution cobaltique.

Préparation d'une gamme pour le dosage opacimétrique des phosphates dans les eaux; POSTIC F., RABATE J. et COURTOIS J. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 122-125). — Nouvelle méthode de dosage de faibles quantités d'ions phosphoriques dans les eaux naturelles, basée sur la réaction de caractérisation proposée par Denigès avec formation d'un précipité de phosphomolybdate de strychnine. Le réactif est préparé extemporanément par mélange de volumes égaux d'une solution de sulfate de strychnine à 1 0/0 dans l'eau distillée et d'une solution de molybdate d'ammonium à 1,5 g dans 70 cm³ d'eau distillée à laquelle on a ajouté 30 cm³ de NO_2H à 36° B. Dans un tube à essai on mesure 10 cm³ de l'eau à analyser et on y ajoute 0,25 cm³ de NO_2H $d = 1,33$ et 1 cm³ du réactif strychnomolybdique. On compare à une gamme de référence faite à partir de suspensions de teinture de benjoin dans l'eau distillée. On peut mesurer 1 γ de PO_4H_2 dans 10 cm³ d'eau.

Prise d'essai et analyse des scories vanadiques; PETZOLD F. (*Arch. Eisenhüttenw.*, 15, 209-218). — Étude critique des méthodes d'échantillonnage qui donnent des résultats équivalents. Pour l'étude des méthodes d'analyse, trois échantillons différents ont été soumis à huit laboratoires pour y être analysés suivant trois procédés différents: méthode de l'Association des métallurgistes allemands, méthode de E. Piper et méthode de Petzold et Willing. Les corps dosés étaient: SiO_2 , V, Fe, Ti, Mn, OCa et P. Des procédés particuliers sont indiqués pour OCa, Mn, P, V et le fer métallique. Les résultats obtenus sont en assez bon accord.

Les conditions d'équilibre entre le chaux et l'acide carbonique dans les eaux naturelles et leur utilisation pour le dosage de l'acide carbonique agressif; VON KEGEL (*Die Chemie*, 1942, 55, 216-218). — Après avoir déterminé, pour une eau naturelle, le degré de dureté (d_0) attribuable aux carbonates de Ca et dosé l'acidité carbonique libre C_0 , on traite l'eau par de la poudre de marbre, et, après équilibre, on mesure de nouveau la dureté par carbonates (d_1) et la teneur en acide carbonique libre (C_1). Sur une courbe de Tillmans, on prend le point correspondant à C_1 et, par un décalage de l'échelle des abscisses, on l'amène au-dessus du point d_0 de cette échelle. Si C_1 est alors l'ordonnée de la courbe correspondant à d_0 , la différence $C_0 - C_1$ représente l'acide carbonique en excès qui détermine l'agressivité corrosive de l'eau.

Recherche de l'acide cyanhydrique dans les produits de confiserie; VIZERN et GUILLOT (*Ann. Chim. anal.*, 1942[4], 24, 106). — La recherche de CNH dans les amandes amères torréfiées ou dans les produits de confiserie qui en contiennent peut être négative malgré la présence d'amygdaline. Il convient de remplacer l'émulsion détruite dans la torréfaction par une addition d'amandes douces crues afin de permettre l'hydrolyse du glucoside par un apport d'émulsion.

Dosage du silicium dans l'aluminium commercial et dans ses alliages; LASSIEUR A. (*C. R.*, 1942, 214, 80-82). — Les difficultés

de l'attaque sulfonitrique prescrite dans la méthode officielle de dosage de Si dans Al ont conduit l'auteur à établir un autre procédé dont le principe est le suivant : attaque du métal par un mélange $\text{NO}_2\text{H}-\text{ClH}-\text{SO}_3\text{H}_2$ à l'ébullition, réduction du volume liquide qui renferme alors au moins 50 0/0 de SO_3H_2 , en volume, dilution à l'eau chaude, filtration, lavage, calcination, pesée de SiO_2 . La séparation est quantitative même pour les alliages pauvres en Si (duralumin), avec cette réserve que les alphas doivent subir au préalable une fusion aux carbonates.

Le dosage du silicium en particulier dans l'acier et le fer; WEISS K. L. (*Arch. Eisenhüttenw.*, 1941, 15, 13-18). — Dans les dosages de silice on peut gagner beaucoup de temps en évitant l'insolubilisation par évaporations répétées, si l'on précipite la silice vers 60° par des solutions de gélatine ou de colle. On étudie le procédé plus particulièrement dans le cas des aciers et examine l'influence de Mo, W, Zr, Ti, Nb et Ta.

Nouvelles combinaisons du cyanure de mercure avec les halogénures alcalins. Leurs applications analytiques; DENIGÈS G. (*C. R.*, 1941, 213, 604-606). — En projetant les halogénures de K, NH_4 , Cs, Rb, dans une solution à 8 0/0 de $(\text{CN})_2\text{Hg}$, on obtient des paillettes cristallines de cyanohalogénures alcalins $(\text{CN})_2\text{HgXM}$. Les sels de Na et Li, trop solubles, ne peuvent être préparés de la même manière, mais leur solubilité peut être utilisée pour la préparation des autres composés par addition à leur solution de chlorures, carbonates ou acétates des autres métaux alcalins. La dissolution à froid d'acétate ou de carbonate de K ou NH, dans une solution de $(\text{CN})_2\text{Hg}$ précipite de même les azotocyanures $(\text{CN})_2\text{HgN}_3\text{K}$ et $(\text{CN})_2\text{HgN}_3\text{NH}_4$, ce dernier ayant son azote à la fois sous les trois formes cyanée, triazotée et ammoniée. Les formes cristallines bien définies des composés obtenus peuvent servir à caractériser par analyse microchimique les métaux K, NH_4 , Cs, Rb ou les ions Cl, Br, I, N.

Nouvelles combinaisons du cyanure de mercure avec les halogénures alcalins; leurs applications analytiques; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharmacie Bordeaux*, 1942, 80, 55-59). — Cf. article précédent.

Dosage du potassium par photométrie de flammes; RAUTERBERG E. et KNIPPENBERG E. (*Angew. Chem.* 1940, 53, 477-479). — On emploie la méthode Schuhknecht-Waibel, dans laquelle la solution à titrer est pulvérisée dans un courant d'air qui conduit le brouillard formé dans un brûleur à flamme d'acétylène; la lumière émise est filtrée de sorte que le seul doublet 7664,9 et 7669,0 Å agit sur une cellule électrique au césium. On a apporté à l'appareillage diverses améliorations portant sur la réduction et la régularisation de l'air d'alimentation, l'emploi d'un brûleur à flamme plate parallèle à l'axe optique de l'appareil, l'emploi d'une cellule photoélectrique à vide au lieu d'une cellule à gaz noble. Dans ces conditions, les résultats des dosages ne présentent plus que des fluctuations inférieures à 0,5 0/0 autour de la moyenne.

Dosage de petites quantités de potassium par des méthodes simples; URL A. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 123, 322-333). — Dosage colorimétrique à l'état de cobalto-sulfocyanate de K, en utilisant l'acétone comme solvant.

Dosage simplifié de la potasse dans le nitrophoska contenant de la chaux, par précipitation directe de la potasse

soluble dans l'eau à l'état de perchlorate; LEPPER W. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 124, 27-30). — Il n'est pas nécessaire de précipiter SO_4H_2 ; NH_3 est éliminé par évaporation après addition de CO_2NaH puis agitation.

