1943

MAI - JUIN 1943
Fascicules nos 5 - 6

BULLETIN
DE LA
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

DOCUMENTATION

Secrétaire général de la Société :
R. DELABY,
Faculté de Pharmacie,
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6e)

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 (5e)

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 (7e)

SOMMAIRE

Abrahamczik (E.) 121
Adams (R.) 110
Adkins (H.) 119
Ahlgren (G.-A.) C.P.24
Akerlof (G.) C.P.26
Alder (K.) 106
Alexa (U.) 121
Alfeis (M.) 123
Allen (A.-O.) C.P.25
Anderson (H.-W.) 107
Arch (A.) 105
Arnestad (K.) C.P.29
Audrieth (L.-F.) 110
Audubert (R.) 123
Aynard (R.) C.P.21
Bachelet (M.) C.P.17
Bailey (J. R.) 115
Balarew (D.) C.P.20
Balaz 122
Bancroft (W.-D.) 106
Barbulescu (N.) C.P.26
Bastien (P.) C.P.29
Batuecas (T.) 105
Baur (E.) 105
Baxter (G.-P.) C.P.17
Belling Tsai C.P.19
Bender (P.) C.P.26
Bent (H.-E.) 105
Bergold (G.) 122
Bergstrom (F.-W.) 107
Berthelot (C.) 120
Bieckenbach (L.) 105
Bishop (J.-W.) C.P.20
Blicke (F.-F.) 115,116
Blokker (P.-C.) C.P.29
Bloom (E.-S.) 119
Bock (H.) 117
Bockemueller (W.) 106
Bogert (M.-T.) 114,117
Bohm (E.) 121
Booy-VanStaveren (C.-H.) C.P.32
Bower (J.-R.) 120
Brandstaetter (M.) 122, C.P.27
Brdicka (R.) C.P.30
Breivik (O.-N.) 107
Brieghelmueller (A.) C.P.32
Briegler (G.) C.P.17
Briner (E.) C.P.30
Brockmann (H.) 106
Bugenberg de Jong (H.-G.) C.P.31, C.P.32
Burger (K.) 122
Busse (W.-F.) C.P.18
Cabannes (J.) C.P.21
Caldwell (C.-G.) 117
Caldwell (H.-B.) 123
Calingaert (G.) 108
Carlson (L.) 122
Carr (C.) C.P.30
Carson (J.-F.) 107
Carter (H.-E.) 116
Cassaday (S.-A.) 114
Catoire (M.) 123
Charlot (C.) 124
Chaudron (G.) C.P.28
Chou (T.-Q.) 118
Chrétien (A.) 105
Chu (F.-.) 118
Clapper (.-W.) 107
Clark (C.-W.) C.P.19
Clemence (L.-W.) 117
Cleveland (F.-F.) C.P.19
Clusius (K.) C.P.17
Coley (J.-R.) 109
Cooke (L.-M.) 120
Cooper (G.-R.) C.P.24
Copenhauer (J.-E.) 109
Cotton (A.) C.P.19
Couper (M.) 109
Craig (L.-C.) 118
Creighton (R.-H.) 120
Criegee (R.) 106
Cromwell (H.-H.) 115
Crouch (W.-W.) 112
Culbertson (J.-L.) C.P.29
Damkœhler (G.) C.P.23
Dangl (F.) C.P.29
Daudel (R.) C.P.17
Davies (J.-M.) C.P.18
de Chezeaulx-Meyer (Th.) C.P.30
Delwaulle (M.-L.) C.P.19
Demberg (W.) 121
Denton (J.-J.) 110
Deribéré (M.) 122, C.P.32
Dermer (O.-C.) 107
Dermer (V.-H.) 107
Dervichian (D.-G.) C.P.31
Desalme (R.) C.P.29
Dessauer (P.) C.P.31
Dickel (G.) C.P.17
Dietrich (K.) 121
Dodé (M.) C.P.24
Dorough (G.-L.) 108
Döre (R.-E.) 117
Doser (H.) 107
Doucet (Y.) C.P.26
Dougherty (G.) 109
Drikos (G.) C.P.24
Drossbach (P.) 123
Drotschmann (C.) 121
Duclaux (J.-P.-E.) C.P.20
Dwyer (F.-P.) C.P.17, C.P.19
Eck (J.-C.) 114
Egan (C. J.) C.P.19
Einsele (R.) 117
Eisenhut (O.) C.P.22
Eistert (B.) 106, C.P.17
Elmore (G.-V.) C.P.24
Elöd (E.) C.P.30
Erbring (H.) C.P.22
Erlenmeyer (H.) 121, C.P.30
Eucken (A.) 123
Fandre (H.) 122
Felsing (W.-A.) C.P.26
Fernandez-Alonso 105
Fieser (L.-F.) 111
Finckh (B.) C.P.19
Fische (F.-G.) 106
Fisher (J.-H.) 119
Flagg (J.-F.) C.P.24
Foex (M.) 105
Folch (J.) 122
Fox (H.-H.) 117
Foz-Gazulla (O.-R.) C.P.18
François (F.) C.P.19
Franx (R.-L.) 119
Fredenhagen (K.) C.P. 25, C.P.26
Fustier (M.) 105
French (C.-L.) 105
Freundlich (H.) C.P.30
Fricke (R.) C.P.24, C.P.25
Friedman (H.-B.) C.P.24
Fromm (H.) C.P.21
Fuoss (R.) C.P.18
Fuoss (R.-M.) C.P.18
Fuson (R.-C.) 110
Gabiersch (K.) 121
Gallais (F.) C.P.19
Galvez-Laguarta (E.-M.) C.P.31
Garrett (A.-B.) C.P.25
Gates (M.-D. Jr) 111
Gavoret (G.) C.P.30
Geissman (T.-A.) 111
Geyer (B.-P.) 111
Giauque (W.-F.) C.P.18, C.P.19
Gibson (R.-E.) C.P.20, C.P.27
Giella (M.) C.P.26
Gilliam (W.-F.) 108
Gilliband (E.-R.) 123
Gilliland (E.-R.) 123
Glasoe (P.-K.) 110
Glass (H.-B.) 108
Glenn (A.) 115
Godard (H.-P.) 120
Godfrey (D.-W.) C.P.32
Gorter (E.) C.P.29
Gottfried (S.-P.) 111
Grafe (R.) C.P.20
Grassner (F.) 121
Gresham (T.-L.) 108
Gross (P.-M.) C.P.18
Gross (S.-T.) C.P.21
Grube (G.) C.P.28
Grundmann (Ch.) 106
Guichard (M.) C.P.17
Guillen (R.) C.P.23
Guinier (A.) C.P.28
Gundermann (J.) C.P.27
Guyer (A.) C.P.30
Halla (F.) C.P.29
Haller (R.) C.P.22
Hamburger (G.) C.P.21
Hamilton (G.-S.) 114
Hardy (W.-B.) C.P.23
Haring (M.-M.) 110
Harman (C.-A.) 120
Harris (E.-E.) 119
Hartmann (H.) C.P.18
Havemann (R.) 121
Hawkins (W.-L.) 119
Hedvall (J.-A.) C.P.24
Heertjes (P.-M.) 118
Helberger (J.-H.) 108
Helferich (B.) 105
Heller (H.-A.) 110
Hendrickson (R.) 108
Hermans (P.-H.) C.P.22
Hess (K.) C.P.21
Hewson (W.-B.) 119
Hibbert (H.) 119,120
Hibshman (H.-I.) 123
Hicks (V.) C.P.25
Hiskey (C.-F.) C.P.24
Hixon (R.-M.) 117
Hoagland (C.-L.) 122
Hobbs (M.-E.) C.P.18
Hœpfler (F.) C.P.32
Hofmann (U.) C.P.21
Hogge (E.) C.P.25
Holl (K.) 123
Holler (A.-C.) 121
Hollings-Worth (E.-W.) 114
Hönigschmid (O.) C.P.17
Hoskam (E.-G.) C.P.31
Houwink (R.) C.P.27
Hovorka (F.) C.P.20
Hubert (E.) C.P.21
Huffman (H.-M.) 118
Huggins (M.) 108
Hurd (C.-B.) C.P.32
Huttig (G.-F.) C.P.20, C.P.23, C.P.29

MASSON ET Cie, DÉPOSITAIRES, LIBRAIRIES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, Boulevard Saint-Germain, Paris (6e)

SOMMAIRE

PAGES

CHIMIE PHYSIQUE

Structure des atomes. Radioactivité . . . . . C. P. 17
Propriétés des atomes. Poids atomiques . . . C. P. 17
Structure et propriétés des molécules . . . . C. P. 17
Constantes physiques des corps. . . . . C. P. 20
Physique cristalline . . . . . C. P. 20
Cinétique et équilibres chimiques. Thermochimie . . . . . C. P. 23
Photochimie. Photographie. . . . . C. P. 25
Solutions. Mélanges liquides . . . . . C. P. 26
Electrochimie . . . . . C. P.
Métaux. Alliages. Solutions solides . . . . . C. P. 27
Propriétés des surfaces. Adsorption. Colloïdes C. P. 29

CHIMIE MINÉRALE 105

Géochimie . . . . . .

CHIMIE ORGANIQUE

Généralités. Radicaux libres 106
Combinaisons organométalliques 107
Composés acycliques 108
Composés aromatiques 110
Composés à noyaux condensés. 111
Composés alicycliques 112
Composés hétérocycliques 114

PAG

CHIMIE ORGANIQUE (*Suite*):

Glucides 1
Polypeptides et protéides 1
Divers 1

CHIMIE BIOLOGIQUE

Chimie physique biologique . . . . . .
Biologie générale . . . . . .
Principes immédiats . . . . . .
Diastases, fermentations . . . . . .
Résultats analytiques. . . . . .
Pharmacodynamie. Toxicologie. . . . . .
Chimie pharmaceutique. Chimie alimentaire et Chimie agronomique. . . . . .

CHIMIE ANALYTIQUE

Chimie analytique minérale 1
Chimie analytique organique 1
Chimie analytique biologique . . . . . .

APPAREILS. 1

BIBLIOGRAPHIE 1

HYDE (J.-L.).... C.P.24, C.P.25
IMRE (L.)..... C.P.30
INHOFFEN (H.-H.) 113
ISSIDORIDIS (A.).. C.P.26
JACOBER (W.-J.). C.P.32
JACOBS (W.-A.).. 118
JENCKEL (E.).... C.P.23
JENKINS (G.-L.). 114
JETTER (U.)..... C.P.28
JIRGENSONS (B.). C.P.32
JOHNSON (C.-R.). 105
JOHNSON (F.-M.). 107
JOHNSON (O.-H.). 114
JOHNSTON (S.-A.). C.P.25
JOLIVET (H.).... C.P.28
JONES (R.-C.).... 109
JUNG (K.-Ph.)... C.P.21
KAESTNER (D.).. 106
KAMEN (M.)..... C.P.25
KAUFMANN(H.-P.) 108
KEFFER (R.-M.).. C.P.26
KELLEY (K.-K.).. C.P.19
KIBLER (C.-I.)... 109
KIEHL (S.-I.).... C.P.26
KIENLE (R.-H.).. C.P.23
KIESSIG (H.).... C.P.22
KIRWOOD (J.-G.). C.P.18
KISSINGER (L.-W.)..... 115
KLAASENS (K.-H.) C.P.27
KLINK (F.)..... 110
KLUGE (W.)..... 121
KOBE (K.-A.).... C.P.26
KOCH (H.-W.)... C.P.32
KOEFLER (L.).... 122
KOPLER (A.)..... C.P.27
KOFLER (L.)..... 107
KOHLRAUSCH (K.-W.-F.)..... C.P.19
KOMAREWSKY (V.-I.)..... 109
KORTUM (G.).... C.P.19
KRAJCINOVIÉ (M.) 117
KRATKY (O.).... C.P.32
KREIS..... 122
KRENKLER (K.).. 105
KRUYT (H.-R.)... C.P.22
KUBASCHEWSKI (O.)..... C.P.28
KULZ (H.)..... C.P.27
KUNA (M.).. 109, 110, 111
LAHAYE (L.)..... 123
LANFORD (O.-E.). C.P.26
LANKELMA (H.-P.) C.P.20
LARSSON (E.).... 109
LATIU (E.)..... 121
LAUBENGAYER (A.-W.)..... 108, C.P.120
LAURENT (P.).... C.P.21
LAUTSCH (W.)... 110
LAVAL (J.)..... C.P.21
LAVIN (G.-I.).... 118
LAWSON (E.-J.).. 109
LE CLAIRE (C.-D.) 120
LÉOPOLD (A.).... 120
LEUTWEIN (F.)... 121
LEVENE (P.-A.).. 109, 110, 111
LEWIS (C.-E.).... 107
LICHTENECKER (K.)..... C.P.29
LIEBHAFSKY (H.-A.)..... 108
LIESEGAND (R.-E.)..... C.P.26
LIESER (Th.).... C.P.21
LINCOLN (R.-M.). 115
LINDENBERG (E.). 123
LISTER (M.-W.).. C.P.25
LOCHET (B.)..... C.P.21
LOCHTE (H.-L.).. 112
LŒBERING (J.)... C.P.22
LŒFFLER (O.-H.). C.P.20, C.P.27
LOFDAHL (L.-J.). 119
LONG (F.-A.).... C.P.27, C.P.29
LONG (H.-H.).... 123
LONGI (Y.)..... 105
LOTCHE (H.-L.).. 112
LOWRY (O.-H.).. 122
LUCAS (H.-J.).... 109
LUDER (W.-F.)... C.P.26
LUDMILA (J.).... 122
LUPPO-CRAMER... C.P.26
LUTZ (R.-E.).... 109
LUX (A.-R.)..... 107
MAC BAIN (J.-W.) 118. C.P.25
MAC CARTHY (J.-L.)..... 119, 120
MAC CULLOUGH (J.-D.)..... C.P.21
MACHU (W.)..... C.P.29
MAHL (H.)..... C.P.29
MAHR (L.)..... 121
MALFITANO (G.).. 123
MALONE (G.-B.).. 108
MANNICH (C.).... 112
MARKHAM (A.-E.). C.P.20, C.P.26
MARSH (G.) 122
MARVOTT (A.-A.). C.P.18
MATTHES (A.).... C.P.21, C.P.22
MAYO (F.-R.).... C.P.23
MEER (C.-V.-D.).. C.P.31
MELLOR (D.-P.).. C.P.19
MELOCHE (V.-W.) C.P.24
MERRILL (R.-C. Jr)..... 118
MILLER (R.-F.)... C.P.18
HINER (C.-S. Jr.). 107
MITTERMAIR (J.). 109
MOORE (G.-E.)... C.P.25
MOREAU (L.)..... C.P.28
MOSHER (W.-A.).. 107
MULLEN (J.-W.).. 110
MURAOUR (H.)... C.P.24
MURGULESCU (I.-G.)..... 121
MYRBAECK (K.).. 117
NÆSŒNEN (R.).. C.P.27
NATELSON (S.)... 111
NELLES (J.)..... 106
NEWBIRK (A.-E.). C.P.20
NEY (L.-F.)..... 116
NILSSON (G.).... C.P.29
NONN (L.-G. Jr.). 105
NUTTING (G.-C.).. C.P.27, C.P.29
NYSTROEM (H.).. 116
O'CONNOR (J.-J.). 118
ONETO (J.-F.).... 108
ORCEL (J.)..... 105
OSTWALD (W.)... C.P.20
OVAKIMIAN (G.).. 111
PACSU (E.)..... 110
PADDOCK (E.)... C.P.19
PARKE (H.-C.)... 109
PARKS (G.-S.).... C.P.25
PASCAL (P.)..... 120
PATRIDGE (E.-P.). C.P.25
PAULI (W.)..... C.P.31
PAULING (L.).... 108
PEREY (M.)..... C.P.17
PERGUSON (R.-P.) C.P.20
PERREN (R.)..... C.P.30
PETKE (F.-E.)... C.P.23
PFLUMACHER (A.). 105
PICTET (L.-W.).. C.P.19
PINSL (J.)..... 121
PITZER (K.-S.)... C.P.19
PLANKENHORN (E.) 110
PLATTNER (P.-A.). 106
PONGRATZ (A.)... 111
POPKIN (A.-H.).. 107
PORTEVIN (A.)... C.P.28
QUINTIN (M.).123, C.P.24
RAIZISS (G.-W.).. 117
RANDALL (M.)... C.P.25
REIBER (H.-G.).. C.P.26
REID (E.-E.)..... 108
REINHARD (O.)... C.P.24
REUTER (M.-A.).. C.P.24
RISSER (W.-C.)... 116
ROBINSON (A.-L.) C.P.27
ROHMER (R.)..... 105
ROLLEFSON (G.-K.)..... 107
ROSE (A.)..... 123
ROTH (H.)..... 121
ROTH (W.-A.).... 123, C.P.25
ROUSSET (A.).... C.P.21
RUBENS (S.)..... C.P.25
SACKTER (E.).... C.P.19
SANDER (A.)..... C.P.23
SCHACHOWSKOY (Th.)..... C.P.30
SCHAEFER (K.)... C.P.18
SCHEELE (W.) 123, C.P.22
SCHENK (P.-W.).. C.P.17
SCHLATTER (M.-J.) 109
SCHMID (E.-H.).. 121
SCHMID (G.)..... C.P.28
SCHMID (H.)..... C.P.28
SCHMIDT (Aw.)... 120
SCHMIDT (W.-J.). C.P.23, C.P.29
SCHNEIDER (A.).. C.P.28
SCHOELER (V.)... 120
SCHRAMM (G.).... 118
SCHROTER (R.)... 106
SCHUMACHER (H.-I.)..... C.P.23
SCHULTZ (C.-G.).. C.P.23
SCHULZ (G.-V.).. C.P.22
SCHWAB (G.-M.).. C.P.24, C.P.26
SCHWARZ (R.)... 105
SCHWARZ (H.)... C.P.22
SCOTT (L.-D.).... 110
SEAVOY (G.-E.).. 123
SEKORA (A.)..... C.P.32
SELWOOD (P.-W.). C.P.24
SEMERANO (G.)... 121
SERRUYS (M.)..... C.P.24
SERVIGNE (M.)... 105
SEYMOUR (W.-B.). C.P.32
SGUAITAMATTI (B.)..... C.P.30
SHAPIRO (H.)..... 108
SHIVE (B.)..... 112
SHYNE (W.-V. Jr.) 105
SIMEK (B.-G.).... 122
SINIGAGLIA (F.).. 121
SKAUPY (F.)..... 123
SKINNER (G.-S.).. 116
SMITH (G.-M.)... 111
SMITS (A.)..... C.P.25
SOLLNER (K.).... C.P.30
SOROOS (H.)..... 108
SPINGLER (H.)... C.P.24
SPRAGUE (J.-M.). 115
STACH (H.)..... 122
STAUDINGER (H.). C.P.20
STAUFF(J.) C.P.23, C.P.25, C.P.30, C.P.32
STAVELY (H.-E.). 113
STEIN (G.)..... 106
STENGEL (E.)..... 121
STEUER (E.)..... C.P.21
STEVENS (C.-M.). 116
STEWART..... 110
STIMSON (M.-M.). C.P.24
STOUT (J.-W.)... C.P.18
STRAUSS (E.).... 112
STRANSKI (I.-N.). C.P.29
STUART (A.-P.)... 116
STURTEVANT (J. M.)..... C.P.25
STURZ (O.)..... 121
SUTHERLAND (L.-H.)..... 107
SVANOE (H.)..... 123
SZUCS (F.)..... 117
TARDELL (D.-S.). 110
TATEI (M.)..... C.P.26
TAVASSOLI (A.-A.) C.P.18
TENDELOO (H.-I.) C.P.32
TEZAK (B.)..... C.P.21
THEILHEIMER(W.) C.P.30
THEIMER (H.).... C.P.20
THOMAS (H.-C.).. C.P.23
TIEDEMANN (O.). C.P.27
TOLLENAAR (D.).. C.P.25
TRAMITZ (E.).... C.P.25, C.P.26
TREADWELL (W.-D.)..... C.P.28
TREER (R.)..... C.P.32
TURKEVICH (J.).. C.P.24
ULMANN (M.)..... C.P.21
URECH (P.)..... 121
URIST (H.)..... 114
VALLEUR (J.).... C.P.21
VANSLYKE (D.-D.) 122
VERDIER (E.-T.). C.P.26
VERMAAS (D.).... C.P.22, C.P.32
VERNON (A.-A.).. C.P.26
VILA (A.)..... C.P.29
VINOGRAD (J.-R.).
VON A NTROPOFF (A.)..... C.I
VON EULER (H.).
VON STEIGER (J.). C.I
VON WACEK (A.).
VORSBURGH (W.-C.)..... C.I
WAGNER (J.)..... C.I
WAGNER (R.-B.).
WALACE (J.-M.)..
WALACE (W.-E.). C.I
WALL (F.-T.)....
WALTHER (H.)... C.I
WALTI (R.)..... C.I
WANNOW (H.-A.). C.I
WASH (G.).....
WATSON (G.-M.). C.I
WATZEL (R.)....
WAY (E.-L.)....
WEAVER (C.)....
WEBER (O.-H.)..
WEIBKE (F.)..... C.I
WEINER (R.).... 121, 122, C.I
WEISBROD (K.).. C.I
WELSHANS (L.-M.)
WERGIN (W.)..... C.P
WERNER (O.)....
WEST (C.-D.)..... C.P
WEST (K.-A.)....
WEST (T.-J.)..... C.P
WESTLAKE (H.-E.)
WHEELER (W.-R.)
WHITAKER (J.-S.)
WHITE (E.-V.)...
WHITMORE (F.-C.)
WHYTLAW-GRAY (R.)..... C.P.
WIELAND (Th.)..
WILSON (D.-M.)..
WINSLOW (A.-F.).
WINTER (L.-L.)..... C.P.
WISLICENOS (H.). C.P.
WITTEK (H.)..... C.P.
WŒHLISCH (E.).. C.P.
WOLF (L.)..... C.P.
WULF (P.)... 121, C.P.
YOHE (G.-R.)....
YOUNG (R.-G.)...
ZALESOW (J.)....
ZEIDLER.....
ZIEGLER (W.-M.).
ZIENTY (M.-F.)..
ZIMENS (K.-E.).. C.P.
ZUFFANTI (S.)....108, 10

CHIMIE MINÉRALE

Oxydation catalytique du tribromure de phosphore; JOHNSON C. R. et NUNN L. G. Jr (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 141-143). — Dans certaines conditions la valeur de tribromure de phosphore est oxydée, en présence d'oxydes d'azote et d'oxygène assez rapidement, mais sans explosion en oxybromure.