Dosage du calcium en présence d'acide phosphorique; COUURIER H. (*Bull. Sc. Pharmacol.*, 1942, 49, 104-106). — Précipitation de Ca à l'état de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Ca}$ en présence d' HCOOH , cet acide ne gênant nullement la formation du précipité alors qu'il maintient en dissolution $(\text{PO}_4)_3\text{Ca}$, contrairement à CH_3COOH , surtout à chaud.

Séparation du calcium et du magnésium par la méthode à l'oxalate; KARAOGLANOV Z. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 124, 102-110). — Les conclusions auxquelles arrive l'auteur sont connues de tous les analystes: 1° Très faible solubilité dans l'eau de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$; 2° Tendance de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ à former des solutions sursaturées qui sont d'autant plus stables qu'elles sont plus diluées et que la température est plus basse; 3° La précipitation de Ca à l'état d'oxalate doit être effectuée à la température ordinaire; 4° Le précipité doit être séparé le plus rapidement possible par filtration; 5° La solution précipitante ne doit pas être employée en grand excès.

Dosage de petites quantités de baryum et de strontium dans les roches silicatées; DWORZAK R. et KISELY E. (*Mikrochemie-Mikrochem. Acta*, 1942, 30, 154-163). — Désagrégation de la roche avec HF ; Ba et Sr sont enrichis à l'état de sulfates et fondus avec HONa puis transformés en nitrates. Élimination de Ca par voie microanalytique avec NO_2H (d:1,45) puis séparation de Ba et Sr par la méthode au chromate.

Sensibilité des réactions chimiques. V. Sensibilité de la réaction $\text{Mg}^{++} + \text{C}_2\text{O}_4^{--}$; KARAOGLANOV Z. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 124, 92-102). — Conclusions conformes aux données classiques: 1° La sensibilité de la réaction est fonction du temps puisque $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ a tendance à former des solutions sursaturées; 2° Elle diminue avec la quantité de réactif ajoutée; 3° ClNH_4 , NH_3 ou CH_3COOH n'influent pas pratiquement sur la précipitation de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$; 4° L'amorçage, avec un agitateur de verre ou le chauffage accélèrent la précipitation; 5° En présence de $\text{C}_2\text{O}_4(\text{NH}_4)_2$, la solubilité de $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mg}$ dans l'eau augmente, d'où la non formation de solution sursaturée en présence d'un excès de ce sel.

L'action des carbonates sur le dosage du chlorure de magnésium par les hydroxydes alcalins; NAESANEN R. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, 190, 182-194). — Analyse de la courbe de titrage de Cl_2Mg par OH^- . On constate l'influence considérable d'une addition de carbonates et on étudie théoriquement le déplacement d'équilibre produit par la présence de CO_3MgH^+ . Les résultats obtenus sont en accord avec la courbe. On trouve d'après la courbe que la constante de dissociation correspondant à la formation CO_3MgH^+ est 2×10^{-4} . On a déterminé le produit de solubilité de $(\text{HO})_2\text{Mg}$ dans des solutions de ClNa et on corrige les résultats correspondants dans des solutions de ClK . Le produit de solubilité ramené aux conditions thermodynamiques (en utilisant l'équation de Debye-Hückel) est égal à $1,84 \times 10^{-11}$

Dosage du magnésium dans les condensations et dans les précipitations de l'atmosphère libre; CAUER H. et CAUER

G. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 124, 81-85). — 1° Caractérisation: par la méthode à la touche, selon Feigl, en utilisant la réaction de Hahn, Wolf et Jager (*B. d. Chem. Gesell.*, 1924, 57, 1394): addition à la solution aqueuse contenant l'ion Mg^{++} d'une solution alcoolique de quinalzarine (tétrahydroxy-1.2.5.8-anthraquinone) + HONa = virage du rouge au bleu plus ou moins intense; 2° Dosage: comparaison des teintes bleues obtenues avec celle produite à partir d'une solution titrée de Mg.

Une nouvelle méthode rapide de détermination du zinc en présence de fer dans les pyrites et dans les résidus de pyrites grillés; KUZELNIGG A. (*Die Chemie*, 1942, 55, 247-248). — Dosage rapide par la méthode iodométrique après attaque des minerais par fusion avec le pyrosulfate de potassium.

Dosage colorimétrique de l'aluminium dans les alliages de magnésium; RAUCH A. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 124, 17-25). — Application de la réaction de Eeagriwe (*Id.*, 1929, 76, 440 et 1937, 108, 268): en liquer acétique Al réagit avec l'eriochromcyanine R en fournissant une laque colorée violette. Réactif: 1° Solution de 1 g d'eriochromcyanine R dans 1.000 cm^3 d'eau contenant 0,10 0/0 CH_3COOH ; 2° Solution de 400 g de CH_3COONa + 10 cm^3 CH_3COOH à 96 0/0 dans une quantité suffisante d'eau pour 1.000 cm^3 .

Dosage polarographique des traces de cuivre, cadmium, nickel, zinc, fer et plomb dans l'aluminium le plus pur; SEMERANO G. et CAPITANO V. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 71-75). — Principe: Séparation des cations à l'état de sulfures en liquer alcaline et dissolution fractionnée en solution ammoniacale et acide. Limite de dilution pour chaque impureté: 0,00003 0/0; précision: ± 5 0/0.

Dosage de l'euprotium et du samarium dans les fluorites; MERKADER S. (*Anzeiger*, 1940, 77, 69-70). — Dosage basé sur l'examen des bandes de spectres de fluorescence fournies par ces deux terres rares sous l'action du rayonnement du radium. Il a lieu par comparaison avec la fluorescence de préparations de teneur connue.

Étude critique des réactifs qualitatifs des cations du cobalt; WENGER P., DUCKERT R., BUSSET M. L. (*Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 657-670). — Classement en réactifs dont l'utilisation n'est pas recommandée et en réactifs utilisables dans les divers cas; tableaux donnant la spécificité et la sensibilité de chacun. (Français.)

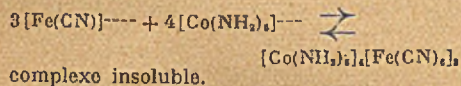
La détermination colorimétrique du cobalt sous forme de sulfocyanure complexe; MADER B. (*Die Chemie*, 1942, 55, 206-207). — Le cobalt précipité sous forme de sulfocyanure complexe peut être dosé colorimétriquement, en opérant sur la solution de ce composé dans l'alcool amylique ou dans l'acétone. On préconise la première méthode pour les alliages contenant de 0,005 à 5 0/0 de cobalt: le fer étant éliminé à l'aide du pyrophosphate de sodium et le nickel à l'aide du mélange: éther-alcool amylique; Mo, V, Al, Mn sont sans influence sur la coloration mais la prise d'essai doit contenir moins de 0,05 mg de cuivre; la dissolution dans l'acétone convient pour les alliages contenant 0,3 à 20 0/0 de cobalt; on élimine le fer par la méthode à l'oxyde de zinc et on évite la présence des sulfates.

Oxydation des hydroxydes de nickel et de cobalt, par le persulfate; DEDE, L. et ZIERICKS H. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 124, 25-27). — Co catalyse plus fortement la décomposition de l'ion persulfate que Ni.

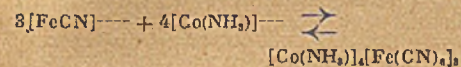
Étude critique des réactifs qualitatifs des cations. Réactifs des cations du nickel; WENGER P., DUCKERT R. et BUSSET M. L. (*Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 889-899). — Classification en réactifs dont l'utilisation ne peut pas être recommandée et en réactifs dont l'usage est possible; tableaux donnant les cas où l'on peut les employer, la sensibilité et la spécificité.

(Français.)

Emploi des sels de cobalt III hexamine (sels lutécobaltiques) en analyse quantitative. Titrage potentiométrique des ferrocyanures; MURGULESCU I. G. et DRAGULESCU C. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 123, 346-348):



Emploi des sels de cobalt III hexamine (sels lutécobaltiques) en analyse quantitative. Titrage conductrimétrique des ferro- et ferricyanures; MURGULESCU I. G. et ALEXA M. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 123, 338-341). — 1° Titration des ferrocyanures:



2° Titration des ferricyanures: formation du complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Étude spectrographique des inclusions dans l'acier; WEHRICH R. et SCHWARZ W. (*Arch. Eisenhüttenw.*, 1941, 15, 83-16). — Il est possible de déterminer rapidement par l'analyse spectrale la nature des inclusions non métalliques dans l'acier.

Un nouveau procédé électrolytique pour la séparation et le dosage du carbure de fer; HOUDREMONT E., KLINGER P. et BLASCHCZIK G. (*Arch. Eisenhüttenw.*, 1941-1942, 15, 257-270). — On trouve dans la documentation un grand nombre de procédés électrolytiques pour la séparation et le dosage du carbure de fer. Ils ne donnent pas des résultats satisfaisants. Après étude de l'influence de l'électrolyte et du dégagement anodique d'oxygène les auteurs ont mis au point une méthode qui donne des résultats indépendants de la structure de l'acier. Ils opèrent l'électrolyse sous atmosphère d'hydrogène dans un appareil particulier avec une toile de cuivre pour cathode, une solution de bromure de cuivre à 10 0/0 comme liquide cathodique, une solution à 15 0/0 de citrate de sodium contenant 1,2 0/0 de bromure de potassium et 0,1 0/0 d'iode de potassium comme liquide anodique. L'anode est constituée par l'échantillon d'acier à analyser.

Aussi bien pour les aciers hypoeutectoides que pour les hypereutectoides le carbure a toujours la formule CFe. Les différences qui ont pu être observées proviennent des décompositions provoquées par la très grande réactivité du carbure lamellaire. L'influence de la présence de silicium et de chrome a été étudiée.

Sensibilité de la détermination spectroanalytique des constituants des fers et aciers; SCHLISSMANN O. (*Arch. Eisenhüttenw.*, 15, 167-174). — La méthode spectrale d'analyse a pour avantage d'employer peu de matière et de permettre des déterminations locales comme celles d'inclusions. Les

auteurs ont déterminé la sensibilité atteinte dans diverses conditions pour les éléments suivants: Al, As, B, Ba, Gl, Ca, Co, Cr, Cu, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, P, Si, Sn, Sr, Ta, Ti, V, W, Zr (solide et en solution, en l'absence et en présence de fer).

Analyse des aciers par des réactions à la touche sur l'objet étudié; THANHEISER G. et WATERKAMP M. (*Arch. Eisenhüttenw.*, 15, 129-144). — La pièce à analyser est polie puis attaquée par quelques gouttes d'acide; on dépose ensuite un réactif spécifique sur l'emplacement attaqué. Les réactifs indiqués pour Al, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, P, S, Si, Ti, V et W permettent d'évaluer les teneurs de ces éléments.

Étude critique des réactifs qualitatifs des cations. III. Réactifs des cations du manganèse; WENGER P., DUCKERT R. et BUSSET M. L. (*Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 1143-1150). — Tableaux séparant les réactifs en réactifs dont l'emploi est déconseillé et en réactifs recommandés dont on donne la spécificité et la sensibilité. Bibliographie.

(Français.)

Sur la chimie analytique du rhénium; VOIGT A. (*Z. anorg. Chem.*, 1942, 249, 225-228). — Établissement d'une méthode de dosage du rhénium par électrolyse. Remarque sur la séparation du rhénium d'avec le molybdène.

Nouveau procédé de dosage du chrome dans les aciers, les alliages et le fer chromé; DIETZ W. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 409-412). — Le procédé est fondé sur la transformation de Cr en $\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Cr}$ dans ClO_4H à 60 0/0 bouillant, par addition de Cl_2H concentré. $\text{O}_2\text{Cl}_2\text{Cr}$ distille (en se réduisant partiellement). On le réoxyde en milieu alcalin par O_2Na , et on titre par iodométrie. La méthode se distingue par sa facilité et sa grande précision, même pour les aciers de composition très complexe, et pour des teneurs en Cr soit très faibles, soit très grandes. Les autres éléments ne conduisent à aucune erreur dans les conditions opératoires indiquées.

Semi-microdosage du chrome dans les aciers; BIRCKEL J. (*Ann. Chim. anal.*, 1942-[4], 24, 170-171). — Principe: Cr est oxydé à l'état de CrO_4H par ClO_4H ; on réduit CrO_4H par un excès de solution de SO_2Fe titré et l'on détermine l'excès de ce dernier par manganimétrie en présence d'o-phénanthroline comme indicateur.

Contribution à l'étude des degrés de valence existant en solution aqueuse pour les métaux du sous-groupe de la colonne VI; TREADWELL W. D. et NIERIKER R. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 1067-1079). — Les auteurs recommandent l'emploi d'un réducteur au cadmium en solution phosphorique. Ils ont ainsi obtenu par réduction des solutions de sulfate de Cr^{+++} , de sulfate d' U^{+++} , de phosphate d' U^{+++} et de phosphate de W^{++++} . L'acide phosphotungstique dans ces conditions est réduit en phosphate de W^{++++} . Courbes de titrage électrométrique des solutions réduites et nouveau dosage de l'acide tungstique au moyen de phosphate de V^{++} .

Analyse de la litharge et du minium; FRANÇOIS M. et SÉGUIN L. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 97-105). — Procédé d'analyse de la litharge basé sur la vérification de la solubilité du produit dans la lessive de HONa , la précipitation de Pb de la solution à l'état métallique par action d'une lame de Zn métallique et la transformation de Pb en nitrate puis en sulfate que l'on pèse, ce qui donne la teneur en Pb total. Dans le

cas du minium, après deux essais qualitatifs destinés à déceler les grosses impuretés minérales, on utilise l'action de NO_2H dilué qui transforme le minium en PbO , insoluble que l'on pèse et en $(\text{NO}_2)_2\text{Pb}$ soluble que l'on précipite en SO_4Pb qui est recueilli et pesé, ce qui donne la teneur en PbO_2 et celle en OPb .

Sur la caractérisation du cation Pb^{++} dans les couleurs minérales à base de plomb; AUGUSTI S. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 237-240). — Caractérisation à l'aide de réactions à la touche et microscopiques de Pb^{++} dans des couleurs minérales renfermant ce cation à l'état de carbonate basique, sulfate, chromate, antimoniade basique, bioxyde et oxyde salin.

Dosage de petites quantités de cuivre par microtitrage rhodanométrique; KÜHNEL HAGEN S. et KNUTZEN R. I. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 205-216). — L'auteur étend la méthode qu'il a précédemment décrite (*Z. anal. Chem.*, 1939, 117, 26), pour le titrage de Cu dans une solution fortement nitrique, à des quantités semi-micro (30 à 40 mg Cu) et à des quantités micro (moins de 2 mg Cu). Nécessité d'employer un appareillage spécial et d'opérer en présence de $(\text{NO}_2)_2\text{Zn}$. Durée du titrage: 1/4 d'heure. Exactitude: $\pm 2 \gamma$ Cd.