Sur la vitesse d'hydrolyse du pyrophosphate, du tripolyphosphate et de l'hexametaphosphate. Contribution à la connaissance des phosphates polymérisés. IV.; WATZEL R. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 356-359). — En accord avec les indications bibliographiques, les résultats des présents essais démontrent que l'hydrolyse des phosphates anhydres dépend beaucoup du *p*H des solutions. Pour chacun des trois phosphates examinés, existe un domaine de *p*H à l'intérieur duquel le phosphate considéré est stable : entre 8 et 9 pour le métaphosphate, $P_4O_{12}Na_4$ entre 10 et plus pour le pyrophosphate $P_2O_7Na_4$. De par sa composition, le tripolyphosphate $P_3O_{10}Na_5$ a une zone de stabilité intermédiaire : sa stabilité est maximum pour *p*H 10.

L'acide thiocyanique solide et liquide et ses relations avec les acides halogénés; BIRCKENBACH L. (*Chem. Ztg.*, 1942, **66**, 500-502). — En partant de l'idée que le radical SCN doit s'insérer dans la suite des halogènes et des pseudohalogènes et avoir un point de fusion très bas, on a solidifié l'acide SCNH sous vide, à la température de l'air liquide. Il fond à — 110°, commence à se polymériser en se colorant en jaune à — 50°, en donnant un solide qui, vers 0° se décompose en redonnant une masse liquide ou pâteuse. A l'état dissous, SCNH semble en équilibre mésomérique entre les formes $N \equiv C - S - H$ et $S = C = N - H$, la première prépondérante dans les solvants polaires et la 2e dans les solvants non polaires.

Sur les iodures de silicium; SCHWARZ R. et PFLUGMACHER A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1062-1071). — La réaction de I sur Si, à 650°, fournit le *tétraiodure* I_4Si, Eb : 287°,5, lequel, chauffé à 250° avec Ag, donne l'*hexaiodure* I_6Si_2. Le diodure I_2Si, n'a pu être obtenu. L'hexaiodure réagit avec HOK selon :

$$I_6Si_2 + 10HOK = 2SiO_2K_2 + 6IK + 4OH_2 + H_2$$

La décomposition de l'hexaiodure par la chaleur donne, à côté de I_4Si, un iodure non saturé $(ISi)_x$, fortement polymérisé. L'hydrolyse de ISi fournit un nouvel *oxyhydrure* $(Si_2O_2H_4)_x$, lequel est décomposé par la chaleur, dans le vide en H, SiO_2, Si, $(Si_2O_3H_2)_x$, jaune citron, et $(Si_6O_9H_2)_x$, couleur cuivre.

Le triméthylsilicate de potassium; HELFERICH B. et KRENKLER K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 530-531). — Le *triméthylsilicate de K* $(CH_3O)_3SiOK$ a été obtenu par action de HOK sur l'orthosilicate de méthyle $(CH_3O)_4Si$.

Méthodes pycnométriques de précision pour liquides et solides. IV. Nouvelle détermination de la densité du chlorure de potassium, du bromure de potassium et du bromure de sodium purs à 0°C; BATUECAS T. et FERNANDEZ-ALONSO J. L. (*Z. phys. Chem. A.*, **190**, 272-277). — Densités à 0° :

ClK : 1,9917 ± 0,0003 BrK : 2,7548 ∓ 0,0004

BrNa : 3,2109 ± 0.0005

La seule méthode ayant permis d'obtenir BrNa ne contenant que des traces de chlorure est la réaction de Br_2 sur l'oxalate de Na dissous. Une table annexe donne les volumes moléculaires et les constantes de réseau des chlorures et bromures de Na et K, calculées avec la valeur la plus récente de $N = 6{,}022.10^{23}$.

Sur la réduction de l'azotate de sodium par le calcium; CHRÉTIEN A. et LONGI Y. (*C. R.*, 1942, **214**, 669-670). — Un mélange à parties égales de NO_3Na et NO_2Na, donnant des cristaux mixtes fondant à la température minimum F. 225°, était chauffé à 250° dans un four électrique traversé par un courant de N_2. Des additions de 0,1 g de Ca étaient faites toutes les trois heures. NO_2Na était dosé par volumétrie indirecte, précipitation de NO_2Ag et titrage en retour de Ag par la méthode de Charpentier-Volhard mais en opérant dans l'alcool à 95° pour éviter la solubilisation de NO_2Ag. Les résultats montrent qu'il existe une quantité optimum de Ca donnant une quantité maximum d'azotite, soit 75 0/0 de la théorie; que la chaux catalyse à la fois la réduction de NO_3Na et la réduction de l'azotite, d'où une diminution du rendement au delà d'une certaine teneur en chaux par suite de la réduction de NO_2Na.

Sur la préparation et sur quelques propriétés du glucinium; ROHMER R. (*C. R.*, 1942, **214**, 744-746). — Après de nombreux essais de préparation du Gl par aluminothermie, les auteurs ont établi la méthode suivante qui permet d'éviter l'oxydation et de rassembler le métal seul. Un mélange intime de fluorure double F_2Gl, FNa et de Mg en pastilles est chauffé dans le vide (1/100 mm Hg) à 1350°. Le Gl est libéré quantitativement entre 600° et 700° par la réaction, non réversible à cette température,

$$F_2Gl, FNa + 3/2Mg \rightarrow Gl + Na + 3/2\ F_2Mg.$$

A 1350° le métal et le sel liquide se séparent en deux couches distinctes, Na et Mg ayant distillé sur un tube réfrigérant qui plonge dans le four. Après refroidissement le métal se dépose à la partie supérieure du creuset. La réaction inverse intervient cependant à la température usitée pour limiter le rendement. Le Gl déplace totalement Na de ClNa à 1000° dans le vide en présence d'un réfrigérant. Il réduit Al_2O_3, SiO_2, les phosphates en phosphures, et explosivement avec une flamme livide le ClO_3K.

Conductibilités électriques de la glucine et de la magnésie aux températures élevées; FŒX M. (*C. R.*, 1942, **214**, 665-666). — Les mesures ont été faites sur des cylindres de OGl et OMg préparés par compression et chauffés à 1200° ou 2100°, et sur des éprouvettes à section carrée de OMg pure et industrielle préalablement fondue à l'arc électrique. On a employé des électrodes de Mo pour OGl et pour OMg des électrodes formées elles-mêmes par des tubes de OMg pour éviter tout contact de l'éprouvette de mesure placée entre ces tubes avec les électrodes de graphite réducteur. Les mesures étaient faites en courant de N_2. Les variations de la résistivité des oxydes en fonction de la température suivent sensiblement une loi exponentielle. OGl paraissant être aux températures élevées un meilleur isolant que OMg. De faibles traces de SiO_2 ou d'eau dans les échantillons de OMg diminuent grandement leur résistance.

La réaction de bromures anhydres de terres rares avec le benzoate d'éthyle et la séparation du néodyme du lanthane; YOUNG R. C., ARCH A. et SHYNE W. V. jr (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 957-958). — Les bromures anhydres de La, Nd, Pr et Sm réagissent avec $C_6H_5COOC_2H_5$, en donnant C_2H_5Br et des benzoates insolubles dans l'eau. Les vitesses de réaction étant différentes pour La et Nd, la réaction a été utilisée pour la séparation presque quantitative des deux éléments.

Recherche d'éléments rares dans quelques minéraux du calcium; ORCEL J. et SERVIGNE M. (*C. R.*, 1942, **214**, 833-835). — En employant le procédé par luminescence récemment exposé (*Ibid.*, 1939, **208**, 1098), on a recherché les éléments rares de la powellite, de calcites et d'aragonites. La powellite est remarquable par sa grande pureté, l'échantillon examiné ne pouvant renfermer que moins de un dix-millionième des terres rares décelables par cette méthode; cette pureté rapproche ce minéral des molybdates naturels et de certaines scheelites riches en Mo. Mais cette powellite renfermait environ 1/100.000 de germanium, fait à rapprocher de la présence de traces de Mo dans la germanite de certains gîtes de Cu. Dans les calcites et les aragonites on a décelé quelques terres cériques, oxydes de Pr et de Sa, en proportion de l'ordre de 1/100.000. La dispersion de ces terres cériques paraît fréquente dans les minéraux de gîtes hydrothermaux d'origines diverses, et très restreinte dans les gîtes dus à des phénomènes superficiels. Partout où se rencontrent ces éléments rares on a noté l'absence de terres yttriques.

La structure du sulfocyanure ferrique et sa dissociation en solution aqueuse. BENT H. E. et FRENCH C. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 568-572). — Les coefficients d'extinction moléculaire des solutions aqueuses de $(CNS)_3Fe$ ont été mesurés, à *p*H et à force ionique constants, en faisant varier la concentration soit de l'ion ferrique, soit de SCN^-. De ces mesures et des expériences sur la migration ionique dans un champ électrique on tire la conclusion que la coloration du complexe est due à l'ion $CNSFe^{++}$. On a calculé la constante de dissociation du complexe ainsi que du complexe correspondant avec les ions Cl^- :

$$(FeCl^{++} = Fe^{+++} + Cl^-)$$

Métaux réfractaires; FUSTIER M. (*Chimie et Industrie*, 1942, **48**, 64-75). — Intéressante mise au point traitant des minerais, de la métallurgie du molybdène, du tungstène et du tantale, de leurs propriétés mécaniques et physiques et de leurs applications.

Sur le comportement du tétrachloroaurate(III) de sodium aux très hautes dilutions et l'extraction de l'or de l'eau de mer; BAUR E. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 1202-1225). — A une solution de ClNa à 3 0/0, on ajoute des quantités de Cl_4Au telles que les teneurs en or varient de 11 à 0,001 mg par litre, et on étudie l'adsorption de l'or par des dispersions ou suspensions de matières diverses : poudre de verre, permutite, farine de bois, papier, cellulose, charbon, sulfure de plomb et par des sols de soufre colloïdal. On observe dans certaines conditions une fixation presque intégrale. On établit un projet d'obtention technique de l'or des océans, par adsorption sur farine de bois, combustion et extraction de l'or des cendres. (Allemand.)

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

William Lash Miller (1866-1940); BANCROFT W. D. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 1-2). — Nécrologie.

Méthodes nouvelles de préparations en chimie organique. IV. L'adsorption chromatographique; BROCKMANN H. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 384-390). — Exposé d'ensemble sur les travaux relatifs à cette méthode, spécialement sur la technique de l'adsorption chromatographique (appareils d'adsorption, adsorbants, solvants, opérations successives, « ultrachromatographie »), sur ses emplois pour la préparation de substances pures, l'analyse qualitative et quantitative, et sur les relations entre l'adsorption et la constitution.

Méthodes nouvelles de préparation de la chimie organique. III. Oxydations par le tétracétate de plomb et l'acide periodique; CRIEGEE R. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 321-326). — Revue de la littérature sur les préparations réalisées : 1° Par oxydation au moyen du tétracétate de Pb : déshydrogénations-substitution de H par $O.CO.CH_3$, puis OH — addition sur une double liaison de deux groupes $O.CO.CH_3$ — scission des α-glycols entre les 2 atomes C porteurs de groupes OH, avec formation d'aldéhydes ou cétones — scission analogue des α-hydroxyacides, α-diamines, α-aminoalcools, α-aminoacides; 2° Par oxydation au moyen de l'acide periodique : scission des α-glycols, des α-hydroxyaldéhydes, α-hydroxyamines, α-hydroxyacides, α-hydroxycétones.

Méthodes nouvelles de préparation en chimie organique. V. L'introduction du fluor dans les molécules organiques; BOCKEMUELLER W. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 419-424). — Exposé des méthodes principales : fixation de FH sur les doubles liaisons, substitution du fluor à l'hydrogène, aux autres halogènes par l'emploi de FH ou des fluorures de Sb, K, Zn, Ag, Hg, par formation de fluorures et fluoborates de diazoniums.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. VI. Utilisation d'oxydations et de réductions biochimiques pour des préparations; FISCHER F. G. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 461-471). — Exposé d'ensemble sur l'usage de divers groupes de réactions biochimiques d'oxydation ou réduction par les levures, les bactéries ou même les organismes animaux : réduction d'aldéhydes et de cétones en alcools, déshydrogénation d'alcools secondaires en cétones, oxydation d'aldéhydes en acides, hydrogénation de composés éthyléniques ayant en α un groupe carbonyle ou un groupe alcool primaire, oxydation de groupes CH_3 en groupes carboxyles. Ces méthodes ont comme avantages : leur sélectivité qui permet de localiser l'action à des groupements bien déterminés en laissant intacts d'autres points sensibles de la molécule, et la possibilité d'obtenir des corps optiquement actifs. Les cas d'application au groupe des stéroïdes sont traités à part.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. XVII. Déshydrogénations au moyen du soufre, du sélénium et des métaux du platine; PLATTNER P. A. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 131-137 et 154-158). — Exposé général spécialement sur les points suivants : possibilité de conservation des groupements fonctionnels, la déshydrogénation comportant seulement la transformation du squelette carboné en un squelette « aromatique »; hydrogénation simultanée, élimination des groupes méthyle quaternaires, déplacement ou élimination des chaînes latérales, élargissement, rétrécissement ou transformation de cycles, cyclisation, déshydrogénation seulement partielle, décomposition de dérivés partiellement hydrogénés de substances aromatiques en un composé aromatique et un composé saturé. Pour la majorité des cas, on distingue les effets de la déshydrogénation par S ou Se et de la déshydrogénation catalytique par Pt ou Pd.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. IX. Substitutions sur les composés aliphatiques; NELLES J. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 77). — Exposé des principes de procédés nouveaux ou des perfectionnements récents de procédés anciens, spécialement en ce qui concerne l'halogénation des carbures, la nitration, l'obtention de sulfochlorures, d'alcools, d'éthers, d'amines, d'aldéhydes, de cétones, d'acides.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. X. Synthèses au moyen du diazométhane; EISTERT B. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 99-105 et 124-131). — Exposé des travaux récents, notamment sur la structure électronique des formes mésomériques du diazométhane, et ses principaux modes de réaction : avec les corps à hydrogène « acide », avec les composés carbonylés et thiocarbonylés, avec les chlorures d'acides, donnant les diazocétones, dont on rappelle les possibilités pour les synthèses, avec les composés à liaisons multiples entre atomes de carbone, avec les radicaux libres.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. X. Synthèses au moyen du diazométhane (Complément); EISTERT B. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 118-120). — Compléments à l'exposé général précédemment paru (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 99, 124, 308), spécialement en ce qui concerne les réactions avec les corps à hydrogène « acide », les composés carbonylés, les halogénures d'acides organiques, les corps à liaisons multiples, la préparation de diazoalcools.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. XI. Oxydations au moyen de l'anhydride sélénieux; STEIN G. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 146-152). — Exposé des travaux sur les oxydations par SeO_2 et leur spécificité, en particulier : pour formation de groupes CO aux dépens de groupes CH_2 ou CH_3 voisins d'un groupe CO; oxydation de groupes CH_2 ou CH_3 voisins d'une double liaison; oxydation en groupes CO d'atomes de carbone liés par une liaison multiple; déshydrogénation de composés ayant 2 doubles liaisons en 1.4.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. XIII. Hydrogénations au moyen des catalyseurs de Raney; SCHROETER R. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 229-234). — Exposé des travaux récents sur la préparation du catalyseur de Raney, la possibilité d'emploi d'autres métaux que Ni, les propriétés des catalyseurs obtenus, spécialement comme catalyseurs d'oxydation, de réduction, de déshydrogénation, et d'hydrogénation.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. XIII. Hydrogénations au moyen des catalyseurs de Raney; SCHROETER R. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 252-260). — Exposé des résultats obtenus par les divers auteurs dans l'hydrogénation des éthyléniques, des acétyléniques, des composés carbonylés et carboxylés, dans la fabrication des amines par hydrogénation (et réduction), dans la réduction des composés halogénés et l'hydrogénation des noyaux aromatiques et hétérocycliques.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. XIV. Le fluorure de bore comme catalyseur dans les réactions chimiques; KAESTNER D. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 273-281 et 296-304). — Exposé d'ensemble sur les catalyses par BF_3 et par certains de ses complexes avec des molécules hydroxylées : estérifications; fixation de C_2H_2 et d'autres acétyléniques; polymérisations, isomérisations et cyclisations d'oléfines; fixation sur des composés aromatiques de substituants : alcoyles, acyles; sulfonation, nitration; transformations d'esters phénoliques en acylphénols, changement de position d'halogènes dans des éthers aromatiques; synthèse de β-dicétones, d'esters β-cétoniques, de β-céto-anhydrides; décomposition d'éthers; formation de sels d'oxonium tertiaires et leurs possibilités réactionnelles.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. XV. Hydrogénations au moyen du catalyseur oxydes de Cu-Cr; GRUNDMANN Ch. (*Angew. Chem.*, 1941, 469-474). — Résumé des résultats publiés sur la fabrication du catalyseur par pyrogénation de chromate cupro-ammonique, sur les hydrogénations réalisables : saturation de liaisons non saturées, réductions d'aldéhydes et cétones en alcools, réduction de groupes carboxyliques en groupes alcooliques, d'amides en amines, hydrogénations sélectives diverses.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. XVI. Les méthodes de synthèse diénique; ALDER K. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 53-58). — Exposé général sur les conditions de la synthèse diénique, spécialement sur les catégories de corps agissant comme diènes (diènes conjugués proprement dits, énines, diénines, pseudo-diènes) et comme philodiènes (composés à liaison non saturée entre carbones en α.β d'un groupe polaire non saturé, ou d'un groupe polaire saturé, ou non polaire saturé; corps à liaison non saturée entre atomes dont l'un ou les deux peuvent être N ou O.)

Une partie consacrée aux exemples paraîtra dans une publication d'ensemble qui réunira tous les articles de la série.

Désamination, amination et transfert de groupe aminé d'une molécule à une autre; WIELAND Th. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 147-151). — Exposé général sur les transformations par déplacement de groupe aminé : désamination, par oxydation au moyen d'oxydases plus ou moins spécifiques,

des composés du type $R_1R_2C.NH_2$ (et de leurs dérivés N-substitués) avec perte de NH_3 et formation d'aldéhydes, (ou d'acides α-cétoniques à partir des acides α-aminés); amination inverse par d'autres enzymes ou par voie chimique (donnant des amines acylées); réaction des composés carbonylés avec les amines; transport réversible d'un groupe NH_2 d'un acide aminé à un acide cétonique.

Comparaison de chlorures métalliques comme catalyseurs pour la synthèse de cétones d'après Friedel-Crafts; Dermer O. C., Wilson D. M., Johnson F. M. et Dermer V. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2881-2883). — On a essayé 39 chlorures métalliques anhydres comme catalyseurs pour la synthèse de la *p*-méthylacétophénone à partir de chlorure d'acétyle et de toluène, d'après Friedel-Crafts. 28 de ces chlorures n'ont pas montré de pouvoir catalytique, au point d'ébullition du toluène. Pour les autres, on a établi l'ordre suivant (par activité décroissante): Cl_3Al, Cl_5Sb, Cl_3Fe, Cl_4Te, Cl_4Sn, Cl_4Ti, Cl_4Tc, Cl_3Bi, Cl_2Zn. Plusieurs de ces catalyseurs provoquent une diminution rapide des rendements avec augmentation de la durée de la réaction, sans doute parce qu'ils catalysent l'auto-condensation des produits de réaction. Plusieurs de ces catalyseurs, surtout Cl_4Ti, donnent des rendements maxima avec des rapports catalyseurs chlorure d'acide plusieurs fois supérieurs au rapport 1 : 1 employé d'habitude.

Métaux alcalins et alcalino-terreux comme catalyseurs d'hydrogénation de composés organiques; Bergstrom F. W. et Carson J. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2934-2936). — On a hydrogéné plusieurs substances organiques (naphtalène, anthracène, stilbène, pyridine, quinoléine, cinnamate de Na) avec de l'hydrogène sous forte pression, à 130°-260° en présence de Li, Na, K ou Ca métalliques comme catalyseur. Les seules substances passibles d'hydrogénation sont celles auxquelles le métal s'additionne; l'hexène, le dipentène et le benzène ne sont pas touchés. Quelques-unes des hydrogénations observées avec le Na comme catalyseur, sont dues à une hydrogénolyse du produit d'addition de Na sur une double liaison, car on a obtenu de l'hydrure de Na dans ces réactions; l'hydrure ne se forme pas en chauffant, sous les mêmes conditions, le Na avec l'hydrogène. Une partie des hydrogénations doit être due à l'activité catalytique spécifique de l'hydrure de Na observée par Hugel et coll. (*Bull. Soc. Chim. France*, 1931, **49**, 1042; 1932, **51**, 639-644).