Microanalyse du cuivre et son dosage dans quelques eaux et dans des animaux aquatiques de Venezia Giulia; PICOTTI M. et BALDASSI G. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 77-110). — Détermination microchimique par colorimétrie (photomètre de Pulfrich) en utilisant comme réactif la diéthylthiocarbamate de Na. Comme ce composé réagit avec d'autres éléments, les auteurs utilisent un procédé basé sur la formation de phosphates de ces dérivés par addition d' NH_3 et de $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ de telle sorte que le diéthylthiocarbamate de Na ne réagit plus sur Cu.

Titration potentiométrique des solutions de cuivre contenant un cyanure; WEINER R. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 123, 385-399). — 1° Titration de $(\text{CN})_2\text{K}_2\text{Cu}$ avec NO_2Hg ; 2° Titration de $(\text{CN})_2\text{K}_2\text{Cu}$ avec CNK avec $(\text{NO}_2)_2\text{Hg}$. Addition à la liqueur titrée de $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ pour supprimer l'action nuisible d' NO_2H . On ajoute à la liqueur à titrer Cl_2Ba pour précipiter les carbonates et Cl_2Mg pour remplacer par $(\text{HO})_2\text{Mg}$ l'hydroxyde alcalin existant dans la solution de cyanure et troublant le dosage.

Dosage microanalytique du mercure; STOCK A. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, 30, 128-135). — L'auteur complète ses précédents mémoires concernant le microdosage de Hg. 1° Par électrolyse: a) l'excès de Cl n'est pas éliminé par chauffage mais au moyen d'hydroxylamine; b) on peut opérer en présence d'un grand excès de Cl_2H et avec un volume d'électrolyte pouvant atteindre 100 cm³; 2° Par distillation: on peut sans refroidir le récepteur avec de l'air liquide doser moins de 0 γ l de Hg.

Causes, mécanisme et conséquences de l'altération spontanée des réactifs ferricyanures ammoniacaux d'argent, de cadmium et de zinc; DENIGES G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1942, 80, 10-12). — 1° L'ion ferricyané est transformé en ion ferrocyané, NH_3 agissant comme agent de réduction; on constate, en effet, après quelques heures, la formation d'un précipité cristallin de:

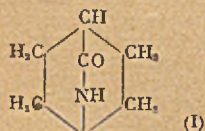
$\text{Fe}(\text{CN})_2\text{Ag}$, $\text{Fe}(\text{CN})_2\text{Cd}$, et $\text{Fe}(\text{CN})_2\text{Zn}$, en combinaison ammoniacale; 2° Cette altération spontanée permet d'obtenir à l'état

cristallin des combinaisons qui, par la méthode ordinaire, s'avèrent amorphes.

Dosage néphélométrique de très faibles quantités de mercure par la réaction

La différenciation des substances dont le mélange ne donne pas un abaissement appréciable du point de fusion; KOFLER L. et BRANDSTATTER M. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 496-502). — Les substances dont le mélange ne donne pas d'abaissement appréciable du P. F., peuvent être différenciées, par la mesure des indices de réfraction, des produits liquéfiés, ou, dans certains cas, par la détermination de la température eutectique correspondant aux mélanges de chacune d'elles avec d'autres substances. On a déterminé les indices de réfraction d'un certain nombre de substances se trouvant dans ce cas, acétamide et naphthalène, azobenzène, diphenyle et thiosinamine, etc., et les températures eutectiques de: azobenzène avec benzile, 50°, acétanilide, 64°; naphthalène, 42°; diphenylamine, 33° et β -naphtol, 58°; de thiosinamine avec benzile, 64°; acétanilide, 56°; naphthalène, 64°; diphenylamine, 47° et β -naphtol, 54°.

Un bon solvant pour la détermination des poids moléculaires d'après Rast; WENDT G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 425-429). — Le lactame *p*-aminohexahydrobenzoïque (I), F. 196°, K cryoscopique = 40,



obtenu par sublimation dans le vide de l'acide *p*-aminohexahydrobenzoïque, constitue un excellent dissolvant pour la cryoscopie de nombreuses substances organiques, azobenzène, carbazol, adénine, caféine, glucose, cellobiose, en général les di- et tripeptides, les disaccharides, les nucléosides, le cholestérol, etc. On a séparé, par cristallisation dans l'alcool, les isomères *cis*, F. 486°-488° (déc.), et *trans*, F. 304°-305°.

Indice de brome de dérivés cinnamiques; LESPAGNOL A., HERLEMONT R. et STERN G. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 29, 447-459). — On établit les conditions de bromuration complète de certains dérivés cinnamiques sur leur double liaison et on décrit une modification au mode opératoire habituellement utilisé dans la mesure des indices de brome de ces substances. L'action de NO_2Ag sur l'acide dibromophénylpropionique est étudiée, et l'on montre qu'elle revient à la formation principale d' α -bromométhylène à côté d'acides bromocinnamiques.

Recherches sur l'emploi des matières colorantes comme indicateurs dans le dosage bromométrique des substances organiques; BIELENBERG W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1942, 75, 686-691). — Le dosage des oxybenzènes par $\text{BrO}_3\text{K} + \text{BrK}$, en présence de diverses matières colorantes ne permet pas d'obtenir des résultats précis; le nombre d'atomes d'halogènes utilisés par mol d'oxybenzène jusqu'à décoloration de l'indicateur varie, pour un même phénol, depuis 0,91 dans le cas du rouge vrai V, jusqu'à 2,97 dans le cas de l'écarlate crocine, en passant par des valeurs intermédiaires croissantes dans l'ordre ponceau 2 R, méthylorange, azofuchsin 6 B, rouge

de Tanret inversée. Application à la toxicologie; CAMBAR R. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1941, 79, 128-138). — **Principe:** Précipitation de Hg à l'état d'iodomercure de strychnine en milieu faiblement acétique.

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE

neutre, et alizarine-saphirol; la quantité de Br varie aussi avec la nature du phénol, de 1,11 à 2,30 pour l'*o*-crésol, de 1,60 à 3,13 pour le *m*-crésol et de 0,91 à 2,87 avec les mêmes colorants; elle varie aussi avec la quantité d'oxybenzène mise en jeu, et avec la proportion du colorant.

Réactions du sulfure d'éthyle $\beta\beta'$ dichloré et des arsines avec le réactif iodo-cuivreux; DREVON B. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 11-16). — Le réactif iodo-cuivreux, considéré jusqu'à présent comme spécifique du sulfure d'éthyle $\beta\beta'$ dichloré, donne avec de nombreuses arsines en solution un louche ou un précipité. Lorsque l'on ajoute goutte à goutte le réactif iodo-cuivreux à la solution examinée, le sulfure d'éthyle $\beta\beta'$ dichloré ne donne aucun précipité, contrairement à ce qui se passe dans le cas où l'on ajoute d'emblée un volume égal de ce réactif, tandis que la présence d'une arsine est décelée immédiatement par l'apparition d'un louche et d'un précipité amorphe, en même temps que le réactif se trouve décoloré. Le chauffage au bain-marie, pendant 15 minutes, d'une solution d'arsine n'empêche nullement la réaction de se produire, alors que dans les mêmes conditions le sulfure d'éthyle $\beta\beta'$ -dichloré est hydrolysé.