Quelques réactions du radical acétyle; Anderson H. W. et Rollefson G. K. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 816-821). — Plusieurs observations des auteurs indiquent que lors de la photolyse de l'acétone, du diacétyle ou du bromure de l'acétyle, il se forme des radicaux acétyles libres doués d'une énergie tellement élevée qu'ils se décomposent spontanément en CH_3 et CO. Le rendement de ce dernier gaz a été mesuré pour les trois réactions photochimiques entre 0° et 140°. Ces mesures ainsi que l'étude du rendement en fonction de la pression de $(CH_3CO)_2$ et de l'influence de gaz étrangers permet de se rendre compte de la compétition entre les réactions de décomposition et d'association des radicaux libres.

Sur l'appréciation de la volatilité de substances organiques; Kofler L. et Doser H. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 13-14). — On observe, au microscope chauffable, moyennant une vitesse d'échauffement voisine de 4° par minute au voisinage du point de fusion, l'évolution de la substance à étudier. Au-dessous de la température de fusion, on voit apparaître, à la surface inférieure du couvre-objet, sur laquelle on règle la mise au point, des cristaux ou des gouttelettes provenant de la sublimation. On note la température à laquelle ce phénomène est observé comme température de sublimation commençante. Les valeurs trouvées ne sont pas les températures minima auxquelles la sublimation est possible, mais elles sont bien reproductibles et ont un intérêt de comparaison. La courbe des points de sublimation en fonction des points de fusion est une droite dont la pente est inférieure à 45°, de sorte que la différence entre les points de sublimation et les points de fusion augmente en même temps que ceux-ci.

COMBINAISONS ORGANO-MÉTALLIQUES

Réductions par le réactif de Grignard. IX. Études poursuivies sur la réduction des halogénures d'acides; Whitmore F. C., Whitaker J. S., Mosher W. A., Breivik O. N., Wheeler W. R., Miner C. S. jr, Sutherland L. H., Wagner R. B., Clapper T. W., Lewis C. E., Lux A. R. et Popkin A. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **139**, 643-654). — On a étudié l'influence de divers facteurs (présence de Mg libre, de l'halogène, de la concentration en réactif de Grignard, de l'ordre d'addition des réactifs, de la structure du chlorure d'acide et du réactif de Grignard) sur la réduction des halogénures d'acides par les magnésiens. On a traité le chlorure de *t*-butylmagnésium (I) avec les substances suivantes (les chiffres en parenthèses indiquent les rendements): *a*) le chlorure de diéthylacétyle donne le *2-éthyl-1-butanol* (18-30 0/0) et le *2.2-diméthyl-4-éthyl 3-hexanol* (43-68 0/0). L'augmentation de la concentration de I augmente légèrement le rendement en alcool primaire et diminue celui de l'alcool secondaire; *b*) l'aldéhyde diéthylacétique donne les mêmes deux alcools (19 et 60 0/0). Il donne par déhydratation le 2.2-diméthyl-4-éthyl-3-hexène et par oxydation la 2.2-diméthyl-4-éthyl-hexanone. Cette cétone est réduite en alcool secondaire par I, mais très lentement; *d*) le chlorure d'éthylbutylacétyle donne avec I le 2-éthylhexanol (29 0/0) et le *2.2-diméthyl-4-éthyl-3-octanol* (II) (64 0/0), *phényluréthane* F. 96°-97°. La pyrolyse de l'acétate de II donne le *2.2-diméthyl-4-éthyl-3-octène* qui est scindé, par ozonolyse, en aldéhyde triméthylacétique et 3-heptanone; *f*) l'addition d'iodure de Mg dans la réaction *a*) diminue les rendements à 19 et 43 0/0 et augmente la quantité de produits à Eb supérieur; *g*) le chlorure de néopentyl-acétyle donne avec I le *2.2.6.6-tétraméthyl-3-heptanol* (67 0/0) F. 58°-59°, *acétate* Eb_{150}: 152° (III), *α-naphtyluréthane* 92°, *3.5-dinitrobenzoate* 99°,5; *h*) La pyrolyse de l'acétate de III donne le *2.2.6.6-tétraméthyl-3-heptène*; *i*) le chlorure de butyryle, additionné de la solution de I donne la 2.2-diméthyl-3-hexanone (21 0/0), le butyrate de 1-butanol (11 0/0) et le 2.2-diméthyl-3-hexanol (36 0/0); *j*) le chlorure d'isobutyryle, additionné de la solution de I donne la *2.2.4-triméthyl-3-pentanone* (17 0/0), Eb_{757}: 131°-140°, *oxime* F. 142°-143° l'isobutyrate d'isobutanol et le *2.2.4-triméthyl-3-pentanol* (45 0/0), *phényl-uréthane* F. 86°-87°; *k*) la méthyl-iso-propyl-cétone donne avec I 29 0/0 de méthyl-*i*-propylcarbinol, le produit de la condensation aldolique, *2.3.6-triméthyl-3-heptanol-5-one* (18 0/0) Eb_{16}: 98°, *semicarbazone* F. 116° et 46 0/0 de cétone récupérée, probablement par suite de la formation de l'énolate chloromagnésique; *l*) le chlorure de dinéopentyl-acétyle donne 60 0/0 de *2.2-dinéopentyléthanol* et 17 0/0 de *2.2.6.6-tétraméthyl-4-néopentyl-3-heptanol*; *m*) le chlorure de lauroyle donne 13 0/0 d'alcool laurylique 67 0/0 de *2.2-diméthyl-3-tétradécanol* et 10 0/0 de laurate de 2.2-diméthyl-3-tétradécanol-*n*) le chlorure de méthyl-*t*-butylnéopentylacétyle donne 19 0/0 de *2.4.4-triméthyl-2-butyl-1-pentanol*, *3.5-dinitrobenzoate* F. 83°-84°, et, ce qui est étonnant, 62 0/0 d'*aldéhyde méthyl-t-butylnéopentyl-acétique*, *2.4-dinitrophényl-hydrazone* F. 153°; *o*) le chlorure d'acétyle dans le di-*n*-butyle donne avec I une trace d'aldéhyde triméthyl acétique, 9 0/0 de pinacolone, 5 0/0 de mésityloxyde, 11 0/0 d'acétate de pinacolyle et 2 0/0 d'acétate de *n*-butyle; *p*) l'iodure de diéthylacétyle donne des produits comme le chlorure et le bromure, mais aussi beaucoup de substances à Eb plus élevée; *q*) le chlorure de méthylnéopentylacétyle donne avec I 17 0/0 de *2.4.4-triméthyl-1-pentanol* Eb_{22}: 78°-80°, *3.5-dinitrobenzoate* Eb 72°,5-73°,5, *α-naphtyluréthane* F. 70° et 67 0/0 de *2.2.4.6.6-pentaméthyl-3-heptanol*, Eb_{22}: 102°-106°; *r*) le chlorure de phényl-acétyle donne avec I 9 0/0 de 2-phényléthanol et 15 0/0 de phényl-*t*-butylcarbinol avec 20 0/0 de son ester phénylacétique; *s*) le chlorure de diphénylacétyle donne 67 0/0 de 2.2-diphényléthanol; *t*) le chlorure de *t*-butylacétyle donne avec I 5 0/0 de néopentylcarbinol et 48 0/0 de *néopentyl-t-butylcarbinol*, F. 51°-52°; *u*) le chlorure de triméthylacétyle donne de l'alcool néopentylique, de la di-*t*-butyl-cétone et 1 0/0 d'aldéhyde triméthylacétique; *v*) le chlorure de *t*-butylacétyle donne le *t*-butylnéopentylcarbinol, une trace de néo-pentylcarbinol et 1 0/0 d'aldéhyde *t*-butylacétique; *w*) le chlorure de triéthylacétyle et le chlorure de *n*-tributylacétyle donnent 89 0/0 de *2.2-diéthyl-1-butanol* Eb_{18}: 75°, *α-naphtyluréthane* F. 133°-134° et 88 0/0 de *2.2-n-dibutyl-1-hexanol* Eb_3: 114°-118°, *phényluréthane* F. 77°, respectivement.

Le chlorure de *t*-amylmagnésium réagit de la façon suivante: la méthyl-isopropylcétone donne 50 0/0 de *méthyl-i-propylcarbinol*, 35 0/0 de *2.3.6-triméthyl-3-heptène-5-one*; le chlorure de diéthylacétyle donne 74 0/0 de *2-éthyl-1-butanol*, Eb_{150}: 99°-103°, *α-naphtyluréthane* 63°-64° et 7 0/0 de *3.3-diméthyl-5-éthyl-4-heptanol* Eb_{150}: 150°-153°, *α-naphtyluréthane* 85°. L'aldéhyde diéthylacétique donne les mêmes alcools (rendement 67 et 21 0/0); le chlorure d'éthylbutylacétyle donne 74 0/0 de *2-éthyl-1-hexanol* Eb_{10}: 118° et 15 0/0 de *3.3-diméthyl-5-éthyl-nonanol* Eb_{16}: 125°-127°, *phényluréthane* F. 91°-92°. Le chlorure de triméthyl-acétyle donne l'*alcool néopentylique* (97 0/0), *phényluréthane* F. 112°. Le chlorure de lauroyle donne 54 0/0 d'*alcool laurique* F. 24°, *α-naphtyluréthane* F. 79°-80° et 17 0/0 de *3.3-diméthyl-4-pentadecanol* Eb_{16}: 190°. Le chlorure de méthyl-*i*-butylnéopentylacétyle donne l'aldéhyde *méthyl-t-butylnéopentylacétique* (78 0/0) F. 24°, *2.4-dinitrophénylhydrazone* F. 153° et 19 0/0 de *2-méthyl-2-t-butyl-2-néopentyléthanol* Eb_{22}: 118°-120°. L'acide éthylbutylacétique ne subit pas de changement, en présence du réactif de Grignard. L'aldéhyde cinnamique ne donne pas d'alcool cinnamique mais le produit d'addition en I : 4 : le *4.4-diméthyl-3-phényl-hexanal* (10 0/0) Eb_{24}: 130°-131°, *2.4-dinitrophénylhydrazone* 130°-131°. L'oxyde de mésityle donne un mélange difficile à séparer, contenant la *méthyl-i-butylcétone*, une dioléfine en C_{11}, du *4-méthyl-3-pentène-2-ol* impur et 16 0/0 de *4.4.5.5-tétraméthyl-2-heptanone* Eb_{25}: 118°-120°, *2.4-dinitrophénylhydrazone* F. 114°, formé par addition en 1 : 4.

Par réaction avec le bromoforme, on en obtient l'*acide 3.3.4.4-tétraméthylhexanoïque*, F. 41°-42°, *anilide* F. 153°. L'aldéhyde isobutyrique donne 84 0/0 d'alcool isobutylique. Le chlorure d'isobutyryle donne l'isobutyrate d'isobutyle (44 0/0). Le chlorure d'acétyle, dans l'éther éthylique, donne 9 0/0 de *méthyl-i-amyl-cétone*, 9 0/0 de *3.4-diméthyl-3-pentène-2-one* Eb_{14} : 73°-83°, *semicarbazone* F. 185°,5-187°,5; il n'y a pas d'oxyde de mésityle.

Le chlorure d'*i*-butylmagnésium donne, avec le chlorure de triméthyl acétyle 61 0/0 d'*alcool néopentylique* et 26 0/0 de *2.2.5-triméthyl-3-hexanol*. Le chlorure de néopentylmagnésium donne avec le chlorure de triméthyl-acétyl 87 0/0 de *2.2.5.5-tétraméthyl-3-hexanone*.

La réaction de redistribution. Les affinités relatives du mercure et du plomb pour les radicaux méthyle et éthyle; CALINGAERT G., SOROOS H. et SHAPIRO H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 947-948). — On avait déterminé dans une étude précédente la « constante d'affinité relative »

$$K = \frac{(Mé\text{-}Hg)(Et\text{-}Pb)}{(Et\text{-}Hg)(Mé\text{-}Pb)}$$

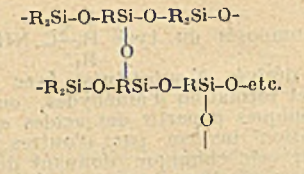
pour des mélanges à 50 0/0 de $Pb(CH_3)_4$ et $Hg(C_2H_5)_2$ ou $Pb(C_2H_5)_4$ et $Hg(CH_3)_2$. Les nouvelles expériences des auteurs montrent que la constante est indépendante des proportions relatives des radicaux méthyle et éthyle et du nombre de liaisons de Pb ou Hg.

Les alcoyles des éléments du troisième groupe. I. Études en phase vapeur de alcoyles d'aluminium, gallium et indium; LAUBENGAYER A. W. et GILLIAM W. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 477-479). — D'après les mesures des densités de vapeurs, Al-triméthyle est dimère à 70° et il se dissocie avec l'augmentation de la température; chaleur de dissociation 20,2 Cal. Al-triéthyle est associé à 150°, pour 12 0/0, en dimères. Ga- et In-triméthyles sont monomères à l'état de vapeur.

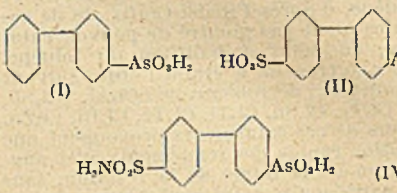
Les alcoyles des éléments du troisième groupe. II. Étude de diffraction électronique d'indium-triméthyle; PAULING L. et LAUBENGAYER A. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 480-481). — Détermination de la distance In-C : 2,16 Å.

Bichlorure de diméthylsilicium et trichlorure de méthylsilicium; GILLIAN W. F., LIEBHAFSKY H. A. et WINSLOW A. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 801-803). — Préparation de $(CH_3)_2SiCl_2$ et de CH_3SiCl_3 par la méthode de Grignard. Les points d'ébullition et de fusion des deux composés ont été déterminés.

Polymères d'oxydes de méthylsilicium; ROCHOW E. G. et GILLIAM W. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 798-800). — Les polymères ont été préparés soit par l'action de CH_3MgBr sur $SiCl_4$ suivie d'une hydrolyse soit par hydrolyse de mélange de CH_3SiCl_3 et $(CH_3)_2SiCl_2$. Substances résineuses probablement à structure du siloxane :



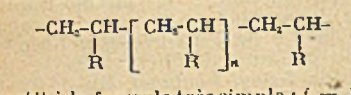
Acides sulfophénylarsoniques et certains de leurs dérivés. V. Acides-*p* (*p*-sulfophényl)- et *p*-(*p*-sulfonamidophényl) - phénylarsoniques; ONETO J. F. et WAY E. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3068-3070). — Synthèse des substances suivantes : *Acide p-(phényl)-phénylarsonique* F. 109°-110° (I) d'après Scheeler (Brev. fr. 624.028) par diazotation de *p*-aminobiphényl et réaction avec $AsCl_3$. *Acide p-(p-sulfophényl)-phénylarsonique* (II) par sulfuration de I. *Chlorure de l'acide p-(p-sulfophényl)-phénylarsonique* (III) par chlorosulfonation de I.



Acide p-(p-sulfonamidophényl)-phénylarsonique (IV) par traitement de III avec NH_3. *p-(p-sulfonamidophényl)-phényldiiodoarsine*, F. au-dessus de 200° par chauffage de IV avec HJ. *Oxyde de p-(p-sulfonamido-phényl)-phénylarsine* par traitement de V avec NH_3.

COMPOSÉS ACYCLIQUES

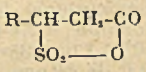
Élimination de substituants de polymères vinyliques. II.; WALL F. T. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 821-825). — En traitant un polymère mixte de chlorure et d'acétate vinyliques avec Zn, une partie de Cl est éliminée sous forme de Cl_2Zn. L'auteur cherche à déterminer par une méthode statistique la fraction *f* de Cl restant dans le cas où le polymère n'a pas de substituants en positions 1.3 mais a la structure :



Il aboutit à la formule très simple : $f = 1 - x$ x étant la fraction molaire de Cl dans les substituants. Il montre d'autre part que la formule qui a été déduite précédemment pour le cas de substituants distribués au hasard ($f = e^{-x}(1-x/2)$ est valable quels que soient les taux relatifs d'élimination de paires se substituant en position 1-2 ou 1-3.

Densités et indices de réfraction de hydrocarbures non saturés; HUGGINS M. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 916-920). — Les valeurs expérimentales qu'on trouve dans les tables présentent des écarts de l'additivité qu'on avait trouvée précédemment, valable pour les hydrocarbures saturés. On propose des équations empiriques, dans lesquelles on tient compte des caractères des liaisons et de la nature et du nombre d'atomes attachés aux 2 atomes d'une liaison donnée.

Sur l'introduction directe de groupes « sulfones » dans les composés aliphatiques au moyen de mélanges de chlore et de gaz sulfureux et de chlorure de sulfuryle; HELBERGER J. H. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 172-174). — Revue des travaux théoriques et des brevets relatifs à la fixation du radical SO_2Cl sur les carbures aliphatiques linéaires ou cycliques, au moyen de mélanges $SO_2 + Cl_2$ ou de SO_2Cl_2. On rappelle les hypothèses faites sur les mécanismes de ces réactions et de celles qui, à partir des acides carboxyliques, aboutissent à la formation d'un anhydride interne du type :



puis aux acides sulfonés en β, à leurs esters et à leurs amides.

La préparation de quelques acides alcane - α.ω - disulfoniques; ZUFFANTI S. et HENDRICKSON R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2999-3000). — On a préparé les acides α-ω-disulfoniques de l'éthane, propane butane, pentane, hexane et décane, d'après la méthode de Stone (*J. amer. chem. Soc.*, 1936, **58**, 488). On les caractérise par les points d'ébullition, de fusion et par leurs sels de *m*-toluidine. *Acides α.ω-disulfoniques* (en parenthèses les F. de leurs sels de *m*-toluidine). *éthane-* F. 97° (F. 230°); *propane-* $Eb_{1,4}$: 157° (F. 222°); *butane-* F. 84 (F. 214°); *pentane* $Eb_{1,7}$: 198° (F. 187°); *hexane-* F. 78° (F. 158°); *decane-* F. 76° (F. 178°). Ces acides sont solubles dans l'eau et l'alcool, insolubles dans l'éther, CCl_4, le benzène et l'acétone. Ils sont légèrement hygroscopiques.

Sur les composés organiques du sulfocyanogène; KAUFMANN H. P. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 168-169). — Revue des possibilités offertes par les sulfocyanures d'alcoyles pour des fabrications en chimie organique, des applications techniques, ainsi que de leurs effets physiologiques.

Nouvelles méthodes de préparation en chimie organique. XII. Méthodes de fabrication de dérivés organiques du sulfocyanogène; KAUFMANN H. P. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 195-199). — Revue des procédés récents de fixation du radical SCN : par échange entre dérivés organiques halogénés, ou esters sulfuriques ou thiosulfuriques et sulfocyanures métalliques — par le sulfocyanogène $(SCN)_2$ préformé ou naissant — par le sulfocyanure de Cu^{II} qui se transforme en sulfocyanure de Cu^{I} en cédant SCN à un composé organique — par électrolyse d'un sulfocyanure libérant SCN, en présence d'un composé organique.

Rapports entre structure et propriétés physiques de quelques octanols isomères; DOROUGH G. L., GLASS H. B., GRESHAM T. L., MALONE G. B. et REID E. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3100-3110). — On a préparé les quatre octanes à chaîne normale et 18 méthylheptanols, dont les six suivants sont nouveaux : *2-méthyl-heptanol-1* Eb : 175°,4, par condensation du magnésien de 2-bromoheptane avec le formaldéhyde; *5-méthyl-heptanol-1* Eb : 186°,5 par condensation du magnésien de 1-bromo-3-méthylheptane avec l'éthylène-oxyde; *5-méthyl-heptanol-2* Eb : 171°,9 par condensation du magnésien de 1-bromo-3-méthylpentane avec l'aldéhyde acétique; *3-méthylheptanol-4* Eb : 164°,7 par condensation du magnésien de 2-bromobutane avec l'aldéhyde *n*-butyrique; *3-méthyl-heptanol-2* Eb : 166°,1 par condensation du magnésien de 2-bromohexane avec l'aldéhyde acétique; *4-méthyl-heptanol-1* Eb : 182°,7 par condensation du magnésien de 1-bromo-2-méthylheptane avec l'oxyde d'éthylène. *α-naphtylurethanes : octanol-1* F. 67°; *octanol-3* F. 54°; *octanol-4* F. 65°,5; *4-méthyl-heptanol-4* F. 90°; *3-méthyl-heptanol-3* F. 52°; *2-méthyl-heptanol-2* F. 57°,5; *2-méthyl-heptanol-3* F. 73°; *2-méthylheptanol-4* F. 70°; *6-méthylheptanol-1* F. 68°,5; les autres uréthanes sont liquides. *3.5-dinitrobenzoates* : les alcools tertiaires n'en donnent pas. Les suivants ont été obtenus à l'état cristallisé : *octanol-1*, 60°,8; *octanol-2*, F. 32°,3; *octanol-3*, F. 69°,4; *octanol-4*, F. 53°,9; *6-méthylheptanol-1* F. 58°,3; *2-méthylhepta-*

nol-1, F. 50°,6; *2-méthylheptanol-3*, F. 38°,5; *2-méthylheptanol-4*, F. 71°,7; *6-méthyl-heptanol-2*, F. 34°,4; *3-méthyl-heptanol-4*, F. 91°,8; *5-méthyl-heptanol-3*, F. 89°,8; *4-méthyl-heptanol-3*, F. 92°,4. On a distillé ces 22 alcools dans des appareils de haute précision et on a mesuré les constantes suivantes : Eb., chaleur latente de vaporisation, élévation du point d'ébullition par rapport à l'hydrocarbure correspondant, F., densité, indice de réfraction, solubilité dans l'eau, vitesse d'estérification, fluidité, oxydation à basse température, toxicité (pour Lupus albus, Poisson rouge, Tritons et Têtards). Les résultats sont résumés dans plusieurs tableaux et graphiques. Voici les moyennes de quelques-unes de ces propriétés pour les alcools primaires, secondaires et tertiaires. Eb : 185°,5-167°,4-158°,8; densité 25/4 : 0,8075-0,8101-0,8174; index de réfraction : 1,4249-1,4202-1,4235; solubilité à 25° : 0,685-1,565-2,793; fluidité 22,84-38,04-17,96; estérification avec l'acide acétique, en une heure, en 0/0 : 33,0-8,36-2,14; limite d'estérification, 0/0 : 56,7-44,0-3,21; oxydation, 0/0 (dans un courant d'O_2 à 137°) : 2,01-1,06-0,25.