Sensibilités comparées du réactif iodo-cuivreux et des réactifs sulfhydriques pour la recherche des arsines; DREVON B. (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 54-59). — Le réactif iodo-cuivreux de Grignard constitue un excellent réactif d'identification des arsines avec lesquelles il donne en solution aqueuse un louche ou un précipité. La réaction est très sensible, sa sensibilité allant jusqu'à un millionième avec la chlorovinylidichlorarsine, la méthyl-dichlorarsine, la diphenylchlorarsine et d'autres. Ce fait, joint aux inconvénients du réactif sulfhydrique: mauvaise conservation et décomposition avec formation de S colloïdal en présence de substances oxydantes conduit à proposer, de préférence au réactif sulfhydrique, le réactif iodo-cuivreux pour la détection des arsines dans les eaux.

Monographie sur les diverses méthodes de détermination de l'indice d'iode des carbures d'hydrogène; KOCH H. et HILBERTH F. (*Brennstoff Chem.*, 1940, 21, 185-193).

Méthode spectrophotométrique pour le dosage de petites quantités d'acétone; BACKSTRÖM H. (*Z. anal. Chem.*, 1942, 123, 96-112). — Méthode colorimétrique basée sur la réaction colorée que fournit l'acétone avec la vanilline en milieu alcalin: formation de divanillalacétone dont la coloration intense bleu rouge en milieu alcalin est encore perceptible pour une dilution de 1:10.000.000. Possibilité de doser CH_3COCH_3 en présence de HCHO et CH_3CHO . Application au dosage de l'acétone dans le lait.

Méthode de dosage du formaldéhyde dans la caséine durcie par la formaline; NITSCHMANN Hs. et HADORN H. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 237-242). — Modification de la méthode de Higberger et Retzsch; il faut utiliser un acide dilué. On distille en 1 h. 1/2 0,5 g de produit + 230 cm^3 de PO_4H_3 0,1 n (ou ClH ou SO_3H 0,01 n)

Sensibilité: 0,002 mgr Hg dans 2 cm^3 . **Spécificité:** Cu, As, Sb, Sn, Cd ne produisent aucun trouble ni coloration; Pb et Bi perturbent la réaction.

jusqu'à 7 à 10 cm^3 , en recueillant dans 8 cm^3 de SO_3HNa à 1 0/0. On ajuste à 250 cm^3 , prélève 50 cm^3 , ajoute I à coloration de l'empois d'amidon, puis 10 cm^3 d'alcool, 3 cm^3 de CO_2Na_2 à 5 0/0 et titre rapidement par I 0,01 n. Précision 1 0/0.

(Allemand.)

Détermination chromatographique des phénols; BIELENBERG W. et GOLDHAHN H. (*Brennstoff Chem.*, 1940, 22, 236-237). — Les colorants azoïques des phénols étant facilement séparables par chromatographie, on peut espérer baser sur cette méthode un mode de séparation des phénols; certaines difficultés concernant les réactions de copulation de ces composés restent encore à surmonter.

Détermination chromatographique des phénols. II. BIELENBERG W. et FISCHER L. (*Brennstoff Ch.*, 1941, III, 278-280). — Les auteurs ont déterminé les conditions dans lesquelles les diazo dérivant du phénol, des crésols (*o*-*m* et *p*) du 1,4-diméthyl-2-oxybenzène, du carvacrol, du thymol et du galacol, ne donnaient avec la paranitraniline qu'un seul colorant défini, et celles permettant de séparer par chromatographie les colorants ainsi obtenus. Il en résulte de ce travail que l'on peut identifier par chromatographie ces huit phénols en présence les uns des autres.

La détermination quantitative de l'eau fixée sous diverses formes dans le charbon; AGDE G. et SCHURENBERG H. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 241-244). — Modification de l'appareil précédemment proposé (*Braunkohle*, 1932, 31, 253-261 et 1939, 40, 237).

Détermination de l'humidité des lignites; BOZIC B. (*Brennstoff Ch.*, 1941, 22, 113-115). — Après avoir examiné les méthodes de détermination de l'humidité par perte de poids à la température ordinaire dans le vide en présence de divers déshydratants: sulfate de sodium, acide sulfurique, anhydride phosphorique ou à 105° dans un courant d'azote, l'auteur adopte la méthode suivante: 5 g de lignite, additionné de 12 g de paraffine sont placés dans un creuset métallique posé sur un bain de sable et chauffé jusqu'à 210°. On maintient cette température tant que des bulles traversent la paraffine; on refroidit et déduit la teneur en eau de la perte de poids (la perte de poids que la paraffine subit dans les mêmes conditions est déterminée par un essai à blanc (0,0008 g).

Le microdosage de quelques phénols par la méthode volumo-colorimétrique; IONESCO MATIU A., POPESCO C. et POPESCO A. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 49-58). — La méthode volumo-colorimétrique peut être étendue au microdosage des phénols. La marche de l'analyse est la suivante: mélanger la solution phénolique avec le réactif phosphotungstique et alcaliniser par CO_2Na_2 en solution à 20 0/0. On obtient ainsi une belle coloration bleue, proportionnelle à la quantité de phénol en solution. Ajouter ensuite, à l'aide d'une microburette, le volume de réactif ferriyanique (1,65 g de ferricyanure de potassium pur et 1,65 g de HOK dans 100 cm^3 d'eau distillée) nécessaire, jusqu'à disparition de la coloration bleue. Cette méthode s'applique facilement au dosage du pyrocatechol, de l'hydroquinone

du pyrogallol, de l'acide gallique et des tanins, et remplace avantageusement la méthode colorimétrique tant au point de vue simplicité qu'au point de vue exactitude.

Dosage photocolorimétrique des corps du type sulfanilamide ou similaires, libres ou conjugués par la réaction de Marshall en lumière filtrée; SERVANTIE L. et DEMANGE G. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 162-170). — On obtient avec la réaction de Marshall des résultats rapides et exacts par dosage photocolorimétrique en utilisant un flux lumineux de longueur d'onde voisine de 5200 Å. Ces résultats sont dus pour une grande part au tamponnage du milieu entre pH 1,7 et pH 1,8 et à la suppression après diazotation de NO₂H en excès au moyen de l'acide sulfamique. Ce procédé présente l'avantage de sensibiliser la méthode et de permettre de doser jusqu'à 0,2 microgrammes de sulfanilamide dans la prise d'essai, et par application de la loi de Beer-Lambert, d'utiliser une courbe d'étalonnage.

Sur une réaction colorée du β naphтол; identification et dosage de très petites quantités de ce composé; GAUTIER J. A. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 70-76). — Réaction colorée permettant la différenciation du β-naphтол d'avec l'α ou les esters du β naphтол. On met le β naphтол en solution hydroalcoolique à 30° à une concentration variant de m/20 à m/1000. On ajoute à 1 cm³ de cette solution de 1 goutte à 2 cm³ de Na₂CO₃ en solution m/10 suivant la concentration présumée en β naphтол, puis un volume égal de ClH n/1, et on complète à 10 cm³ par l'eau distillée. On obtient une belle coloration allant du rose au rouge grossier. On peut, en se basant sur cette réaction, procéder à un essai à la goutte, ou opérer un dosage colorimétrique par réalisation d'une échelle de teintes et emploi d'un colorimètre de Duboscq.

Revue des méthodes d'identification de la cocaïne, nouvelle réaction colorée; PESEZ M. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 200-206). — Après avoir passé en revue les principales réactions d'identification de la cocaïne connues et montré leurs défauts respectifs, on donne une nouvelle réaction spécifique de la cocaïne. Dans un tube à essais bien sec on traite quelques parcelles de l'alkaloïde par 2 gouttes de NO₂H concentré et 15 gouttes de SO₂H₂ pur d = 1,84. On agite et laisse au bain-marie 5 à 10 mi-

nutes; après refroidissement on ajoute 1 cm³ d'eau distillée, puis 10 cm³ d'acétone. On refroidit et ajoute 5 cm³ de HONa diluée au demi. Après agitation assez vive il se forme un anneau bleu violacé à la séparation des deux couches liquides, et par agitation toute la phase acétonique prend une magnifique teinte bleu céleste intense.

Recherches sur les potentiels de réduction électrolytique des composés organiques XXVIII. Expériences fondamentales pour l'analyse des pentoses et des pentosanes; TACHI I. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 161). — Les pentoses et les pentosanes peuvent être déterminés quantitativement par la méthode polarographique en dosant le furfural qu'ils peuvent fournir. L'auteur a étudié la relation entre la concentration et la hauteur de l'onde de réduction du furfural. On voit que si la hauteur de l'onde est mesurée par la méthode dite du point tangent, la relation est représentée par une ligne droite qui passe par le point d'origine des coordonnées. La production de furfural à partir du xylose est quantitative lorsque ce dernier est chauffé pendant 2-3 heures à 160° avec ClH d = 1,060.

Sur le comportement de quelques dinitro-2.4-phénylhydrazones dans l'appareil de détermination de micropoint de fusion de Kofler; MATTHIESSEN G. et HAGEDORN H. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 55-62). — 1° Propriétés de quelques dinitro-2.4-phénylhydrazones; 2° sauf les dérivés de l'acide phénylpyruvique et des aldéhydes capronique et glycérique, tous les composés examinés ont montré du dimorphisme (avant, pendant ou après le refroidissement); 3° les hydrazones et leurs acides, les osazones, les dihydrazones se subliment dans le vide poussé; 4° possibilité de caractériser ces composés dans l'urine grâce aux propriétés décrites.

Détermination des substances réductrices non fermentescibles dans les mélasses de canne à sucre; PRINSEN GEERLIGS H. C. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 549-554). — Les mélasses de canne à sucre contiennent une quantité variable de substances réductrices non fermentescibles qui dans l'analyse commerciale courante figurent d'une façon erronée dans le chiffre de sucre total à partir duquel est fixé le prix de ces mélasses. Comme cette habitude est préjudiciable à l'intérêt de

l'acheteur et qu'une méthode directe de détermination n'existe pas, l'auteur propose une bonne méthode de détermination du « rendement en alcool ». (Anglais.)

Dosage des alcaloïdes par précipitation silicotungstique et colorimétrie; MASCRÉ M. et LOISEAU J. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1941, 48, 273-280). — Principe: Précipitation des alcaloïdes en solution acide par l'acide silicotungstique et dosage colorimétrique de l'excès de cet acide. A cet effet on fait réagir sur le liquide séparé du précipité Cl₂Ti et on apprécie au photomètre de Pulfrich la coloration bleue développée par réduction de WO₃.

Sur le dosage de la lignine; FREUDENBERG K. et PLOETZ T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, 73, 754-757). — La concentration de SO₂H₂ utilisé pour le traitement du bois, dans le dosage de la lignine, doit être comprise entre 66 et 75°. On a trouvé 26,3 0/0 de lignine dans le pin, 25 0/0 dans le tilleul, et 22 0/0 dans le hêtre. Pour la détermination des pentosanes la concentration de SO₂H₂ doit être comprise entre 62 et 65,5 0/0; avec une concentration plus élevée on obtient des résultats plus faibles.

Séparation et caractérisation des acides du pétrole. — Quelques acides du pétrole du Texas; SCHUTZE H. G., SHIVE B. et LOCHTE H. L. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 262-266). — Étude des diverses méthodes utilisables pour le fractionnement des acides des pétroles. La nécessité pour l'emploi pratique d'une combinaison de constantes pour aider à la caractérisation des différentes fractions est mise en relief et plusieurs schémas sont donnés. On a isolé de la portion acide du pétrole du Texas les acides phénique, *n*-valérique, *n*-butyrique, diméthylmaléique, *n*-octanoïque et hexahydro-*p*-toluylque solide que l'on a ensuite identifiés.

Sur un dispositif nouveau permettant d'effectuer des distillations à basse température; KOCH H. et HILBERATH F. (*Brennstoff Chem.*, 1940, 21, 197-203). — Description d'un nouvel appareil de distillation fractionnée permettant de séparer des liquides bouillants à basses températures tels que des mélanges de propène et d'isopropane et de *n*-butane et d'isobutane.

plasma et l'urine; WHITE H. et ROLF D. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 433-437). — Description détaillée de techniques fondées sur la réaction à l'hyposulfite.

Dosage électrophotométrique du P par la méthode de Fiske et Subbarow; MC CUNE D. et WEECH A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 559-562). — Précisions sur le choix du réducteur, l'insistant des mesures, les filtres colorés à adopter.

Sur le dosage du furfural, des pentoses et des pentosanes. II. Sources d'erreur dans le dosage et la formation du furfural; JAYME G. et SARTEN P. (*Biochem. Z.*, 1941, 310, 1-27). — Une discussion critique de la littérature concernant le dosage des pentoses par transformation en furfural montre que toutes les améliorations de la méthode qui ont été proposées jusqu'ici n'apportent au problème qu'une solution partielle, parce que les rendements en furfural ne deviennent quantitatifs que dans des

CHIMIE ANALYTIQUE BIOLOGIQUE

dans les tissus animaux, il ne faut pas traiter ceux-ci préalablement par un solvant organique. (Allemand.)

Dosage colorimétrique des sels ferriques et du fer sanguin au moyen de l'acide gallique; VOLMAR Y. et WAGNER A. (*J. Pharm. Chim.*, 1939, 30, 364-369). — La réaction des sels ferriques sur l'acide gallique en solution saturée, trop peu sensible pour un dosage colorimétrique, peut être sensibilisée par la présence d'acétate de sodium. On obtient ainsi une réaction colorée sensible qui atteint son intensité maxima après 1 à 2 minutes, pour des pH compris entre 5,8 et 6,4. La teinte violet-améthyste obtenue, très stable à l'abri des radiations solaires, ne varie pas sensiblement en 24 heures. La coloration est presque rigoureusement proportionnelle à la teneur en sels ferriques.

Méthode modifiée pour la détermination de certains composés iodés organiques, de l'iode inorganique dans le

La technique du dosage du potassium et du calcium; JESSERER H. (*Deut. med. Woch.*, 1942, 68, 512-513). — Description de deux méthodes de dosage, l'une pour Ca lequel après précipitation par l'oxalate d'ammonium et filtration, puis redissolution du précipité dans SO₂H₂ N, est titré au moyen de la solution de sulfate cérique 0,005 N et l'autre pour K. La précipitation de cet élément a lieu à l'aide de la solution de cobaltinitrite de Na. Le précipité, après centrifugation et lavage, est redissout dans la solution du sulfate cérique 0,01 N, puis additionné d'un petit cristal de IK et de 2 gouttes de solution d'empois d'amidon. Titrage au moyen de la solution de thio-sulfate 0,01 N.