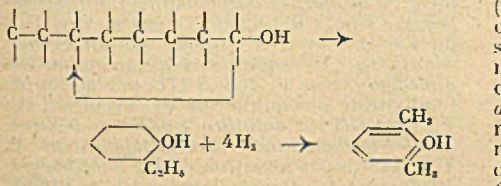
Déshydrogénation catalytique et condensation d'alcools aliphatiques; Komarewsky V. I. et Coley J. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 700-702). — Sous l'action du chrome comme catalyseur, les alcools aliphatiques subissent une réaction de déshydrogénation et de condensation simultanée de deux molécules pour former une cétone symétrique :

$$2RCH_2CH_2OH \rightarrow RCH_2COCH_2R + CO + 3H$$

On a effectué cette réaction avec les alcools normaux contenant six, sept et huit atomes de carbone. Le mécanisme de la réaction comprendrait : 1) déhydrogénation en aldéhyde; 2) condensation aldolique; 3) enlèvement de CO du groupe aldéhyde de l'aldol; 4) déhydrogénation de l'alcool secondaire en cétone. A des températures supérieures, il y a, en plus de la formation de cétones, une déhydrocyclisation directe des alcools avec formation de petites quantités de phénols.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH \rightarrow C_6H_3.OH + 4H_2$$

L'alcool octylique donne le 2.6-diméthylphénol, formé peut-être par isomérisation de l'éthylphénol intermédiaire.



Identification des produits de réaction : *di-n-amyl-cétone* F. 14°,5, réduit en *di-n-amylcarbinol* F. 15°-16°; *di-n-hexyl-cétone* F. 32°-33°, réduit en *di-n-hexylcarbinol* F. 40°-40°,5; *di-n-heptyl-cétone* F. 39°-40°, *oxime* F. 21°,5, réduit en *di-n-heptylcarbinol* F. 49°; *acide phénoxyacétique* F. 99°; *acide o-crésol-oxyacétique* F. 149°-152°; acide *2.6-diméthylphénoxyacétique* F. 136°-138°; phénylurétha ne *de 2.6-diméthyl-phénol* F. 131°,5-133°.

Les 2.3-epoxypentanes et 2-pentènes isomères. Le degré de formation de mélanges diastéréomères dans des réactions de quelques composés du pentane; Lucas H. J., Schlatter M. J. et Jones R. C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 22-28). — Synthèse du *2-pentène* Eb_{744} : 35°,5-35°,8 par déhydratation d'alcool amylique secondaire; *2-pentène chlorhydrine* Eb. 64°-71°, qui donne par traitement alcalin les 2.3-epoxypentanes que l'on sépare par distillation fractionnée : cis-*2.3-epoxypentane* Eb_{744} : 85°,4, trans-*2.3-epoxypentane* Eb_{744} : 80°,2. On en prépare les pentanediols par traitement à l'acide sulfurique; *érythro-dl-2-pentanediol* Eb_{10} : 89°, *thréo*-dl-2.3-*pentanediol* Eb_{10} : 83°, l'isomère *érythro* étant obtenu à partir du *trans*-époxy- et l'isomère *thréo* à partir du *cis*-époxypentane. Par acétylation on prépare l'*érythro*-dl-2.3-*diacétoxypentane* Eb_{10} : 85° et le *thréo*-dl-2.3-*diacétoxypentane* Eb_{10} : 89°. Par action de HBr on en obtient l'*érythro*-dl-2.3-*dibromopentane* Eb_{50} : 91° et le *thréo*-dl-2.3-*dibromopentane* Eb_{50} : 94°. F. — 32°,4. On prépare ces mêmes dibromures à partir de l'*érythro*-dl-2-*pentène-bromohydrine* Eb_{10} : 59° et de l'isomère *thréo*-dl-2-*pentène-bromohydrine* Eb_{10} : 53°, puis à partir des 2.3-epoxypentanes et à partir du *cis-2-pentène* Eb_{744} : 38°,8 et du trans-*2-pentène* Eb_{744} : 35°,48. Le *cis*-oxyde donne principalement l'*érythro*-dibromure, le *trans*-oxyde, le *thréo*-dibromure. L'autre isomère se forme à 7 0/0 environ. La mesure de la constante diélectrique permet d'analyser exactement les mélanges des *dl*-2.3-dibromopentanes diastéréomères.

L'utilisation des sels de Bunte pour des synthèses. I. La préparation de mercaptals; Westlake H. E. jr et Dougherty G. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 658-659). — Les alcoyl-thiosulfates de Na réagissent avec des aldéhydes, en présence d'acides en donnant des mercaptals. Ceci est une nouvelle méthode pour la préparation de ces composés; on en a préparé les suivants dont 1 n'a pas encore été décrit. *Formaldéhyde-dibenzyl-mercaptal* F. 54°-55°. *Benzaldéhyde dibenzyl mercaptal* F. 60°-61°; *formaldéhyde bis-β-oxyéthyl mercaptal* (I) Eb_5 : 52°-54°. Le sel de Bunte correspondant a été préparé à partir de l'éthylène chlorhydrine. *Formaldéhyde dibutyl-mercaptal* F. 95°-96°. *Acétaldéhyde dibutyl mercaptal* F. 64°. *Formaldéhyde diéthyl mercaptal* F. 102°-104°. La réaction peut être représentée par les formules suivantes :

$$2R\text{-}S\text{-}SO_2\text{-}O\text{-}Na + H_2O + R'CHO \xrightarrow{\text{acide}} R\text{-}CH{<}^{S\text{-}R}_{S\text{-}R} + 2NaHSO_4$$

Rapport des configurations des acides méthyl-2-heptanoïque et méthyl-4-nonanoïque; Levene P. A. et Kuna M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 255-258). — On obtient l'acide *lévo*-méthyl-4-nonanoïque par synthèse malonique à partir du *lévo*-iodo-1-méthyl-2-heptane. Le même acide avait été obtenu précédemment à partir de l'acide *dextro*-méthyl-3-octanoïque. Les acides *levo*-méthyl-2-heptanoïque, *dextro*-méthyl-3-octanoïque et *levo*-méthyl-4-nonanoïque ont donc la même configuration. Dextro-*méthyl-2-heptanoate d'éthyle*, Eb_{15} : 80°; levo-*méthyl-2-heptanol-1* Eb_{14} : 85°-89° par réduction avec Na et méthanol; dextro-*iodo-1-méthyl-2-heptane* Eb_8 : 78°-80° par ioduration de l'heptanol avec HI. *Acide* dextro-*méthyl-6-nonanoïque* $Eb_{0,1}$: 92° par action du malonate d'éthyle sur l'iodure précédent.

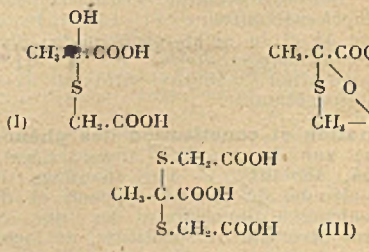
Sels d'ammonium d'acides carboxyliques aliphatiques; Zuffanti S. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3123-3124). — On décrit un appareil pour la préparation des sels d'ammonium anhydres d'acides aliphatiques et pour la détermination de leurs F. *Sels d'ammonium, d'acides : formique* F. 116°, *acétique* F. 114°, *propionique* F. 107°, *n-butyrique* F. 108°, *isobutyrique* F. 118°, *n-valérique* F. 108°, *isovalérique* F. 91°, *n-caproïque* F. 108°, *isocaproïque* F. 102°, *n-heptylique* F. 112°, *n-caprylique* F. 114°, *n-pélargonique* F. 115°.

Sur l'acide pantothénique; Mitter-mair J. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 51-55). — Exposé des résultats des recherches sur l'isolement, la structure et la synthèse de l'acide, son action physiologique sur divers organismes, ainsi que sur l'acide oxypantothénique et l'acide homopantothénique.

Préparation et propriétés du *d*-pantothénate de sodium; Parke H. C. et Lawson E. J. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2869-2871). — On obtient le sel de Na de l'acide pantothénique par trois méthodes : 1° Fusion de l'α.γ-dihydroxy-β.β-diméthylbutyramide avec le sel de Na de la β-alanine; 2° par fusion de l'α.γ-dihydroxy-β.β-diméthylbutyrate de Na avec la β-alanine, réaction particulièrement intéressante, puis 3° par ébullition d'une solution d'α-hydroxy-ββ-diméthyl-γ-butyrolactone avec le sel de Na de la β-alanine dans l'éthanol ou l'isopropanol. Afin d'étudier la configuration de la forme active de l'acide pantothénique, on a transformé l'α-hydroxy-ββ-diméthyl-γ-butyrolactone en α-dihydroxy-β.β-diméthylbutyramide F. 92°-94°; la lactone (—) a ainsi donné une amide fortement dextrogyre. D'après la règle de Hudson, la lactone aurait la configuration *d*. Le pantothénate de sodium est moins hygroscopique que le sel de Ca. *α.γ-dihydroxy-β.β-diméthylbutyrate de Na racémique*, monohydrate par ébullition de la lactone avec $Ba(OH)_2$. *Sel de Ba* (+) F. 213°-215°, à partir de la *l*-lactone. *α.γ-dihydroxy-β.β-diméthylbutyrate de Na racémique*, en mélangeant le sel de Ba avec Na_2SO_4. *Sel de Na* (+) F. 166°-171°. *α.γ-dihydroxy-β.β-diméthylbutyrmide racémique* F. 127° par action de NH_3 liquide sur la lactone.

Diméthylmaléate acide de sodium; Couper M., Kibler C. J. et Lutz R. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2-3). — Le sel monosodique acide de l'acide diméthylmaléique a été préparé par acidification partielle du sel disodique. En préparant l'acide diméthylfumarique, on peut se servir de la précipitation de ce sel pour enlever l'acide diméthylmaléique inchangé.

L'acide α-hydroxy, α-méthyl sulfodiacétique; Larsson E. (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1941, **53**, 1-5). — C'est le produit d'addition (I) de l'acide pyruvique et de



l'acide thioglycolique. La réaction est réversible. On a mesuré la constante d'équilibre. Dans certaines conditions se forment la lactone (II) et le produit de condensation (III). (Suédois.)

Anhydrides des acides normaux aliphatiques saturés monobasiques; Wallace J. M., jr et Copenhaver J. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 699-700). — Synthèse des anhydrides de l'acide heptylique jusqu'à l'acide stéarique; les points de fusion forment une courbe continue; les F. des anhydrides d'acides à nombre de carbone impair sont légèrement plus élevés que les autres. Anhydrides : *heptylique*. — 10°,8; *caprylique* F. +0°,9, *pélargonique* F. 14°,8, *caprique* F. 24°,7; *undécylique*, F. 36°,7; *laurique*, F. 42°,1; *tridécylique*, F. 49°,9; *myristique*, F. 53°,5; *pentadécylique*, F. 60°,6; *palmitique*, F. 63°,9; *margarique*, F. 67°,6; *stéarique*, 70°,7.

Rapport des configurations d'amines aliphatiques; LEVENE P. A. et KUNA M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 259-265). — Les amines ayant la même configuration que des acides acétiques disubstitués, dont un substituant est un groupe méthyle, ont la rotation inverse des acides. L'acide *levo*-méthyl-2-heptanoïque a la même configuration que le *dextro*-amino-1-méthyl-2-heptane. Quand l'acide disubstitué contient un groupe éthyle, les amines correspondants ont, au contraire, le même sens de rotation : l'acide *levo*-éthyl-2-caproïque donne le *levo*-amino-1-éthyl-2-hexane. On donne des détails sur les dérivés du nonanol-4 traités dans une publication antérieure (*J. biol. Chem.*, 1937, **120**, 759). *Chlorure de levo-méthyl-2-heptanoyle* Eb_{12} : 67-70° à partir de l'acide et $SOCl_2$; *levo-méthyl-2-heptonitrile* Eb_{14} : 71-73° via l'amide, avec $SOCl_2$. *Dextro-amino-1-méthyl-2-heptane* Eb_{118} : 105°-106°. *Méthyl-5-décanonitrile* Eb_{11} : 106°-110°, par action de CNK sur bromo-1-méthyl-4-nonane : *amino-1-méthyl-5-décane* par hydrogénation catalytique du nitrile précédent. *Chlorure de levo-éthyl-2-caproyle*, Eb_{10} : 62-64° à partir de l'acide levo-éthyl-2 caproïque avec $SOCl_2$; *levo-éthyl-2-hexanonitrile* Eb_{16} : 98°-100° via l'amide; *levo-amino-1-éthyl-2-hexane* Eb_{16} : 98°-99° par réduction avec Ni de Raney. *Dextro-nonanol-4* Eb_{11} : 94°-95° à partir de l'aldéhyde *n*-butyrique et le magnésien de bromure de *n*-amyle, dédoublement par le sel de brucine du phtalate acide; *levo-iodo-4-nonane* Eb_{12} : 98°-99°; *levo-azide-4-nonane* Eb_{23} : 100°; *dextro-amino-4-nonane* Eb_{62} : 113°-114°.

Une méthode améliorée pour le dédoublement de l'alanine synthétique; PACSU E. et MULLEN J. W. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 335-342). — On effectue le dédoublement avec le sel de strychnine de la benzoyl-*dl*-alanine. L'hydrolyse des dérivés benzoylés dédoublés est effectuée par HCl; l'alanine n'est pas racémisée par ébullition avec HCl à 20 0/0, tandis que la benzoylation attaque le centre asymétrique. La rotation spécifique de la benzoylalanine dépend de sa concentration.

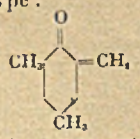
COMPOSÉS AROMATIQUES

La condensation de sulfoxydes avec la *p*-toluène sulfonamide et les acétamides substitués; TARBELL D. S. et WEAVER C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2939-2942). — Des sulfoxydes se condensent avec la *p*-toluènesulfonamide (I) en présence d'agents acides déhydrant (anhydride acétique p. ex.) pour donner des sulfilimines :

$$R_2S\rightarrow O + (p)CH_3C_6H_4SO_2NH_2 = R_2S\rightarrow NSO_2C_6H_4CH_3 + H_2O.$$

Cette réaction est analogue à celle des sulfures R_1R_2S avec la chloramine T (*J. Chem. Soc.*, 1922, **121**, 1052; 1927, 188). On a préparé des sulfilimines d'un nouveau type à partir des dichloro- et trichloro-acétamides : $R_2S\rightarrow NCOCl_2$ et $R_2S\rightarrow NCOCHCl_2$. La condensation du diméthyl-sulfoxide avec le fluorène ou le dinitrofluorène n'a rien donné. Le tétraméthylène-sulfoxyde (II) ne réagit pas comme la cyclopentanone avec le diazométhane ou l'aldéhyde benzoïque. *Tétraméthylènesulfine-p-toluène-sulfonylimine* F. 134°-135° par condensation de I avec II; on obtient le même produit à partir de la chloramine-T et le tétraméthylène-sulfure. Par hydrolyse acide ce composé est scindé en I et II. *Diphénylsulfine-p-toluènesulfonylimine* F. 108°-110° à partir de I et le diphénylsulfoxyde. *Diéthylsulfine-p-toluènesulfonylimine* F. 145°-146° à partir de I et le diéthylsulfoxyde. *Tétraméthylènesulfine-trichloroacétylimine* F. 116°-117° par condensation de II avec le trichloroacétamide. *Tétraméthylènesulfine-dichloroacétylimine* F. 149°-151° à partir de II et la dichloroacétamide; *diéthylsulfine-dichloroacétylimine* F. 112°-113° par condensation du diéthyl-sulfoxyde avec la dichloroacétamide.

Formation et constitution des phénoplastes; von EULER H. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 458-461). — Par chauffage de phénols-alcools, de phénols-dialcools et de phénols-alcools dinucléaires, les uns et les autres diversement substitués, de façon à limiter, de façon variée, le nombre des positions réactives libres sur les noyaux (les positions méta par rapport à l'hydroxyle étant connues comme non réactives), on a isolé des produits intermédiaires cristallisés des catégories suivantes : 1° Des éthers dibenzyliques substitués, formés par condensation entre deux groupes CH_2OH; 2° Des dérivés du diphénylméthane et analogues polynucléaires, formés par condensation entre un groupe CH_2OH et un atome d'hydrogène nucléaire réactif; 3° Des produits formés par l'intermédiaire de méthylènequinones du type :



(dérivés du stilbène et du dibenzyle).

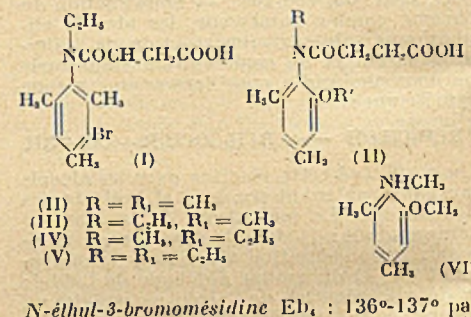
Étude spectrophotométrique des caractéristiques de quelques indicateurs de sulfonphtaléines halogeno-substituées; HARING M. M. et HELLER H. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 1024-1027). — Détermination de *p*K de 7 indicateurs avec 4 atomes d'halogènes dans le noyau sulfobenzénique.

Calculs d'après la théorie quantique au sujet de l'état quinoïde; SEEL F. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, **51**, 229-243). — En utilisant les méthodes de calcul de Heckel, on étudie la configuration électronique du système quinoïde (répartition des électrons π, densité de charge sur les divers atomes C, énergie de couplage des diverses liaisons C-C) en prenant comme base les xylylènes (méthylène-quinones). Les résultats permettent d'expliquer l'inexistence de *m*-quinones, ainsi que l'existence et les propriétés chimiques des systèmes quinoïdes observés.

Sur la formation de la vanilline à partir du bois, de la lignine et des lessives résiduelles de cellulose de pin au sulfite; LAUTSCH W., PLANKENHORN E. et KLINK F. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 450-452). — Par emploi de moyens d'oxydation modérés, par exemple chauffage en milieu sodique sous pression d'air ou d'oxygène à des températures variant de 110° à 135°, ou en présence de nitrobenzène à 160°-180°, on dégrade les produits contenant de la lignine (bois, lessives résiduelles) avec formation de vanilline. Les rendements en vanilline pure, calculés par rapport à la lignine présente, sont plusieurs fois plus grands que ceux des procédés connus ne comportant pas l'emploi d'oxydants.

L'effet catalytique de l'eau sur l'aminolyse du phénylacétate d'éthyle dans la n-butylamine; GLASOE P. K., SCOTT L. D. et AUDRIETH L. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2965-2967). — L'eau catalyse l'aminolyse du phénylacétate dans la *n*-butylamine. Cet effet serait dû à la formation d'ions butylammonium et hydroxyles par action du solvant sur l'eau. Préparation de la *N-n-butyl-phénylacétamide* F. 57° à partir de l'ester et de la *n*-butylamine aqueuse.

Rotation restreinte d.arylamines. II. Préparation et dédoublement de N-succinyl-N-éthyl-3-bromomésidine et de 5-alcoyloxy-4-N-succinyl-4-alcoylamino 1.3-diméthylbenzènes; ADAMS R. et STEWART (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2859-2864). — On a préparé la *N-succinyl-N-éthyl-3-bromomésidine* (I), F. 111, 5° et l'a dédoublé par la méthode décrite antérieurement (*J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 2191) pour le dérivé N-méthylé. La vie moyenne de ce dernier est de 9 heures, celle de I de 28 heures, dans le butanol bouillant; ceci montre l'effet stérique accru du groupe éthyle. On a préparé aussi le *5-méthoxy-4-N-succinyl-4-méthylamino-1.3-diméthylbenzène*, F. 153,5° (II) et l'a dédoublé. Sa vie moyenne est de 2 heures, 7 dans l'acétate de méthyle bouillant. Le méthoxyle a un effet stérique plus petit que celui du groupe méthyle. Trois autres dérivés, III, IV et V n'ont pas pu être dédoublées.