Le microdosage du potassium dans les tissus animaux; ABELIN I. (*Helv. chim. Acta*, 1941, 24, 611-617). — Après traitement des tissus par NO₂H, SO₂H₂ ou ClO₂H, puis dilution et neutralisation jusqu'à pH 7, on dose K sous forme d'hexanitrocobaltate de K. D'autre part, pour doser K

circonstances très exceptionnelles et au prix de mesures fort délicates. En ce qui concerne le dosage du furfurool par l'acide barbiturique le rendement en acide furfuroolbarbiturique n'est total que dans la zone des concentrations de 0,01 à 0,10 0/0 de furfurool.

Sur la préparation de monoamino-phosphatides à partir de végétaux et leur dosage; RORU H. (*Angew. Chem.*, 1940, 53, 273-275). — On peut doser les phosphatides sans les isoler, en déterminant dans les solutions ou les précipités les proportions relatives de N, P et glycérol, ainsi que la partie extractible par l'alcool méthylique qui ne comprend pas les matières grasses, ni, en absence d'eau, les phosphates inorganiques. On peut séparer les phosphatides par adsorption à partir d'une solution dans le méthanol à 50 0/0 sur SPb fraîchement préparé et désorption par le méthanol anhydre saturé de SH₂. Mais la teneur en N du produit désorbé n'est que les 3/10 de la teneur en N du produit contenu dans la solution primitive. L'adsorption sur SPb s'accompagne donc d'une altération chimique des phosphatides avec perte d'azote. Le dosage des phosphatides dans l'extrait méthanolique résulte, par calcul, du dosage de P dans la solution obtenue après adsorption et désorption. Ce dosage s'effectue par la méthode colorimétrique au bleu de molybdénate.

Sur l'hypoprotéidémie; GORTER E. (*Proc. Amsterdam*, 1942, 45, 144-150). — On décrit une méthode de dosage des protéides dans le sérum sanguin par étalement en couches monomoléculaires. On donne une série de déterminations effectuées par cette méthode et comparativement par dosage d'azote (Kjeldahl). L'étalement est évalué en m² par mg. Un certain nombre de patients ont été examinés par cette méthode et on a essayé, sur des animaux d'expériences, l'influence du régime sur la teneur du sérum en protéides. — Détermination de l'albumine et de la globuline du sérum par la méthode d'étalement; GORTER E. et BLOKKER P. C. (*Ibid.*, 1942, 45, 151-154). — L'albumine et la globuline du sérum sont déterminées par dosage d'azote selon la méthode de Kjeldahl, et par la méthode d'étalement. Les facteurs moyens d'étalement ont été trouvés égaux à 0,93 pour la globuline, 1,04 pour l'albumine et 1,01 pour la protéine totale.

Examen critique des techniques de dosage des acides aminés adoptées par la nouvelle Pharmacopée; AUROUSSEAU L. (*J. Pharm. Chim.*, 1941, 4, 329-341). — Dans les dosages des acides aminés dans la peptone officinale et dans le digestat pancréatique de fibrine au cours de l'essai de la pancréatine, tels qu'ils sont décrits dans le Codex 1937, d'importantes causes d'erreurs par défaut sont dues à l'emploi de quantités insuffisantes de formol, à la neutralisation des liqueurs en présence de phtaléine du phénol et à l'arrêt du virage au rose léger. On propose la modification de ces deux méthodes sur la base de l'emploi d'un volume de solution de formaldéhyde du Codex égal à celui de la liqueur à titrer, de la neutralisation préalable en présence de bleu de bromothymol dont le virage n'est pas influencé par les groupements aminés, et le titrage par HONa 0,2 N jusqu'à virage de la phtaléine du phénol au rouge très net.

Évaluation de l'aminémie. Évaluation colorimétrique des indices d'histamine, de tyramine et de tryptamine dans le sérum sanguin; LESURE A. (*J. Pharm. Chim.*, 1940, 1, 55-69). — Description des techniques récemment adoptées pour l'évaluation colorimétrique des taux d'histamine,

de tyramine et de tryptamine dans le sérum sanguin. Ces méthodes, relativement simples, rapides et exécutables sans appareillage spécial, bien que encore insuffisamment spécifiques, pour permettre d'affirmer qu'il s'agit de bases aminées définies, permettent de réaliser une échelle de comparaison et ainsi de rendre des services cliniques.

Microdosage de la leucine, isoleucine et valine; BLOCK R., BOLLING D. et KONDRITZER A. (*Proceed. Soc. exp. Biol. Med.*, 1940, 45, 281-292). — Description détaillée des techniques de dosage: colorimétrie après oxydation par le chromate et le permanganate en acétone et éthyl-méthylcétone (applicable à partir de 100 mg de protéide).

Réactif destiné à remplacer la solution d'acide trichloracétique pour le dosage de l'urée sanguine par l'hypobromite; FLEURY et LE SAULX (*J. Pharm. Chim.*, 1942, 2, 28-30). — Réactif de remplacement pour la solution d'acide trichloracétique dans le cas du dosage de l'urée sanguine par l'hypobromite. La formule préconisée comprend 60 g de NO₂Na pour 78 cm³ d'eau et 10 cm³ de NO₂H d. 1,38. Le mode d'emploi de ce réactif est identique à celui de l'acide trichloracétique, soit un volume pour un volume de sérum. La filtration est un peu plus lente, mais la centrifugation fournit rapidement un liquide limpide. La mousse qui se produit parfois peut être évitée par addition de 1 à 2 cm³ d'une solution aqueuse saturée d'alcool octylique.

Méthode simple de détection de l'adrénaline dans le sang circulant; v. HUEBER E. F. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 664-665). — L'auteur utilise la réaction de fluorescence intense de l'adrénaline en présence des alcalis forts.

Dosage de l'hémoglobine au moyen du colorimètre photoélectrique; HAVEMANN R. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 503-505).

La technique du dosage de l'aneurine au moyen du photomètre de Pulfrich; PEZOLD F. et DITTMAR E. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1234-1237). — Les auteurs discutent les sources d'erreurs dans le dosage de l'aneurine dans l'urine. Contrairement aux affirmations de Ritsert, ils montrent que l'élimination par des moyens chimiques de la fluorescence parasite n'est pas possible. D'ailleurs, les substances qui sont à l'origine de cette fluorescence parasite subissent des modifications de leur luminescence au cours de la réaction d'oxydation. Le dosage de l'aneurine doit donc être effectué en déterminant d'abord la fluorescence totale et, ensuite, sur une prise d'essai à part, la fluorescence parasite obtenue après oxydation. La différence fournit la quantité réelle de l'aneurine. L'emploi du photomètre à échelon donne des résultats bien meilleurs que le dosage par titration.

La technique du dosage de la diastase du sang; PAPAYANOPULOS G. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 530-532). — L'auteur, après avoir comparé les techniques de dosage de la diastase du sang données par Baltzer-Ottenstein et par Chrometzka, constate que les deux méthodes donnent des résultats presque identiques, la première étant légèrement plus sensible que la seconde. De plus, la technique de Chrometzka exige un temps de digestion assez long, le travail sur un milieu stérile et la ponction veineuse, conditions qui en font autant de difficultés.

Dosage titrimétrique de la lipase du plasma. Action des quantités de plasma, de la tributyrine et du citrate neutre de

sodium sur l'activité de la lipase plasmatique. Variations chez l'homme sain et tuberculeux; SCOZ G. et GUZZI L. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 1014-1016). — A 0,05 cm³ de plasma de Cobaye ou 0,25 cm³ de plasma humain on ajoute 5 cm³ d'une solution à 4 0/0 de citrate de Na neutre et 0,2 cm³ de tributyrine et l'on maintient le mélange pendant 3 heures à 38°. On arrête ensuite la réaction enzymatique au moyen de 2 cm³ de solution alcoolique de phénolphthaléine à 0,12 0/0 et l'on titre les acides gras libérés au moyen de HONa 0,02 N.