(I) (II)

(II) $R = R_1 = CH_3$
(III) $R = C_2H_5$, $R_1 = CH_3$
(IV) $R = CH_3$, $R_1 = C_2H_5$
(V) $R = R_1 = C_2H_5$

(VI)

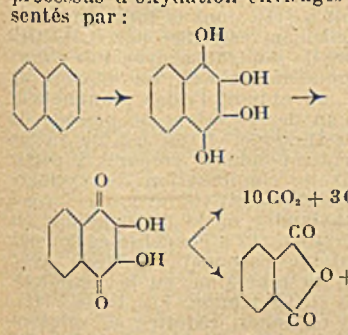
N-éthyl-3-bromomésidine Eb_4 : 136°-137° par éthylation de la 3-bromomésidine avec le sulfate de diéthyle; *N-succinyl-N-éthyl-3-bromomésidine*, F. 111°,5 par action de l'anhydride succinique. Le dédoublement est effectué avec le sel de cinchonidine, dans l'acétate d'éthyle. F. des formes *d* et *l* 104°,5. *5-méthoxy-4-nitro-1.3-diméthylbenzène*, F. 44°-45°; *5-méthoxy-4-amino-1.3-diméthylbenzène* F. 35°,5-36°,5 (VII) par réduction du dérivé nitré. *5-méthoxy-4-méthylamino-1.3-diméthylbenzène* $Eb_{1,5}$: 61°-62° (VI) par méthylation de l'amine avec le sulfate de diméthyle; *5-méthoxy-4-N-succinyl-4-méthylamino-1.3-diméthylbenzène* F. 153°,5 (II) par action de l'anhydride succinique sur VI. Formes *d* et *l* F. 152°-153°. *2.6-dinitro-5-méthoxy-4-N-succinyl-4-méthylamino-1.3-diméthylbenzène* F. 178°-178°,5 par nitration de II. *5-méthoxy-4-éthylamino-1.3-diméthylbenzène* $Eb_{1,5}$: 61°-62° par éthylation de VII avec le bromure d'éthyle; par action de l'anhydride succinique on en obtient le *5-méthoxy-4-N-succinyl-4-éthylamino-1.3-diméthylbenzène* F. 133°,5 (III) *5-éthoxy-4-nitro-1.3-diméthylbenzène* F. 78°,5 par éthylation de *5-hydroxy-4-nitro-1.3-diméthylbenzène*; par réduction on en obtient le *5-éthoxy-4-amino-1.3-diméthylbenzène* Eb_1 : 73°-74° (VIII). *5-éthoxy-4-méthylamino-1.3-diméthylbenzène* Eb_1 : 65°-66°; *5-éthoxy-4-N-succinyl-4-méthylamino-1.3-diméthylbenzène* F. 114°,5 (IV). *5-éthoxy-4-éthylamino-1.3-diméthylbenzène* Eb_1 : 69°-70° à partir de VIII. *5-éthoxy-4-N-succinyl-4-éthylamino-1.3-diméthylbenzène* F. 91°,5 (V).

Une réaction anormale dans la synthèse d'aldéhydes d'après Sommelet; FUSON R. C. et DENTON J. J. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 654-663). — Le produit obtenu par condensation d'α_2-chloroisodurène avec l'hexaméthylène-tétramine d'après Sommelet

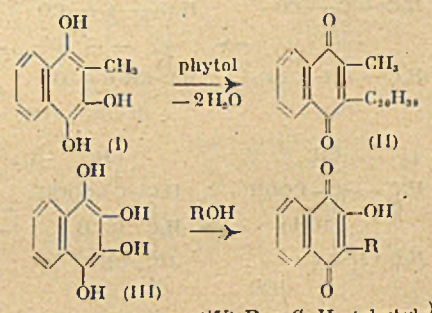
(*C. R.*, 1913, **157**, 852, 1443) est la *N.N'-di-α₂-isodurylméthanediamine* (I), F. 151°,5-152°. On obtient I aussi en traitant l'α₂-isodurylamine avec l'aldéhyde formique. *N-α₂-isoduryl-benzamide* F. 153°,5-154° à partir de I et chlorure de benzoyle. *Mesito-nitrile* F. 50°-52° à partir de bromomésitylène, Cu_2CN_2 dans la pyridine. *Chlorhydrate d'α₂-isodurylamine* F. 315° par réduction de II. *N-α₂-isoduryl-acétamide* F. 186°,5-187° à partir de I et chlorure d'acétyle.

Corrélation des configurations de l'acide aminophénylacétique et de l'alanine; KUNA M., OVAKIMIAN G. et LEVENE P. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 337-342). — L'acide *dextro*-1-α-aminophénylacétique est mis en corrélation avec la *dextro*-1-alanine, en concordance avec les résultats de REIHLEN, KNÖPFLE et SAPPER (*Ann.*, 1938, **534**, 274). *Acétate d'aminocyclohexyl-éthanol* $Eb_{0,0001}$ 110°-125°, par réduction catalytique de l'amino-1-phényl-1-éthanol : *méthylcyclohexylaminométhane*. *ClH*, par réduction avec III de la substance précédente (voir *J. biol. Chem.*, 1937, **117**, 707). *Ester éthylique d'acide N-acétylamino-cyclohexyl-acétique* F. 73°-75°; *diacétylaminocyclohexyléthanol* $Eb_{0,0001}$ 175°-185° par hydrogénation catalytique du diacétylaminophényléthanol. *N-acétylaminocyclohexyléthanol* $Eb_{0,0001}$ 160°-170° par hydrogénation catalytique d'aminophényléthanol dans l'acide acétique.

Sur l'oxydation catalytique de la naphtaline et de ses dérivés en phase gazeuse; PONGRATZ A. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 22-26). — Sur un catalyseur constitué essentiellement par du vanadate de titanyle; on fait passer des mélanges d'air et de naphtaline ou de dérivés naphtaléniques substitués, dans l'un ou l'autre des noyaux, par Cl, NO_2, NH_2, CN, OH. Il se forme, outre l'anhydride phtalique, des dérivés qui montrent que le noyau sur lequel porte l'oxydation peut être le noyau non substitué comme le noyau substitué, et que le processus de réaction n'est pas une simple oxydation, mais comporte parfois aussi l'élimination des substituants, en particulier celle des substituants azotés sous forme d'ammoniaque, qui forme de la phtalimide avec l'anhydride phtalique. Sur ce même catalyseur, par lui-même oxydant, la naphtaline est oxydée dans un courant d'azote, avec formation exclusive de CO_2 et OH_2. Le catalyseur retient des produits qui sont ensuite oxydables par un courant d'air avec production d'anhydride phtalique. Les processus d'oxydation envisagés sont représentés par :



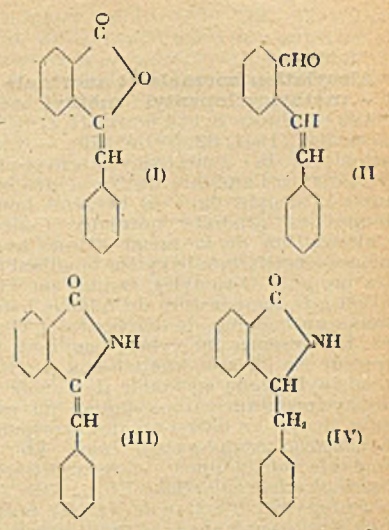
Condensation d'alcools allyliques avec des hydroxyhydroquinones; FIESER L. F. et GATES M. D. jr (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2948-2953). — La condensation d'un alcool allylique avec une hydroxy (ou méthoxy) -hydroquinone, en présence d'acide oxalique, conduit au remplacement du groupe hydroxyle (ou méthoxyle) par le groupe β-alcoényle. On donne plusieurs exemples de cette réaction, entre autres, une nouvelle synthèse de la vitamine K_1 à partir du phytol et du phthiocol; on prépare aussi les dérivés 3-phytyl-, farnésyl- et géranyl-de la 2-hydroxy-1.4-naphtoquinone. Synthèse de la 2-phytyl- et 2-géranyl-naphtazarine par une méthode ancienne à partir de l'alcool et la leuconaphtazarine.



2-méthoxy-5-phytyl-1.4-benzoquinone, huile visqueuse orange après chromatographie dans l'éther de pétrole, sur $MgSO_4$ anhydre, préparée par condensation de 2.5-diméthoxy-hydroquinone avec le phytol. *Diacétate de 2-méthyl-5-phytyl hydroquinone* huile visqueuse. *Vitamine K_1* (II) huile jaune, à partir de I et le phytol; *diacétate de l'hydroquinone* F. 60°-61°,5. *2-méthyl-3-cinnamyl-1.4-naphtoquinone* F. 126°,5-127°,5 à partir de I et l'alcool cinnamique. *2-hydroxy-3-phytyl-1.4-naphtoquinone* F. 56°,5-57°,7, par condensation de leuconaphtazarine (III) avec le phytol; *triacétate de l'hydroquinone*, huile visqueuse. *β-phytolapachone* (IV), huile rouge; *hydroquinone-diacétate* (VI), huile incolore. *2-hydroxy-3-géranyl-1.4-naphtoquinone* F. 110°-111°,5 *hydroquinone-triacétate* F. 111°-112°,8. *β-géranolapachone* (?) F. 232°-234°, par traitement de l'hydroxyquinone précédente avec SO_4H_2 concentré. *2-hydroxy-3-farnésyl-1.4-naphtoquinone*, huile jaune (V), *hydroquinone-triacétate*, huile jaune-citron. *2-phytylnaphtazarine*, huile visqueuse cramoisi (VIII) par condensation de la leuconaphtazarine (VII) avec le phytol. *2-géranylnaphtazarine* (IX), huile cramoisi-clair, par condensation de VII avec le géraniol.

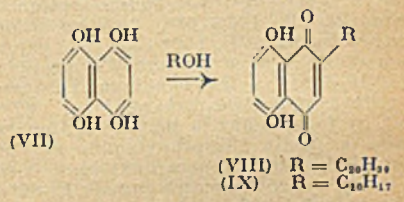
Pigments anthochlores. Le pigment de Coréopsis Douglasii; GEISSMAN T. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 656-658). — Les anthochlores sont des pigments jaunes qui virent au rouge par traitement avec de l'alcali. Le pigment jaune de *Coreopsis Douglasii* de Californie est la *butéine* (*2'.4'.3.4-tétrahydroxychalcone*) F. 214°-215°. *Tétraacétate* F. 129°-130°. Synthèse de la butéine à partir d'aldéhyde protocatéchique et résacétophénone d'après Nadkarni et Wheeler, *J. chem. Soc.*, 1938, 1320.

Synthèses de dérivés du diphényléthane symétrique, apparentés à des substances existant dans la nature. III. Le rapport entre le benzalphtalide et les alcaloïdes de la benzylisoquinoléine; NATELSON S. et GOTTFRIED S. P. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 487-489). — Deux voies synthétiques sont possibles pour la transformation de benzalphtalide (I) en benzylisoquinoléine. La première passe par l'acide stilbènecarboxylique et le *stilbène-2-aldéhyde* F. 83° (II); cet aldéhyde pourrait être condensé en acide stilbène-acétique pour être transformé en benzylisoquinoléine. La deuxième voie passe par la benzalphtalimide F. 168° (III) que l'on réduit en *benzylphtalimide* (IV) F. 157°.

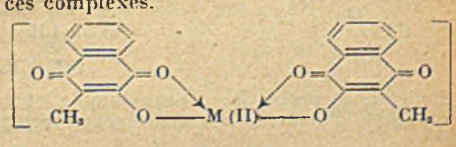


Hydrazide 2-stilbène-carboxylique F. 135°, à partir de l'ester éthylique; *1-o-styrylbenzoyl-2-p-toluènesulfonylhydrazine* F. 190° (V) à partir de l'hydrazide et le chlorure de toluènesulfonyle; *stilbène-2-aldéhyde* F. 83° (II) par traitement de V avec K_2CO_3; *1-o-styrylbenzoyl-2-phénylhydrazine* F. 138°, *2-phényl-4-o-styrylbenzylidène-5(4)-oxazolone* F. 141° par condensation de II avec l'acide hippurique; *5-o-styrylbenzylidène-rhodanine* F. 195°-196°. *Benzyl-phtalimide* F. 157° (IV) par hydrogénation catalytique de III.

COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

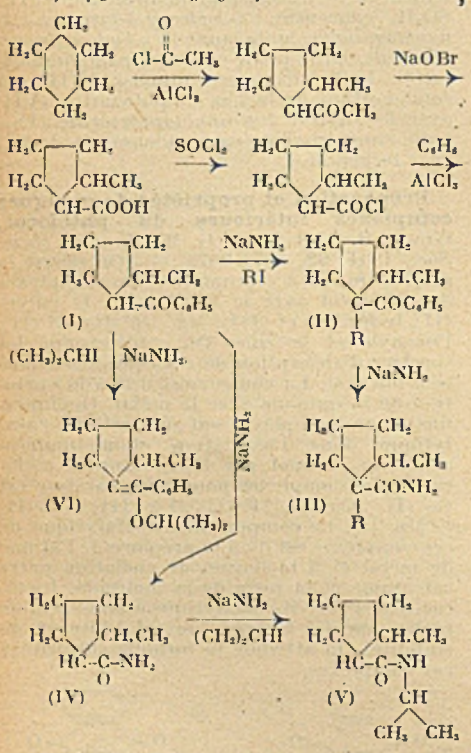


Préparation et propriétés de quelques complexes intérieurs du phthiocol; GEYER B. P. et SMITH G. M. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3071-3075). — On décrit la préparation et les propriétés des complexes de phthiocol avec le cobalt (II), le cuivre (II), le fer (II) et (III), Mg, Mn (II), Ni (II), l'uranyle et le zinc. On a déterminé les spectres d'absorption de ces complexes dans le *n*-butanol. La couleur est due à la chélation de la quinone avec le métal. Quelques-uns de ces complexes ont une activité catalytique dans l'oxydation chimioluminescente du luminol par H_2O_2. L'ordre d'efficacité des complexes pour cette catalyse est Co (II)>Cu (II)>Fe(II)>Fe (III)>Ni (II) > Mn (II). Le comportement catalytique de ces complexes est dû à la présence de l'atome de métal et à la liaison de chélation entre cet atome et le reste de la molécule. L'efficacité de l'activité catalytique étudiée semble réglée par des facteurs de solubilité et de stabilité. On attribue la formule suivante à ces complexes.



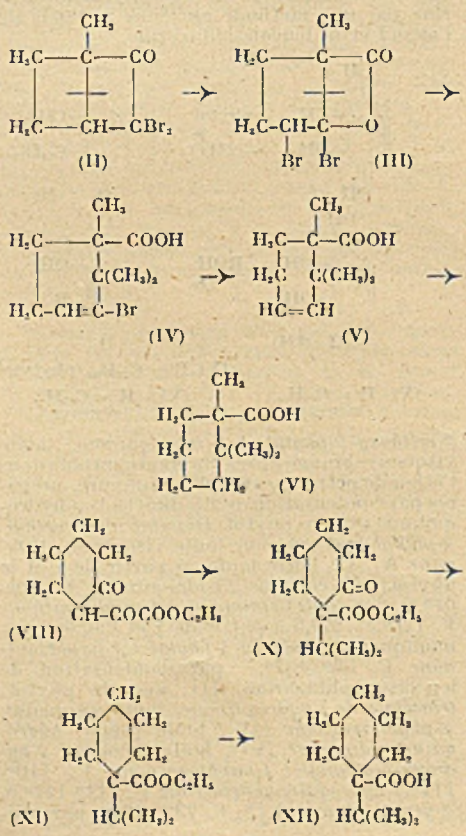
COMPOSÉS ALICYCLIQUES

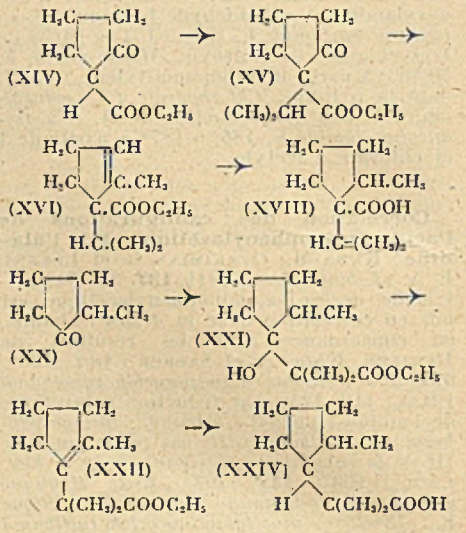
Alcoylation normale et anormale de la 2 - méthylcyclopentyl méthyl cétone; WASH G., SHIVE B. et LOCHTE H. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2975-2979). — L'alcoylation de la 2-méthylcyclopentyl-phénylcétone avec l'amidure de Na et des halogénures d'alcoyle dans le benzène bouillant donne les produits normaux C-alcoylés. L'alcoylation de la même cétone avec les mêmes réactifs dans le xylène bouillant donne des produits O-alcoylés, tandis que l'alcoylation à la température du toluène bouillant donne un mélange de dérivés C- et O-alcoylés. En présence du xylène bouillant, l'amidure de Na effectue une scission partielle de la phényl-cétone en amide de l'acide 2-méthylcyclopentane-carboxylique, qui est ensuite alcoylé en alcoyl-amide correspondant. *2-méthylcyclopentyl-phényl-cétone* Eb : 281° (I) par la voie indiquée ci-dessus; *1-isopropyl-2-méthylcyclopentyl-cétone* Eb_{760} : 315° (II, R = *i*-propyle) par action de $NaNH_2$, puis d'iodure d'isopropyle sur I; on prépare de la même façon les cétones II suivantes : *R = méthyl*, Eb : 288°; *R = éthyl*, Eb : 304°; *R = n-propyle* Eb : 312°. *1,2 - diméthylcyclopentane - carboxamide* F. 98°,5-99°,5 (III, R = méthyle) par traitement de II avec $NaNH_2$. *1-éthyl-2-méthylcyclopentanecarboxamide* F. 84°,5-85°,5 (III, R = éthyle). *1 - isopropyl - 2-méthylcyclopentane - carboxanilide* F. 115°-116° par ozonisation de la cétone correspondante, chloruration de l'acide et réaction avec l'aniline; *1-n - propyl - 2 - méthylcyclopentane-carboxanilide* F. 141°-142°; *2-méthylcyclopentane-carboxanilide* F. 107°-108°. *2-méthyl-cyclopentane-carboxamide* F. 152°-153° (IV) par traitement de I avec l'iodure d'isopropyle et $NaNH_2$ dans le xylène bouillant. *N-isopropyl-2-méthylcyclopentane-carboxamide* F. 87°-88° (V), se forme dans la même réaction; synthèse à partir d'isopropylamine et l'acide 2-méthyl-cyclopentanecarboxylique. *N-éthyl-2-méthyl-cyclopentanecarboxamide* F. 86°-87°. *N-n-propyl-2-méthylcyclopentane-carboxamide*,



huileux, à partir de *n*-propylamine et le chlorure d'acide. *Ether-2-méthyl-cyclopentylidène-(phényl)-méthyl isopropylique* Eb : 274° (VI); par ozonisation on en obtient la *2-méthyl-cyclopentanone semicarbazone*, F. 174°-175°.

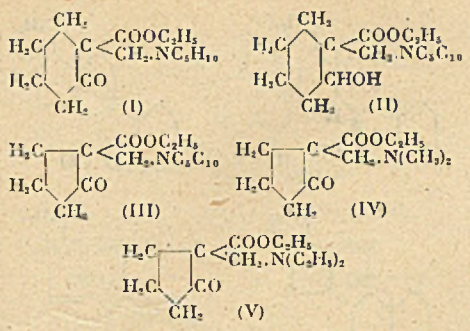
La synthèse et caractérisation de quelques acides naphténiques tertiaires; SHIVE B., CROUCH W. W. et LOCHTE H. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2979-2984). — On a synthétisé les acides *dl-1.2.2-triméthylcyclohexane-carboxylique* (VI), *1-isopropyl-cyclohexane carboxylique* (XII), *1-isopropyl-2-méthyl-cyclopentane carboxylique* (XVIII) et *α.α-2-triméthylcyclopentane-acétique* (XXIV). Ces acides ne sont pas identiques avec l'acide $C_{10}H_{18}O_2$ isolé du pétrole de Californie et obtenu par dégradation de la base $C_{16}H_{25}N$ du même pétrole. On a développé de nouvelles méthodes générales pour la synthèse des acides 1-alcoyl-cycloalcanecarboxyliques et 1.2-dialcoylcycloalcanecarboxyliques. Synthèse de I à partir du *dl*-camphre (I), que l'on bromure en *dl-α.α-dibromocamphre* F. 54°-55° qui donne, avec HNO_3 fumant le *dl-dibromocampholide* F. 138°-139° (II); avec Zn et NH_3 on en prépare l'*acide dl-bromocaphorénique* F. 180°-181° (IV) qui donne avec Na-Hg l'*acide dl-camphorénique* F. 165°-166° dont l'hydrogénation catalytique donne VI (acide dihydrocamphorénique) F. 179°-180°. *Amide*, F. 164°-165°. Synthèse de XII : *2-carboéthoxycycloxexanone* Eb_{10} : 106° (IX) par condensation de cyclohexanone (VII) avec l'oxalate d'éthyle et décomposition de l'ester dicétonique intermédiaire (VIII) par chauffage. *2 - carboéthoxy - 2-isopropyl-cyclohexanone* E_{10} : 122° (X) par condensation de IX avec l'iodure d'isopropyle. *Acide 1-isopropyl-cyclohexane-carboxylique* (XII) F. 104°-105° par réduction d'après Clemmensen de X et saponification de l'ester XI intermédiaire. *Amide de XII* F. 101°-102°. Synthèse de XVIII :





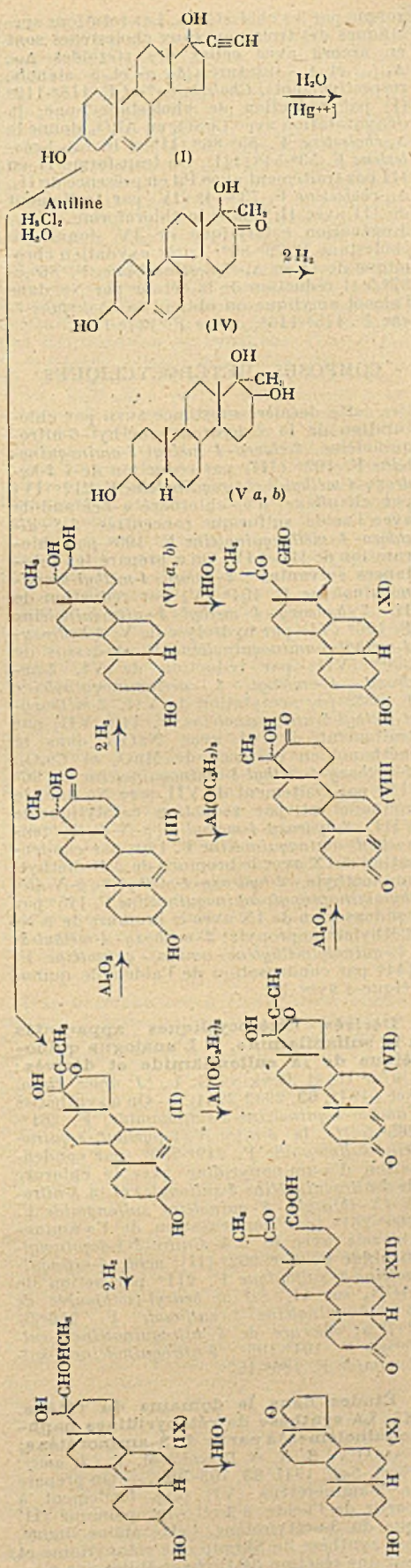
2 - carboéthoxy - 2 - isopropylcyclopentanone Eb_{760} : 248°-249° (XV) par réaction de l'iodure d'isopropyle avec la *2-carboéthoxycyclopentanone* (XIV) préparée à partir de l'adipate d'éthyle (XIII). *1-carboéthoxy-1-isopropyl-2-méthyl-cyclopentène-2* Eb_{763} : 221°-222° (XVI) par condensation de XV avec l'iodure de méthylmagnésium. *1-carboéthoxy-1-isopropyl - 2 - méthylcyclopentane* Eb_{745} : 225° - 226° (XVII) par hydrogénation catalytique de XVI. *Acide 1-isopropyl-2-méthyl-cyclopentane-carboxylique* F. 52°-53° (XVIII) par saponification de XVII. Anilide, F. 115°-116°. Synthèse de XXIV : *2-méthyl-cyclopentanone* Eb : 139°-140° (XX) par méthylation de XIV. *Ethyl 1-hydroxy-α.α-2-triméthylcyclopentane-acétate* Eb_{12} : 122°-123° (XXI) par condensation de XX avec l'α-bromoisobutyrate en présence de Mg. *Ethyl α.α-2 - triméthylcyclopentène-1-acétate* Eb_{763} : 224°-225° (XXII) par acétylation de XXI, puis distillation avec du bisulfate. *Ethyl α.α-2-triméthylcyclopentaneacétate* Eb_{760} : 225°-226° (XXIII) par hydrogénation catalytique de XXII. *Acide α.α-2-triméthylcyclopentaneacétique* Eb_{743} : 256°-257° (XXIV) par saponification de XXIII. *Anilide*, F. 102°-103°.

Sur quelques esters d'acides hydroxy-aminés et leurs composés benzoylés; MANNICH C. et STRAUSS E. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 361-372). — L'ester éthylique de l'acide cyclohexanone carbonique a été condensé avec le formol et la pipéridine. La base (I) obtenue, réduite par l'amalgame d'Al, conduit à (II), dont la fonction alcool se laisse facilement estérifier par C_6H_5COCl et le chlorure de *p*-nitrobenzoyle. Par réduction du groupement NO_2 au moyen de Zn + ClH, on obtient l'ester *p*-aminobenzoïque. Aucun de ces esters ne possède de pouvoir anesthésique. Il en est de même des esters correspondants préparés à partir des produits de condensation du cyclohexanone-carbonate d'éthyle avec le formol et la diméthylamine ou la diéthylamine au lieu de pipéridine. On a condensé également le cyclopentanonecarbonate d'éthyle avec le formol et la pipéridine ou la diméthylamine ou la diéthylamine. Les bases (III), (IV) et (V) obtenues, réduites en solution chlorhydrique par l'amalgame de Na, transforment leur fonction cétone en alcool. L'action de C_6H_5COCl conduit à des esters fortement anesthésiques, mais leurs propriétés caustiques ne permettent pas de les utiliser. Les esters *p*-aminobenzoïques sont moins actifs.



Corps obtenus. — (N-pipéridino-méthyl-) cyclohexanone carbonate d'éthyle (I), Eb_{10} : 170°, chlorhydrate, F. 128°-129°. (N-pipéridino-méthyl-) cyclohexanol carbonate d'éthyle (II), Eb_{10} : 175°-182°; chlorhydrate, F. 174°-175°; ester benzoïque, F. 64°-65°; chlorhydrate de l'ester benzoïque, F. 219° (déc.); chlorhydrate de l'ester *p*-nitrobenzoïque, F. 211°; ester *p*-aminobenzoïque, F. 135°. (Diéthylamino-méthyl-) cyclohexanone carbonate d'éthyle, Eb_9 : 138°-145°. (Diéthylamino-méthyl-)cyclohexanol carbonate d'éthyle, Eb_{10} : 146°-150°; chlorhydrate de l'ester benzoïque, F. 175°; chlorhydrate de l'ester *p*-nitrobenzoïque, F. 184°; ester *p*-aminobenzoïque, F. 107°. (Diméthylamino-méthyl-)cyclohexanone carbonate d'éthyle, Eb_{18} : 130°; chlorhydrate, F. 214°. (Diméthylamino-méthyl)-cyclohexanol carbonate d'éthyle, Eb_9 : 130°-135°; chlorhydrate de l'ester benzoïque, F. 235°,5; chlorhydrate de l'ester *p*-nitrobenzoïque, F. 222° (déc.); ester *p*-aminobenzoïque, F. 127°-128°. Acide (diméthylamino-méthyl-)cyclohexanol carbonique, F. 151°-152°. (N-pipéridino-méthyl-) cyclopentanone carbonique (III), Eb_{18} : 168° (déc.); bromhydrate, F. 141°-142°. (N-pipéridino-méthyl-)cyclopentanol carbonate d'éthyle, Eb_{18} : 172°; chlorhydrate, F. 202°; chlorhydrate de l'ester benzoïque, F. 182°-183°; chlorhydrate de l'ester *p*-nitrobenzoïque, F. 181°-182°; ester *p*-aminobenzoïque, F. 119°; monochlorhydrate de l'ester *p*-aminobenzoïque, F. 214°. (Diéthylamino-méthyl-) cyclopentanone carbonate d'éthyle (V), ne distille pas sans décomposition, sels incristallisables. (Diéthylamino-méthyl-) cyclopentanol carbonate d'éthyle, Eb_9 : 152°-153°; chlorhydrate, F. 145°-146°; chlorhydrate de l'ester benzoïque, F. 152°-153°; chlorhydrate de l'ester *p*-nitrobenzoïque, F. 189° (déc.); ester *p*-aminobenzoïque, F. 84°. (Diméthylamino-méthyl-) cyclopentanone carbonate d'éthyle (IV), ne distille pas sans décomposition; chlorhydrate, F. 145°. (Diméthylamino-méthyl-) cyclopentanol carbonate d'éthyle, Eb_{12} : 133°-135°; chlorhydrate, F. 130°; chlorhydrate de l'ester benzoïque, F. 219°; chlorhydrate de l'ester *p*-nitrobenzoïque, F. 210° (déc.), ester *p*-aminobenzoïque, F. 120°. Acide (diméthylamino-méthyl-) cyclopentanol carbonique, F. 183°.

Transpositions moléculaires de dérivés du 17-hydroxy-pregnane; STAVELY H. E. *J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3127-3131). — En présence d'aniline, de sels de Hg et d'eau, le Δ_5-17-éthynyl-androstènediol-3.17 (I) est partiellement transformé en *Δ_5-pregnènediol-3.17 (α)-one-20 (II)*, F. 174-176° et en une substance contenant de l'azote lié fortement, probablement l'anil de II. La structure pregnanediolique de II a été confirmée par réduction catalytique en pregnanetriol (IX) et oxydation de ce dernier en iso-androstérone (X). Par chauffage avec de la potasse méthanolique, II subit une transposition moléculaire; la structure du produit qui en résulte (IV) a été éclaircie par RUZICKA, GATZI et REICHSTEIN

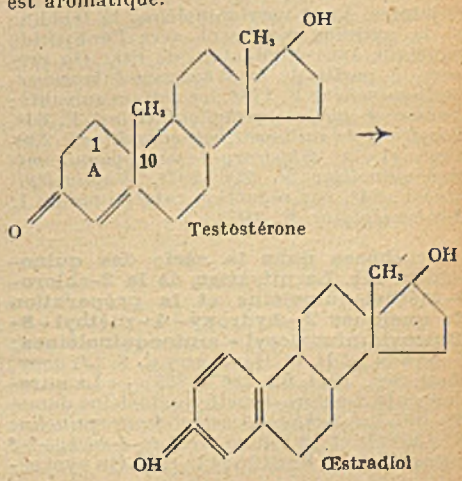


(*Helv. Chim. Acta.* 1939, **22**, 626; 1940, **23**, 364, 376). Il subit aussi une transposition au cours de la chromatographie sur alumine, mais le produit ainsi obtenu (III) diffère de celui formé par action de l'alcali; c'est un isomère. Chacun des produits de transposition a été hydrogéné en présence de PtO_2; dans chaque cas, l'hydrogénation dans l'acide acétique donne un isomère du produit obtenu par hydrogénation dans l'alcool; on a ainsi obtenu 4 triols isomères V*a*, *b*, VI*a*, *b*. L'oxydation des triols par l'acide periodique prouve que ce sont des stéréoisomères, différents dans la configuration au carbone 17 portant l'hydroxyle et le méthyle. Comme PRINS et REICHSTEIN (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1491) ont montré que leur substance K extraite des surrénales subit une transposition analogue, ces dérivés du 17 α et 17 β-hydroxypregnane ont le même comportement.

Le dérivé 3-cétonique du produit obtenu par transposition sur l'alumine (VIII) a une légère activité de progestérone; c'est la première substance sans système de perhydrocyclopenténophénanthrène à avoir l'activité de l'hormone du corps jaune.

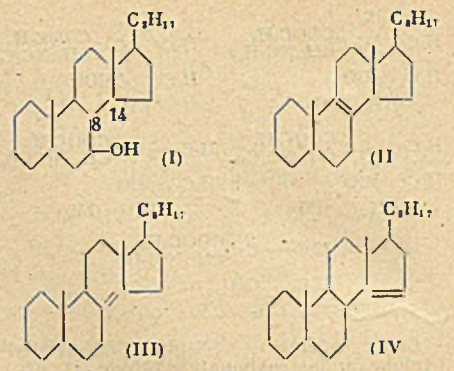
Dicétone VIII $C_{21}H_{30}O_3$ F. 180°, *dioxime* F. 255°, par oxydation de II avec l'isopropylate d'Al, puis chromatographie sur l'alumine. *Cétone III* $C_{21}H_{32}O_3$ F. 180°-182°, *acétate* F. 174°-176°, par chromatographie de II sur alumine. Par oxydation avec l'isopropylate d'Al on en obtient VIII. *Allopregnanetriol-3.17.20* (IX) F. 215°-216°, *diacétate* F. 166°-171° par hydrogénation de II. L'oxydation périodique de IX donne l'*isoandrostérone* F. 169° (X). L'hydrogénation de la cétone III dans l'éthanol donne le *triol VI a*, F. 250°-261°, *monoacétate* F. 190°, *triacétate* F. 247°-250°. *Triol VI b*, F. 272°-274°, par hydrogénation de III dans l'acide acétique. L'hydrogénation de IV dans l'éthanol donne le *triol Va* F. 256°-258°, *diacétate* F. 220°-222°; *triol Vb* F. 280°-282°. L'oxydation du triol VI*a* par l'acide periodique donne l'*aldéhyde XI*, F. 150°-152°, *oxime* 188°-191°, *semicarbazone* F. 187°. L'oxydation chromique du triol *V b* donne l'*acide XII* F. 214°-216°, *ester méthylique* F. 103°-105°. Le triol VI *b* donne le même produit.

Transformation de stérines en composés aromatiques; INHOFFEN H. H. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 471-475). — Par le rapprochement des travaux publiés, on recherche en particulier les conditions dans lesquelles on peut essayer de passer des stérines du type cholestérine ou testostérone dans lequel le cycle A du squelette des stéroïdes comporte une seule double liaison, à des corps du type œstradiol, où le noyau A est aromatique.



Cette transformation comporte en outre la disparition du groupe méthyle fixé sur le carbone 10, disparition qui est une condition nécessaire à la transformation du cycle A en noyau aromatique. A son tour, le départ du groupe méthyle en 10, ou son déplacement sur le carbone 1 ont pour condition la formation préalable d'une deuxième double liaison dans le cycle A.

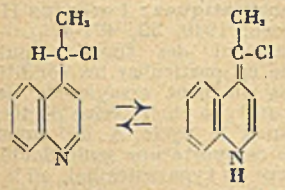
La préparation des Δ_8-, $\Delta_8(_{14})$- et Δ_{14}-cholestènes; Eck J. C. et Hollings-Worth E. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2986-2990). — On a préparé ces trois cholestènes et établi la constitution du Δ_8-cholestène par transformation en cholestane-7-one. On a comparé l'hydrogénation normale et la consommation de brome et d'acide perbenzoïque par les cholestènes. Les rotations spécifiques des trois nouveaux cholestènes sont en accord avec celles des stéroïdes Δ_8-, $\Delta_8(_{14})$ et Δ_{14}- insaturés (δ-, α- et β- sténols, respectivement). *Cholestane-7-ol* F. 118°-119° (I) par réduction de cholestane-7-one; la déhydratation avec $CuSO_4$ ou Al_2O_3 donne le *Δ_8-cholestène* F. 85°-86° (II) et le *$\Delta_8(_{14})$-cholestène* F. 53°-54° (III). On transforme II en III par traitement avec Pd en présence de H_2. *Δ_{14}-cholestène* F. 73°-74° (IV) par traitement de III avec HCl dans le chloroforme. L'hydrogénation catalytique de IV donne du cholestane F. 79°-80°. Après oxydation chromique de II en *Δ_8-cholestène-7-one*, F. 86°,5-87°,5 et réduction de la cétone par Na dans l'alcool amylique on obtient la *cholestane-7-one* F. 115°-116°, *oxime* F. 134°-135°.



COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

Le furfural; v. Wacek A. (*Angew. Chem.* 1941, **54**, 453-458). — Revue des travaux postérieurs à 1930, sur la formation du furfural, les procédés d'obtention et de purification, ses propriétés, ses emplois comme solvant, comme antidétonant, comme matière première pour fabrication de résines artificielles, ses produits d'hydrogénation et d'oxydation et leurs emplois, et sur les réactions analytiques relatives au furfural.

Synthèses dans la série des quinoléines. II. Quelques dérivés de la 4-méthylquinoléine et étude de leur structure; Johnson O. H. et Hamilton C. S. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2864 2867). — Le produit principal de la nitration de la lépidine est la *8-nitrolépidine* F. 126° (I). On a préparé l'*aldéhyde 8-nitroquinoléique-4* F. 175° qui donne, par condensation avec le nitroéthane, l'*α-nitroéthyl-4-(8-nitroquinolino)-méthanol* F. 180°-190°, dont la réduction donne le α-aminoéthyl-4-(8-aminoquinolino)-méthanol F. 82°-84°, substance qui pourrait avoir une valeur contre la malaria. L'aldéhyde 4-quinoléique donne une réaction de Grignard normale et fournit ainsi un alcool secondaire, l'*α-méthyl-4-quinoléinemethanol* F. 125° difficile à déhydrater. Le chlorure: *4-(α-chloroéthyl)-quinoléine* F. 180° est très difficile à hydrolyser, il y a peut-être une forme tautomère dans le sens des formules

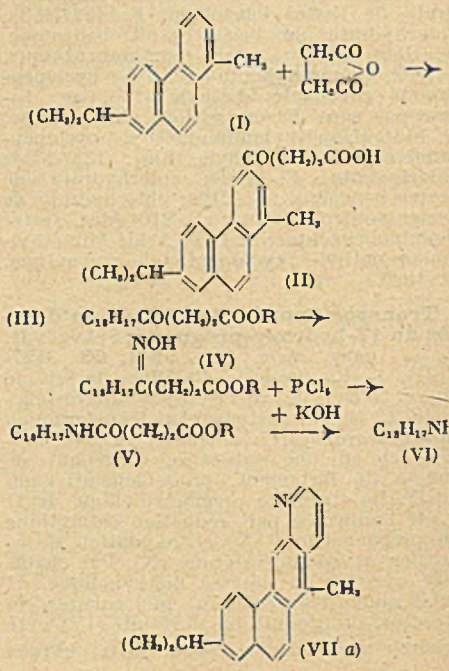


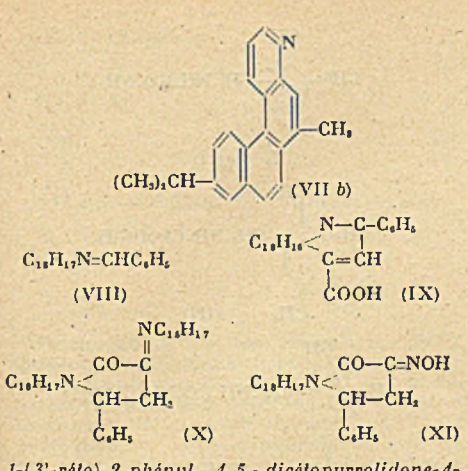
ci-jointes. La 4-vinylquinoléine, la lépidine et la pyridine réagissent avec l'anhydride maléique avec élimination de CO_2. On prépare, à partir de la *2-hydroxy-4-(bromométhyl)-quinoléine* F. 171°, les dérivés suivants: *2-chloro-4-(méthoxyméthyl-quinoléine)* F. 64°, *2-hydroxy-4-(anilinométhyl)-quinoléine* F. 238-240° et la *2-hydroxy-4-(p-anisylaminométhyl)-quinoléine* F. 206°-207°. *8-aminolépidine* F. 84°, par réduction catalytique de I; *8-chlorolépidine* F. 107°.

Synthèses dans la série des quinoléines. III. La nitration de la 2-chloro-4-méthyl-quinoléine et la préparation de quelques 2-hydroxy-4-méthyl-8-dialcoylaminoalcoyl-aminoquinoléines; Johnson O. H. et Hamilton C. S. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2867-2869). — La nitration de la 2-chloro-4-méthylquinoléine donne 63 0/0 de *2-chloro-4-méthyl-8-nitroquinoline* F. 135° (I) et 12 0/0 de *2-chloro-4-méthyl-6-8 nitroquinoléine* F. 212°-213° (II). On synthétise cette dernière substance aussi par chloruration de la 2-hydroxy-méthyl-6-nitroquinoléine, *2-chloro-4-méthyl-8-aminoquinoléine* F. 102° (III) par réduction de I *2-hydroxy-4-méthyl-8-chloroquinoléine* F. 212° (IV) par chauffage d'*o*-chloroacéto-acétanilide avec l'acide sulfurique concentrée. *2,8-dichloro-4-méthylquinoléine* F. 105° par chloruration de III et IV. On a préparé les substances suivantes: *2-chloro-4-méthyl-6-aminoquinoléine* F. 154° (V) par réduction de II. *2-hydroxy-4-méthyl-8-nitroquinoléine* F. 196° (VI) par hydrolyse de V, *2-hydroxy-4-méthyl-8-aminoquinoléine* F. au-dessus de 300° (VII) par réduction de VI. *2-hydroxy-4-méthyl-8-acétaminoquinoléine* F. 252° par acétylation de VII. *2-méthoxy-4-méthyl-8-nitroquinoléine* F. 119 (VII) par traitement de VI avec NaOH dans le méthanol en présence de MnO_2 et Co_2O_3. *2-méthoxy-4-méthyl-8-aminoquinoléine* F. 96° (IX) par traitement de VII avec Na dans le méthanol et par réduction catalytique de VIII. *2-hydroxy-4-méthyl-8-(β-N-diéthylaminoéthyl)-aminoquinoléine* F. 140° par condensation de IX avec le bromure de β-N-diéthylaminoéthyle. *2-hydroxy-4-méthyl-8-(β-N-diéthylaminopropyl)-aminoquinoléine* F. 115° par condensation de IX avec le bromure de β-N-diéthylaminopropyle; *2-méthoxy-4-méthyl-8-(4-quinolylméthylène-amino)-quinoléine* F. 144° par condensation de l'aldéhyde quinoléique-4 avec IX.