Dosage de la porphyrine au moyen de la cellule photoélectrique au selenium. II.; HEISING H. (*Klin. Woch.*, 1940, 19, 940-944). — L'élimination quotidienne de porphyrine est de 10-40 γ en moyenne par l'urine (valeurs extrêmes 5-55 γ) et de 50-300 γ par les fèces (valeurs extrêmes 30-366 γ).

Méthode de dosage de l'acide ascorbique dans l'urine; DOBSZAY L. (*Klin. Woch.*, 1942, 21, 522-524). — On acidifie fortement 5 cm³ d'urine au moyen de l'un des acides métaphosphorique, oxalique, sulfurique ou acétique (pH env. 2-3), puis on dilue ce mélange 3-4 fois avec de l'eau distillée et l'on titre au moyen d'une solution à 0,05 0/0 de dichlorophénol indophénol. On prend encore 5 cm³ d'urine que l'on neutralise avec HONa N, puis on y ajoute encore 5 cm³ de la même solution alcaline; on chauffe ce mélange pendant 5 minutes, refroidit sous un courant d'eau, acidifie fortement et dilue 3-4 fois avec de l'eau distillée. On titre également cette solution comme la première et de la différence des indicateurs employés on déduit la teneur en acide ascorbique.

Dosage de la vitamine C. III. L'impossibilité du dosage de la vitamine C par le bleu de méthylène en présence de tanins et d'acide gallique; SABALITSCHKA Th. et PRIEM A. (*Biochem. Z.*, 1942, 310, 281-284). — Les auteurs montrent que les produits tanniques des végétaux inhibent la décoloration du bleu de méthylène par l'acide ascorbique, circonstance qui rend la méthode de Martini et Bonsignore inapplicable aux végétaux.

Dosage au moyen du photomètre à échelon des divers glucosides et génines cardioactifs et détermination de leur degré de pureté; HAGEMEIER A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, 194, 195-204). — Les auteurs ont appliqué la réaction de Baljet des glucosides digitaliques à l'acidopie en milieu alcalin au dosage photométrique des divers génines et glucosides de ce groupe.

Méthodes de recherche chimique de la vitamine F. I.; WOKER G. et BERNHARD P. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 98-117). — Les réactions sont basées sur la présence de doubles liaisons dans la molécule de la vitamine et sur leur fonction d'accepteurs d'hydrogène. Colorants formés en présence d'amines aromatiques, seules ou associées à un phénol: p-phénylène-diamine, benzidine, leuco-vert malachite, adrénaline.

(Allemand.) Réactions colorées des différents tocophérols avec l'ac. nitrique; KARRER P. et RENTSCHLER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, 24, 302-304). — La coloration est un peu plus intense avec l' α - et le γ -tocophérol et le d, l-7,8-diméthyltolcol, qu'avec le β -tocophérol et les d, l-5,8- et d, l-5,7-diméthyltolcol. La réduction au dithionate de Na de l'o-quinone correspondante donne le 2,7,8-triméthyl-5,6-dioxy-chromane. (Allemand.)

AVIS

Nous ne pouvons actuellement que publier la liste des Sociétés industrielles aidant généreusement à la diffusion du Bulletin; nous nous en excusons auprès d'elles comme auprès de nos lecteurs.

Le Conseil d'Administration de la Société Chimique de France.

- BREVETS LUMIÈRE, 21, rue du Premier-Film, Lyon (7^e).
- COMAR et Cie (Labor. CLIN), 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris (5^e).
- COMPAGNIE SAINT-GOBAIN, 1, place des Saussaies, Paris (8^e).
- COOPÉRATION PHARMACEUTIQUE FRANÇAISE, 66, rue Dajot, Melun (S-et-M).
- ÉTABLISSEMENTS BYLA, 26, avenue de l'Observatoire, Paris (6^e).
- ÉTABLISSEMENTS C. DAVID-RABOT, 49, rue de Bitche, Courbevoie (Seine).
- ÉTABLISSEMENTS DARRASSE FRÈRES, 13, rue Pavée, Paris (4^e).
- ÉTABLISSEMENTS DAVEY BICKFORD SMITH ET C^{ie}, 6, rue Stanislas-Girardin, Rouen (Seine-Inférieure).
- ÉTABLISSEMENTS KUHLMANN, 11, rue de la Baume, Paris (8^e).
- E. VAILLANT et C^{ie}, 19, rue Jacob, Paris (6^e).
- FABRIQUES DE LAIRE, 129, quai d'Issy, Issy (Seine) et Calais (Pas-de-Calais).
- FOURS MEKER, 105, boulevard de Verdun, Courbevoie (Seine).
- FRANCOLOR, 9, avenue George-V, Paris (8^e).
- HUILES, GOUDRONS et DÉRIVÉS, 26, rue de la Baume, Paris (8^e).
- L'AIR LIQUIDE, 75, quai d'Orsay, Paris (7^e).
- LES USINES DE MELLE (Deux-Sèvres).
- MARCHÉVILLE-DAGUIN et C^{ie}, 44, rue du Château-Landon, Paris (10^e).
- PECHINEY, 23, rue Balzac, Paris (8^e).
- POTASSE ET ENGRAIS CHIMIQUES, 10, avenue George-V, Paris (8^e).
- PROGIL, 10, quai de Serin, Lyon (Rhône).
- PROLABO (Produits et Appareils de Laboratoire Rhône-Poulenc), 12, rue Pelée, Paris (8^e).
- S.E.M.P.A. (SOCIÉTÉ POUR L'EXPLOITATION DES MATIÈRES PREMIÈRES VÉGÉTALES ET DES ALCALOÏDES.), 22, r. des Fossés St-Jacques, Paris (5^e).
- SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, 69, rue de Miromesnil, Paris (8^e).
- SOCIÉTÉ D'ÉLECTRO-CHIMIE, D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE ET DES ACIÉRIES ÉLECTRIQUES D'UGINE, 10, rue du Général-Foy, Paris (8^e).
- SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES COURRIÈRES-KUHLMANN, 11, rue de la Baume, Paris (8^e).
- SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES MARLES-KUHLMANN, 11, rue de la Baume, Paris (8^e).
- SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, 21, rue Jean-Goujon, Paris (8^e).
- SOCIÉTÉ DU TRAITEMENT DES QUINQUINAS, 18, rue Malher, Paris (4^e).
- SOCIÉTÉ LE CARBONE-LORRAINE, 37, rue Jean-Jaurès, Gennevilliers (Seine) et 173, boulevard Haussmann, Paris (8^e).
- SOCIÉTÉ NOBEL FRANÇAISE, 67, boulevard Haussmann, Paris (8^e).
- SOCIÉTÉ PARISIENNE D'EXPANSION CHIMIQUE SPECIA, 21, rue Jean-Goujon, Paris (8^e).
- SYNDICAT PROFESSIONNEL DE L'INDUSTRIE DES ENGRAIS AZOTÉS, 26, rue de la Baume, Paris (8^e).
- THERAPLIX, 98, rue de Sèvres, Paris (7^e).
- USINES CHIMIQUES DES LABORATOIRES FRANÇAIS, 89, rue du Cherche-Midi, Paris (6^e).