Dérivés hétérocycliques apparentés à la sulfanilamide. I. L'analogue quinoléique de la sulfanilamide et dérivés; Urist H. et Jenkins G. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2943-2944). — On a synthétisé l'*amino-5-quinoléine-8-sulfonamide*, F. 261°-265°,5 (I), la *5-nitro-N-(2-pyridyl)-8-quinoléine-sulfonamide* F. 249°-250° (par condensation d'α-aminopyridine avec le chlorure de *5-nitroquinoléine-8-sulfonyle*) et la *5-nitro-N-(2-thiazyl)-8-quinoléine sulfonamide* F. 260°-261° (par condensation de l'α-aminothiazole avec le *5,5-dinitro-8-8-diquinolyldisulfide* F. 250°-252° (II); *acide 5-nitroquinoléine-8-sulfonique* F. 211° par action de HON_3 sur II. *Sel de benzyl-isothiourée de 5-nitroquinoléine-8-sulfonate* F. 216°,5-217°,5; *chlorure de 5-nitroquinoléine-8-sulfonyle* F. 104°-106°; *5-nitroquinoléine-8-sulfonamide* F. 186°-187°.

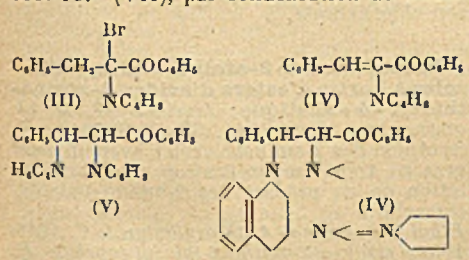
Études dans le domaine du rétène. XI. La synthèse de rétopyridines naphtoquinoléines) à partir du 3-aminorétène; Cassaday S. A. et Bogert M. T. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 703-708). — On prépare le 3-aminorétène (VI) plus facilement à partir de l'acide β-3-rétoylpropionique (II) que du 3-acétylrétène. Cette amine donne, par synthèse de Skraup une rétopyridine et par une réaction de Dœbner-Miller une rétopicoline (naphtoquinaldine). La réaction classique de Dœbner, pour la préparation d'acides cinchoniniques transforme l'aminorétène en anil de dicétopyrrolidine, sans formation de quantités appréciables de benzalaminorétène ou du dérivé de l'acide cinchoninique attendu. *Acide β-3-rétoylpropionique* (II) F. 194°-196° d'après Adelson et Bogert (*J. amer, chem. Soc.*, 1937, **59**, 1776) par condensation de rétène (I) avec l'anhydride succinique. *Oxime* F. 165°-166°. *β-3-rétoylpropionate d'éthyle* F. 92°,5-93° (III). *Oxime de l'ester* F. 105°-106° (IV). *3-rétylsuccinate d'éthyle* F. 168°-169°. *3-aminorétène* (VI) à partir de V, F. 139°-140°; *chlorhydrate* F. 267°-273°; *3-acétylrétène* F. 99°,5-100° d'après Adelson et Bogert (*J. amer. chem. Soc.*, 1936, **58**, 653). *Oxime* F. 165°-166°. *3-acétaminorétène* par transposition de l'oxime d'après Adelson et Bogert, F. 240°-241°. L'hydrolyse donne VI. *7-méthyl-3-isopropylnaphto[2.1-g]-quinoléine* (VIIa) ou *6-méthyl-10-isopropylnaphtol[1.2-f]quinoléine* (VIIb) F. 87°,5-88°,5; par synthèse de Skraup de VI; *picrate*, F. 277°-279°; *chlorhydrate*, F. 96°-101°. L'hydrogénation de VII, sous différentes conditions, n'a donné aucun résultat. *7,10-diméthyl-3-isopropylnaphto[2.1-g]quinoléine* ou *3,6-diméthyl-10-isopropylnaphto[1.2-f]quinoléine* par condensation, F. 110°-111° de VI avec la paraldéhyde en présence de HCl; *chlorhydrate* F. 258°-261°; *picrate* F. 221°-226°.





1-(3'-réto)-2-phényl-4.5-dicétopyrrolidone-4-(3'-rétoanile) (X) F. 218°-219° par condensation de VI avec l'aldéhyde benzoïque, puis addition d'acide pyruvique; *picrate* F. 234°,5. *1 (3'-réto)-2-phényl-4.5-dicétopyrrolidine-4-oxime* (XI) F. 208°-209° à partir de X. *3-benzalaminorétène* (VIII) F. 88°-89° par condensation de VI avec l'aldéhyde benzoïque.

Aminocétones α.β-insaturées. V. Réaction de la pyrrolidine et de la tétrahydroquinoléine avec des dérivés bromés de la benzalacétophénone; CROMWELL N. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2984-2986). — La pyrrolidine ressemble à la pipéridine dans ses réactions avec l'α-bromobenzalacétophénone et le dibromure de la benzalacétophénone (II). Le pyrrol ne réagit pas. Synthèse des nouvelles aminocétones III, IV, V, VI. *α-bromo-α-N-pyrrolidinobenzylacétophénone III* par addition de pyrrolidine à une solution de I dans l'éther de pétrole; F. 106°-107°. *α-N-pyrrolidinobenzalacétophénone* (IV), plaques oranges-rouges, F. 96°-98° par action de $NaOC_2H_5$ sur III. *α-β-di-N-pyrrolidinobenzylacétophénone* (V), F. 122°-123° par action de pyrrolidine sur II. *α-N-pyrrolidino-β-N-tétrahydroquinolino-benzyl-acétophénone* F. 148°-149° (VI) par traitement de III avec de la tétrahydroquinoléine. *α-N-pipéridino-β-N-tétrahydroquinolinobenzyl-acétophénone* F. 166°-167° (VII), par condensation de α-bro-



mo-α-N-pipéridinobenzyl-acétophénone (Dufraisse et Moureu, *Bull. Soc. Chim. France*, 1927, (4), **41**, 466) avec la tétrahydroquinoléine (VII). *α-N-morpholino-β-N-tétrahydroquinolinobenzyl-acétophénone* F. 153°-154° par condensation de l'α-bromo-α-N-morpholinobenzyl-acétophénone avec VII.

Les composés azotés dans des distillats de pétrole. XIX. L'isolement du pétrole Californien et la synthèse de la 2.3.8 - triméthyl - 4 - éthylquinoléine; GLENN R. A. et BAILEY J. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 637-638). — La *2.3.8-triméthyl-4-éthylquinoléine* (I) isolée du pétrole de Californie est le premier homologue de la quinoléine ayant un groupe alcoyle supérieur au méthyl, sur le noyau pyridinique. On a dégradé la base en la *2.3-diméthyl-4-éthyl-quinoléine* (II) dont la structure a été confirmée par synthèse. *Picrate de I*, F. 178°, *base libre* Eb_{716}: 310°-311°; *nitrate*, F. 161°; *phtalone*, F. 158°; *2.3-diméthyl-4-éthylquinoléine-8-oïque*, F. 178° par oxydation chromique de I. La décarboxylation avec la chaux sodée donne II, *picrate*, F. 220°-221°. On synthétise II à partir de la diéthylcétone, de la paraldéhyde et de l'aniline. En substituant dans une synthèse analogue l'*o*-toluidine pour l'aniline, on obtient I.

Les composés azotés dans des distillats de pétrole. XX. Isolement de la 2-méthyl-8-éthylquinoléine de pétrole de Californie et épreuve de sa structure par dégradation et synthèse; GLENN R. A. et BAILEY J. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 639-641). — On a isolé deux bases nouvelles, $C_{12}H_{13}N$ à partir d'un extrait à la kérosine de pétrole californien. La structure d'une de ces bases est celle de la *2-méthyl-8-éthylquinoléine* (I). La 2-méthyl-8-éthyl- et la 8-éthyl-quinoléine donnent, par oxydation par le bichromate de K des 8-quinolyl-méthyl-cétones. *Picrate* de la *base* $C_{12}H_{13}N$ non encore identifiée, F. 153°-153°,5. *Picrate de I*, F. 169°; *base libre* Eb_{765}: 263°-263°,5; *phtalone*, F. 246°; *nitrate*, F. 143°; *8-éthylquinoléine-2-aldéhyde*, par traitement de I avec SeO_2; *semicarbazone*, F. 189°-190°. *Acide 8-éthylquinoléine-2-carboxylique*, F. 121° par oxydation de l'aldéhyde avec Ag_2O. Après décarboxylation on en prépare le *picrate de 8-éthylquinoléine*, F. 146°. On synthétise la *8-éthylquinoléine* à partir d'*o*-aminoéthylbenzène et glycérol d'après Skraup; *picrate*, F. 146°, *base libre* Eb: 256°. *2-méthyl-8-éthylquinoléine* (I) par condensation d'*o*-aminoéthylbenzène avec l'aldéhyde acétique, en présence de $ZnCl_2$; *picrate*, F. 169°. *2-méthyl-8-acétylquinoléine* (2-méthyl-8-quinolyl-méthyl cétone) par oxydation de I avec le bichromate de K dans l'acide sulfurique; *picrate*, F. 182°; *semicarbazone*, F. 209°. L'oxydation avec l'hypobromite donne l'*acide 2-méthylquinoléine-8-carboxylique*, F. 152°-153°. L'oxydation analogue de la 8-éthyl-quinoléine donne une cétone, dont la *semicarbazone* fond à 225°; par l'hypobromite on en obtient l'*acide quinoléine-8-carboxylique*, F. 184°.

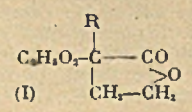
Une contribution à l'oxydation chromique d'homologues de la quinoléine et à l'oxydation de Bz-éthylquinoléines en quinolyl-méthyl-cétones; GLENN R. A. et BAILEY J. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 641-643). — Les expériences montrent que l'on peut obtenir un rendement augmenté d'acides en employant l'oxydation chromique par étapes et que l'oxydation par l'acide chromique est accélérée par l'addition de bisulfate de K. On transforme directement les Bz-éthylquinoléines en Bz-quinolyl méthylcétones par oxydation avec O_3Cr ou le bichromate. *2.4-diméthyl-6-éthylquinoléine, picrate*, F. 190°-191° par condensation de *p*-aminoéthylbenzène avec l'acétylacétone. *3-méthyl-2.8-diéthylquinoléine*, F. 18°,5-19°,5, Eb_{754}: 298°, par condensation d'*o*-aminoéthylbenzène avec l'aldéhyde propionique. *3-méthyl-2.6-diéthylquinoléine* Eb_{748}: 313°,5. *Semicarbazones* des *cétones* obtenues par oxydation: *2-méthyl-6-quinolyl-* F. 262°; *3-méthyl-8-quinolyl* F. 226°-227°; *2.3-diméthyl-8-quinolyl-* F. 235°; *2.4-diméthyl-6-quinolyl-* F. 251°; *2.4-diméthyl-8-quinolyl-* F. 262°; *2.3.4-triméthyl-8-quinolyl-* F. 258°-259°; *2-éthyl-3-méthyl-8-quinolyl-* F. 243°; *2-éthyl-3-méthyl-6-quinolyl-* F. 251°; *2-éthyl-3-méthyl-8-carboxyl-* F. 223°.

Dérivés sulfonamidiques de pyrimidines; SPRAGUE J. M., KISSINGER L. W. et LINCOLN R. M. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3028-3030). — On a synthétisé des 2- et 4-sulfonamidopyrimidines par réaction d'un chlorure de sulfonyle sur des 2- ou 4-aminopyrimidines. On prépare des 2-aminopyrimidines 4-alcoylées ou 4.5-dialcoylées par la réaction de la guanidine avec des α-formyl- ou hydroxy-méthylcétones. On obtient ces cétones par la condensation de méthyl-alcoylcétones avec le formiate d'éthyle. Des cétones du type RCH_2COCH_3 peuvent donner naissance à deux types de dérivés formylés: RCH_2COCH_2CHO ou $RCH(CHO)COCH_3$. Les 2-amino-pyrimidines obtenues à partir des dérivés formylés de la méthyl *n*-propylcétone et de la méthyl *n*-hexylcétone sont la 2-amino-4-*n*-propylpyrimidine et la 2-amino-4-*n*-hexylpyrimidine, ce qui a été prouvé par synthèse indépendante. *-pyrimidines* (en parenthèses F. des dérivés acétylés): *2-sulfanilamido-* F. 251°-252° (F. 254°-255°); *2-sulfanilamido-4-méthyl-* F. 230°-231° (F. 245°-246°); *2-sulfanilamido-4.6-diméthyl-* F. 175°,5-176°,5 (F. 240°-241°,5); *2-p-nitrobenzènesulfonamido-4-méthyl-* F. 260°-261°; *2-sulfanilamido-4-méthyl-5-bromo-* F. 231°-232° (F. 261°-262°); *2-sulfanilamido-4-méthyl-5-n-amyl-* F. 215°-216° (F. 182°-183°); *2-sulfanilamido-4-n-hexyl-* F. 206°-207° (F. 214°-215°); *2-sulfanilamido-4-n-propyl-* F. 217°-218° (F. 253°,5-254°); *2-sulfanilamido-4-phényl-* F. 268°-269° (F. 274°-275°); *2-sulfanilamido-5-méthyl-* F. 262°-263° (F. 271°-272°); *2-sulfanilamido-5-n-butyl-* F. 205°-206° (F. 241°-242°); *2-sulfanilamido-tétrahydrobenzène-* F. 252°-253° (F. 255°-256°); *2-sulfanilamido-4-méthyl-6-éthoxy-* F. 151°-152° (F. 244°,5-245°); *2-sulfanilamido-4-méthyl-6-oxy-* F. 252°,5-254°; *4-sulfanilamido-2-éthoxy-6-méthyl-* F. 186°-187° (F. 200°-201°); *4-sulfanilamido-2-éthylmercapto-6-méthyl-* F. 188°-189° (F. 208°-209°); *4-p-nitrobenzènesulfonamido-2-éthoxy-* F. 202°; *4-sulfanilamido-2-éthoxy-* F. 256°-257° (F. 278°-279°). *Aminopyrimidines: 2-amino-5-n-butyl-4.6-dioxy-pyrimidine* F. 330°; *2-amino-5-n-butyl-4.6-dichloro-pyrimidine* F. 170°-171°; *2-amino-5-n-butyl-pyrimidine* F. 127°-128°; *2-amino-4-méthyl-5-n-amyl-6-oxy-pyrimidine* F. 249°-250°; *2-amino-4-méthyl-5-n-amyl-6-chloro-pyrimidine* F. 151°,5-153°; *2-amino-4-méthyl-5-n-amyl-pyrimidine* F. 135°-136°; *2-amino-4-méthyl-5-éthyl-6-oxy-pyrimidine* F. 288°-289°; *2-amino-4-méthyl-5-éthyl-6-chloro-pyrimidine* F. 156°-157°; *2-amino-4-méthyl-5-éthyl-pyrimidine* F. 166°-167°,5; *2-amino-4-n-hexyl-6-oxy-pyrimidine* F. 199°; *2-amino-4-n-hexyl-6-chloro-pyrimidine* F. 61°-62°,5; *2-amino-4-n-hexyl-pyrimidine* F. 93°-94°; *2-amino-4-éthoxy-6-méthyl-pyrimidine* F. 89°-90°; *2-éthoxy-4-amino-pyrimidine* F. 151°-152°; *2-éthoxy-4-amino-6-méthyl-pyrimidine* F. 109°-110°.

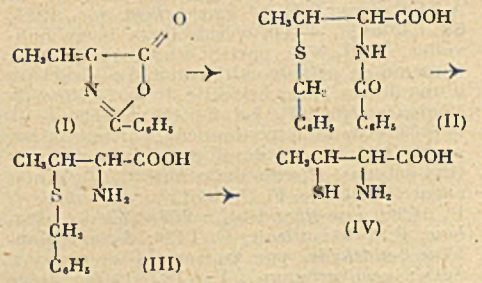
Acide-5-éthyl-5-(α-thiényl)-barbiturique: BLICKE F. F. et ZIENTY M. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2945-2946). — Synthèse de ce composé qui est l'analogue α-thiénylique du luminal; son pouvoir hypnotique est aussi grand que celui du luminal. La synthèse est effectuée par le procédé général de préparation des acides barbituriques alcoyl-aryl-disubstitués. *Acide thiophène-α-carboxylique* par action de CO_2 sur le bromure d'α-thiénylmagnésium; on le transforme en chlorure et le fait réagir avec le diazométhane: *α-thiényl-diazométhylcétone* F. 67°-68°; *éthyl α-thiényl-acétate* Eb_{24}: 124°-129° par traitement de la diazocétone avec Ag_2O. *Acide α-thiényl-acétique* F. 75°-76°; *α-thiénylméthyl-cyanure* Eb_{22}: 115°-120°. *Ethyl éthoxalyl-α-thiénylacétate* ($C_2H_5OOC.CO.CH-(C_4H_3S)-COOC_2H_5$) donne par décarboxylation le *diéthyl α-thiénylmalonate* Eb_5: 145°-148°. Par action du bromure d'éthyle on en prépare le *diéthyl-éthyl-α-thiénylmalonate* Eb_5: 148°-150°. Ce dernier donne par condensation avec l'urée l'*acide 5-éthyl-5-(α-thiényl)-barbiturique* F. 179°-180°.

Amides d'acides comme hypnotiques. IV. Acides barbituriques; BLICKE F. F. et ZIENTY M. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2991-2993). — Préparation et activité hypnotique d'acides barbiturique disubstitués en 5 et contenant des groupes arylalcoyles, cycloalcoylalcoyles, alcoxyalcoyles ou aryloxyalcoyles. L'acide éthyl-α-phényléthylbarbiturique et l'acide éthylbenzyl-barbiturique provoquent de fortes convulsions; l'acide éthyl β-phényléthylbarbiturique n'a pas cette propriété. Les acides éthylcinnamyl-, éthyl-β-butoxyéthyl- et éthyl-γ-phénoxybarbituriques produisent un sommeil tranquille et sont, de tous ces composés nouveaux les plus intéressants du point de vue clinique. Les synthèses ont été effectuées à partir des esters maloniques monosubstitués que l'on transforme en esters disubstitués, pour les condenser avec l'urée. *Acides barbituriques 5.5-disubstitués* (en parenthèses les Eb des *esters maloniques disubstitués correspondants*): *éthylbenzyl-* F. 211°-212° (Eb_{22}: 198°-203°); *éthyl-α-phényléthyl-* F. 207°-208°; *éthyl-β-phényléthyl-* F. 167°-168° (Eb_{15}: 222°-223°); *éthyl-γ-phénylpropyl-* F. 129°-130°; *éthyl-δ-phénylbutyl-* F. 140°-141°; *éthyl-ε-phénylhexyl* F. 94°-95°; *éthyl-cyclohexyléthyl* F. 170°-171° (Eb_{10}: 180°-185°); *éthylcinnamyl-* F. 94°-95°; *propyl-phényléthyl-* F. 99°-100°; *isopropyl-β-phényléthyl* F. 191°-192°; *allyl-β-phényléthyl-* F. 151°-153°; *butyl-β-phényléthyl* F. 150°-151° (Eb_{25}: 220°-225°); *isobutyl-β-phényl-éthyl* F. 193°-194° (Eb_{6}: 158°-163°); *s-butyl-β-phényléthyl* F. 163°-164° *β-cyclopentyl-éthyl-β'-phényléthyl* F. 166°-167° (Eb_{27}: 255°-258°); *β-cyclohexyléthyl-β'-phényléthyl-* F. 163°-164°; *α-phényléthyl-β'-phényléthyl* F. 241°-242° (Eb_{25}: 270°-275°); *di-(β-phényléthyl)* F. 148°-149° (Eb_{12}: 248°-249°); *di-(β-cyclohexyléthyl)-* F. 196°-197°; *éthylméthoxyméthyl* F. 185°-186°; *éthyl-β-méthoxyéthyl-* F. 179°-180°; *éthyl-β-éthoxyéthyl-* F. 179°-180°; *éthyl-β-butoxyéthyl* F. 123°-124°, *éthyl-β-(β'-éthoxyéthoxy)-éthyl* F. 96°-97° (Eb_{3}: 138°-140°); *éthyl-β-(β'-butoxyéthoxy)-éthyl* F. 83°-84°; *éthyl-β-benzyloxyéthyl-* F. 163°-164°; *éthyl-β-phénoxyéthyl-* F. 185°-186°; *éthyl-γ-phénoxy-propyl* F. 123°-124°; *méthoxyméthylbenzyl-* F. 175°-176° (Eb_{14}: 189°-192°); *méthoxyméthyl-β-phényléthyl-* F. 175°-176° (Eb_{15}: 195°-200°); *éthoxyméthylphényl* F. 230°-231° (Eb_{14}: 184°-187°); *éthoxyméthyl-β-phényléthyl* F. 180°-181° (Eb_{23}: 215°-218°); *éthoxyméthyl-β-phénoxyéthyl-* F. 189°-190° (Eb_{16}: 225°-230°); *butoxyméthylphényl* F. 182°-183° (Eb_{14}: 195°-200°); *β-méthoxyéthylphényl* F. 210°-211° (Eb_{6}: 160°-165°); *β-méthoxyéthyl-β'-phényléthyl-* F. 164°-165°; *β-éthoxyéthylphényl-* F. 196°-197° (Eb_{14}: 190°-193°); *β-éthoxyéthyl-β'-phényléthyl-* F. 169°-170°; *β-butoxyéthyl-β'-phényléthyl* F. 160°-161°) *β-phénoxyéthyl-β-phényléthyl* F. 210°-211°; *di-(γ-phénoxypropyl)-* F. 143°-144°; *γ-phénoxypropyl-β'-phényléthyl-* F. 124°-125° (Eb_{16}: 298°-300°).

Barbiturates contenant de grands radicaux; SKINNER G. S. et STUART A. P. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2993-2994). — On a synthétisé des barbiturates avec de grands radicaux en position 5, par condensation de lactones α-alcoyl-α-carbéthoxy-γ-butyriques (I) avec l'urée. On synthétise ces lactones par la méthode décrite précédemment (*J. amer. chem. Soc.*, 1937, **59**, 322). *Lactones* I: R = *n-$C_{12}H_{25}$-* $Eb_{0,3}$: 192°-194°, F. 43°,5; R = *n-$C_{14}H_{29}$-* $Eb_{0,3}$: 225°-230°, F. 49°; R = *n-$C_{16}H_{33}$-* $Eb_{0,4}$: 233°-238°; F. 55°-56°. *5-alcoyl-5-β-hydroxyéthyl barbiturates*: R = *n-$C_{12}H_{25}$-* F. 145°; *n-$C_{14}H_{29}$-* F. 147°; *n-$C_{16}H_{33}$-* F. 150°. *5-alcoyl-5-(β-bromoéthyl) barbiturates*: R = *n-$C_{12}H_{25}$-* F. 101°,5; *n-$C_{14}H_{29}$-* F. 102°,5; *n-$C_{16}H_{31}$-* F. 104°,5.

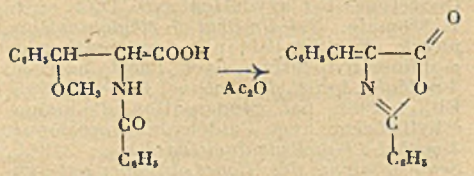


Azlactones IV. Synthèse des acides α-amino-β-thiol-*n*-butyriques; CARTER H. E., STEVENS C. M. et NEY L. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 247-254). — Par addition de benzyl-mercaptan à l'azlactone I de l'acide benzoyl-α-aminocrotonique (I) on obtient un mélange des *acides benzoyl-α-amino-β-benzylthio-n-butyriques* (II). On sépare les deux dérivés benzoyles par leurs sels de phényléthylamine; *dérivé benzoylé A*, F. 145°-147°; *dérivé benzoylé B*, F. 181°-187°. Par hydrolyse de ces substances on obtient les acides α-amino-β-benzylthio-*n*-butyrique correspondants (III). *Acide A*, F. 197°-199°,

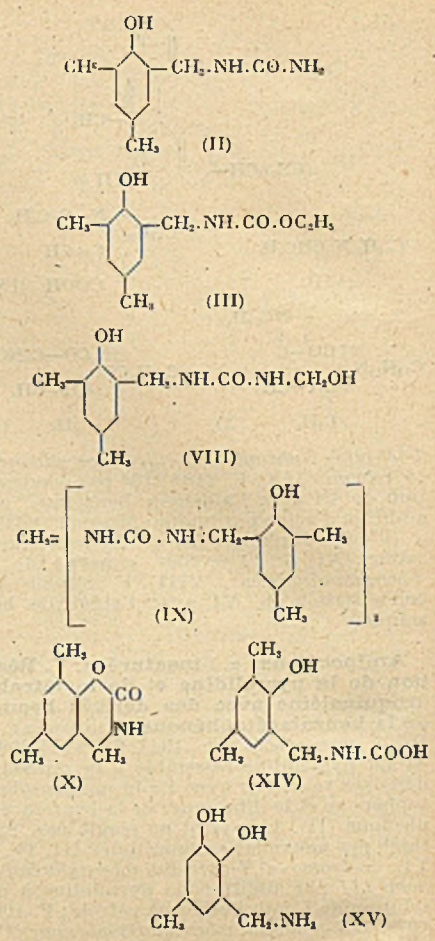


acide B, F. 202°-204°. Par réduction avec du *Na* dans NH_3 liquide on obtient les acides α-amino-β-thio-butyriques (IV). *Acide A*, F. 203°-205°, *Acide B*, F. 203°-204°.

Azlactones V. Préparation des azlactones de l'acide benzoyl-α-aminocinnamique. L'usage de la β-phényléthylamine pour la purification des acides α-amino-β-méthoxylés (hydroxylés); CARTER H. E. et RISSER W. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 255-262). — Par action de l'anhydride acétique sur les deux benzoyl-*dl*-O-méthylphénylsérines on obtient deux azlactones. *Azlactone I de l'acide benzoyl-α-aminocinnamique* F. 163°-165°; *Azlactone II* F. 146°-148°; cette dernière se transforme en azlactone I par dissolution dans la pyridine et précipitation avec HCl. On a étudié les *sels de β-phényléthylamine* des acides isomères suivants: *benzoyl-dl-O-méthylphénylsérine A*, F. 184°-188°; *benzoyl-B*, F. 169°-171°; *carbobenzoxy A*, 132°-135°; *carbobenzoxy B*, F. 80°-86°; *N-benzoyl-dl-allothréonine*, F. 148°-152°; *N-benzoyl-dl-thréonine*, F. 159°-162°; *N-benzoyl-dl-O-méthylthréonine*, F. 113°-117°; *N-benzoyl-dl-O-méthyl-allothréonine*, F. 126°-130°. Pour chaque paire, le dérivé plus soluble, fondant plus bas, donne le sel de β-phényléthylamine fondant plus haut et moins soluble. La β-phényléthylamine pourrait être d'un usage général pour la séparation d'isomères de ce genre.



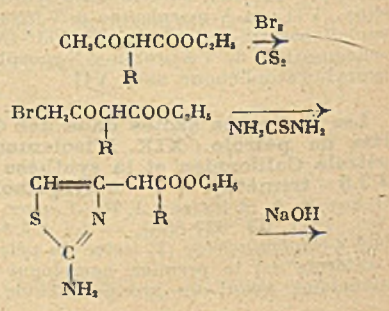
Sur les produits de condensation phénol-urée et la formation de « coumarazones »; NYSTROEM H. (*Kunststoff-Technik*, 1942, **12**, 81-84). — La fusion de l'hydroxy-1, méthylol-2 diméthyl-4.6 benzène avec l'uréthanne en présente de $S_2O_7K_2$ donne le composé (III), F. 67°. La condensation alcaline de formaldéhyde avec la substance (II) donne un corps (VIII), F. 162°. Si, après la condensation alcaline, on passe en milieu acide, on obtient le corps

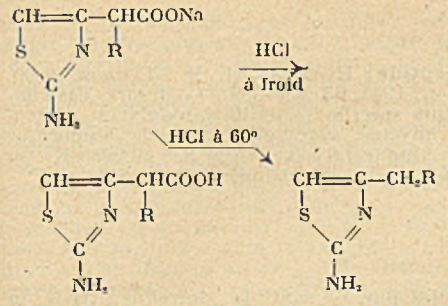


(IX). F. 200° déc. Le corps (VIII) donne par chauffage, avec perte de CH_2O et NH_3 et cyclisation le corps (X), nommé par l'auteur diméthyl-2,6 dihydro-3.4 coumaraz-3 one-2. Le cycle lactonique de (X) est saponifié par la soude, avec décarboxylation partielle de l'acide (XIV) formé, donnant l'amine (XV), isolée par l'intermédiaire de son chlorhydrate.

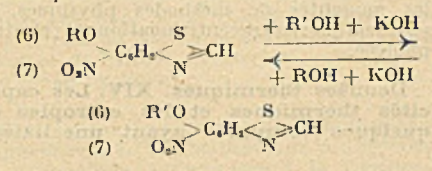
Préparation de 2-amino-4-alcoyl-thiazoles à partir d'esters d'acides 2-aminothiazyl-4-acétique; ZIEGLER W. M. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2946-2948). — Synthèse des 2-aminothiazoles avec un ester gras en 4; par saponification et décarboxylation on en prépare des 2-amino-4-alcoylthiazoles.

Ethyl α-2-amino-4-thiazylbutyrate F. 104°-105°; *éthyl α-2-amino-4-thiazyl-caproate* F. 79°-80°,5; *éthyl α-2-amino-4-thiazylcaprylate* F. 100°-101°; *2-amino-4-n-heptylthiazol* F. 55°-56°,5; *acide α-2-amino-4-thiazyl-caprylique* F. 125°; *2-amino-4-n-amylthiazol* F. 45°-46°; *2-amino-4-n-propylthiazol* F. 27°-27°,5.



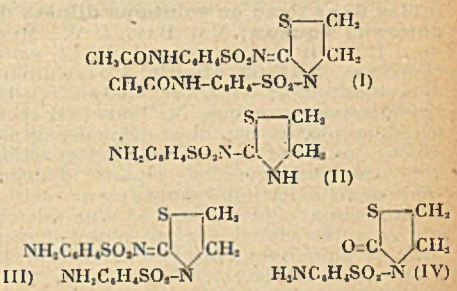


Recherches sur les thiazoles. XXIV. Quelques réactions d'échange intéressantes entre des 6-alcoyloxy-7-nitrobenzothiazoles et des alcools; Fox H. H. et Bogert M. T. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2996-2999). — Les 6-alcoyloxy-7-nitrobenzothiazoles échangent leurs alcoyles contre les radicaux des alcools dans lesquels ils sont dissous, en présence de petites quantités d'alcali. Les F. des esthers thiazyliques ainsi obtenus baissent avec augmentation du poids moléculaire du radical d'alcool introduit; l'éther *n*-propylique fond plus haut que l'éther *i*-propylique. Un groupe nitro en position 7 de 6-alcoyl-oxybenzothiazol semble labiliser les groupes alcoyloxy et stabiliser le noyau thiazolique envers l'action de l'alcali. Avec le groupe nitro en 4, le phénomène inverse a lieu; le groupe alcoyloxy reste intact et le noyau thiazolique est ouvert avec formation de l'*o*-aminothiophénol correspondant ou de son disulfure. L'échange étudié peut être formulé comme suit :



6-hydroxy-7-nitrobenzothiazol F. 156°-157° à partir de *6-méthoxy-7-nitrobenzothiazol* (I) F. 202°-203° ou *6-éthoxy-7-nitrobenzothiazol* (II) F. 156° en solution aqueuse. On obtient II à partir de I dans l'éthanol à chaud. *6-n-propoxy-7-nitrobenzothiazol* F. 130°-131°, à partir de I, dans le propanol. *6-n-butoxy-7-nitrobenzothiazol* F. 126°-127° à partir de I dans le butanol. *6-i-propoxy-7-nitrobenzothiazol* F. 123°,5-124°; *6-β-phénylèthoxy-7-nitrobenzothiazol* F. 117°,5-118°; *6-β-hydroxyéthoxy-7-nitrobenzothiazol* F. 194°-195° à partir de I et de l'éthylène-glycol. *6-β-aminoéthoxy-7-nitrobenzothiazol* F. 206° à partir de I et la monoéthanolamine. *6-cyclohexyloxy-7-nitrobenzothiazol* F. 114°-115°, avec I dans le cyclohexanol. *2-phényl-6-éthoxy-7-nitrobenzothiazol* F. 158°-159°. *2,2'-diamino-3,3'-dinitro-5,5'-diméthoxydiphényl disulfure* F. 171° par traitement alcalin, dans l'alcool de 6-méthoxy-4-nitrobenzothiazol. *6-méthoxy-5-nitrobenzothiazol* F. 184°-184°,5 par condensation de S_2Cl_2 avec le 2-nitro-4-aminoanisol, puis hydrolyse du *1-chloro-5-nitro-6-méthoxy-isobenzo-1,2,3-dithiazol* brut.

2 - sulfanilyl - aminothiazolines; Raiziss G. W. et Clemence L. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3124-3126). — La réaction entre le chlorure de *p*-acétylsulfanyle et la 2-aminothiazoline donne un dérivé disubstitué dont l'hydrolyse donne la *sulfathiazoline* (2-sulfanilylaminothiazoline) F. 209°-210° (II), le *2-sulfanilylimino-3-sulfanylthiazolidène* F. 259°-261° (III) et la *3-sulfanilylthiazolidène-2-one* F. 206°-208° (IV). *Mono-acétylsulfanilylaminothiazoline*, F. 256°-258°.



La sulfathiazoline a environ la moitié de l'activité du sulfathiazol contre l'infection expérimentale de pneumocoques. Son effet contre l'infection avec des staphylocoques est supérieur à celui du sulfathiazol.

GLUCIDES

Sur la formation d'« isomaltose » à partir du glucose par « reversion »; Myrbaeck K. (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1941, **53**, 67-77). — Par « reversion » (condensation de glucose en di- et polysaccharides par les acides concentrés), il se forme non seulement l'« isomaltose » de Fischer, qui est un [α-glucosido]-6 glucose, mais aussi d'autres produits de condensation, contenant, outre des disaccharides, des saccharides plus condensés. L'évolution du pouvoir réducteur, du pouvoir rotatoire spécifique et de la fermentescibilité permet de calculer les quantités de glucose non transformé, de disaccharides et de polysaccharides, ainsi que le degré moyen de polymérisation des polymères formés. On constate qu'il ne se forme pas de maltose. Les disaccharides (considérés comme l'« isomaltose ») sont fermentescibles, mais avec une vitesse beaucoup moindre que le glucose, ce qui permet leur séparation par élimination du glucose. Les polysaccharides ne sont pas fermentescibles. Le pourcentage en disaccharides (isomaltose) dans les polymères augmente quand la concentration initiale du glucose dans le milieu diminue. En présence d'acide dilué (SO_4H_2, *n*) la réversion ne se produit pas. (Allemand.)

La constitution de l'arabo-galactane. I. Les composants et la position de la liaison; White E. V. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2871-2875). — On décrit la préparation de l'« arabo-galactane » du bois de mélèze (*Larix occidentalis*); c'est une gomme hydrosoluble que l'on récupère inchangée après saponification de son acétate. Par traitement de l'éther méthylique de l'arabo-galactane avec ClH dans le méthanol on obtient les glucosides suivants : *β-méthyl-2,4-diméthyl-d-galactoside* F. 165°, *méthyl-2,3,4-triméthyl-galactoside* (identifié sous forme d'*anilide de 2,3,4-triméthyl-d-galactose* F. 162°, *méthyl-2,3,5-triméthyl-l-arabinoside* (identifié sous forme d'*amide 2,3,5-triméthyl-l-arabonique* F. 136° et le *méthyl - 2,3,4. tétraméthyl-d-galactoside* (identifié sous forme d'*anilide* F. 192°). Il en ressort qu'il y a, dans l'arabo-galactane, des liaisons oxygénées 1,3 et 1,6 et qu'une grande partie des unités de galactose sont liées dans les positions 3 et 6. Il y a probablement une structure ramifiée, avec des résidus de galactopyranose et d'arabofuranose aux bouts.

Contribution à la connaissance des pectines du lin en paille et du lin roui; Bock H. et Einsele R. (*Angew. chem.*, 1940, **53**, 433-434). — On obtient des nitropectines, soit par nitration directe des tiges, soit par nitration des pectines isolées. Les poids moléculaires des nitropectines déterminés par viscosimétrie varient de 5.000 à 30.000 suivant les traitements subis par le lin. Le rouissage diminue le P.M. des pectines, c'est-à-dire dégrade les chaînes d'acide galacturonique de la pectine. Par ailleurs, il abaisse de moitié la teneur du produit en acide galacturonique, par destruction (fermentation) de la pectine du parenchyme cortical. La pectine restant dans le lin roui n'est pas attaquable par hydrolyse acide modérée; elle peut aussi être obtenue par cuisson acide du lin en tige.

Cellulose et laine cellulosique; problème de la cellulose. II.; Dörr R. E. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 292-299). — On extrait des divers travaux parus sur la question les données comparatives sur la composition des celluloses d'origines variées (essences ligneuses, paille), les produits donnés par leur hydrolyse (glucose, mannose, xylose, α-cellulose, hémicellulose) dans des conditions différentes de dégradation (acide ou alcaline). On en conclut que des relations étroites existent entre la matière première et les produits finis.

Sur l'obtention de cellulose technique à partir des tiges de maïs; Krajcinovié M., Zalesow J. et Szucs F. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 475-476). — Le tissu vasculaire dur situé sous la couche corticale donne le meilleur rendement en cellulose, avec la longueur de fibres la plus grande. La couche corticale donne des résultats peu inférieurs et peut également être utilisée. L'emploi de la moelle n'est pas avantageux. Après son élimination par voie mécanique, le traitement peut être effectué par cuisson avec une lessive de soude, dans des conditions économiques. Les meilleures conditions semblent une concentration de 6 0/0, un rapport matière/lessive égal à 1/10, durée de cuisson 6 heures, pression normale. Le rendement en cellulose technique est alors, avec la couche vasculaire 48,5 0/0, dont 80 0/0 de cellulose, 6,25 de lignine, 12,72 de pentosane.

Fractionnement d'amidon de maïs cireux et ordinaire; Caldwell C. G. et Hixon R. M. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2876-2880). — La quantité des composants soluble et insoluble séparés par électrodialyse ou par congélation de pâtes ordinaires d'amidon de maïs, dépend du degré de peptisation. La rétrogradation ou le vieillissement de pâtes d'amidon est un processus de cristallisation, comme on peut le voir par les diagrammes aux rayons X nets. Le procédé de Sallinger (*Kolloidchem. Beihefte*, 1919, **25**, 111) mesure la vitesse de cette cristallisation. La comparaison des propriétés des dextrines limites obtenues d'amidon de maïs ordinaire et cireux par action de la β-amylase, montrent plutôt des similitudes étroites, que des différences chimiques. La quantité de diméthyl-glucose obtenue par hydrolyse d'amidon de maïs méthylé (0,93 0/0) ne diffère pas beaucoup de celle obtenue à partir de la dextrine limite méthylée (0,67 0/0). S'il y a des ramifications dans l'amidon original, ces liaisons sont hydrolysés par la β-amylase.

POLYPEPTIDES ET PROTIDES

Méthodes nouvelles de préparation en chimie organique. VIII. Nouveaux procédés de préparation de protéines à l'état pur; SCHRAMM G. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 7-14). — Après le rappel des méthodes chimiques de préparation des protéines, on indique d'une façon détaillée les modalités de méthodes physiques de purification: ultracentrifugation et électrophorèse.

Données thermiques. XIV. Les capacités thermiques et les entropies de quelques composés ayant une liaison peptide; HUFFMAN H. M. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 688-689). — Mesures des chaleurs spécifiques de *dl*-alanylglycine, *dl*-leucylglycine, glycylglycine, acide hippurique et hippurylglycine, entre 85° et 298° K. On en calcule les entropies à 298° K.

DIVERS

La solubilisation de colorants insolubles dans l'eau en solutions diluées de détersifs aqueux; MAC BAIN J. W., MERRILL R. C. jr et VINOGRAD J. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 670-676). — Conditions de solubilisation (équilibre, dialyse, visibilité ultramicroscopique) du Jaune AB et de la chlorophylle par des détersifs, genre savons, en solution aqueuse. Cette action doit être distinguée et séparée d'autres effets de solubilisation connus, tels que action de protection, peptisation, effet d'un solvant sur un autre, etc. Il s'agirait plutôt d'associations chimiques entre le détersif et la substance à solubiliser.

L'influence de l'oléate de potassium sur la solubilité de vapeurs d'hydrocarbures dans l'eau; MAC BAIN J. W. et O'CONNOR J. J. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 875-877). — La solubilité du propylène, du butadiène et de l'isobutane est considérablement augmentée par la présence de l'oléate. Ceci constituerait un facteur important dans l'action détersive des savons.

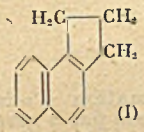
Les alcaloïdes de l'aconit. III. L'oxydation de l'aconitine et de ses dérivés avec les acides nitrique et chromique; JACOBS W. A. et CRAIG L. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 323-334). — Le produit d'une action vigoureuse de HO_3N sur l'aconitine (I) et ses dérivés oxonitine, oxoaconitine, aconitoline, etc., est un dérivé neutre N-nitrosonitré $C_{31}H_{38}O_{12}N_2$ F. 277°-279°, contenant seulement 3 méthoxyles; par hydrolyse acide, on en obtient la base secondaire correspondante $C_{31}H_{36}O_{12}N_2$ F. 252°-253°. Par action plus ménagée de HO_3N sur l'oxonitine et l'oxoaconitine, on obtient des dérivés nitrés intermédiaires, avec perte d'un méthoxyle; leurs formules sont $C_{32}H_{38}O_{12}N_2$ (ou $C_{32}H_{38}O_{12}N_2$) et $C_{32}H_{36}O_{12}N_2$. La formule de l'*aconitoline* F. 221°-222° de LAWSON (*J. Chem. Soc.*, 1936, 80) obtenue par oxydation chromique de I est $C_{32}H_{41}O_{10}N$; elle en résulte apparemment d'une oxydation d'un OH secondaire en CO et de la perte simultanée de méthanol. Par saponification on en obtient une base tertiaire $C_{24}H_{35}O_8N$ F. 219°-220° obtenue par SCHULZE (*Arch. d. Pharm.* 1906, **244**, 165; 1908, **246**, 281) à partir de l'aconine.

La préparation et les propriétés de la péimine et de la péiminine; CHOU T. Q. et CHU T. T. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2936-2938). — On décrit l'isolement de deux alcaloïdes de la drogue chinoise Pei-Mu (*Fritillaria Roylei*). La *péimine* F. 223° a bien la formule $C_{24}H_{43}O_3N$ indiquée précédemment (*Amer. chem. Soc.*, 1936, **58**, 1306 et 1940, **62**, 2896), mais la *péiminine* F. 135°-137° a plutôt la formule $C_{24}H_{41}O_3N$. La péimine a deux groupes hydroxyles alcooliques, la péiminine a un groupe hydroxyle et un groupe carbonyle. *Chlorhydrate de péimine* F. 300°; *diacétylpéimine*-HCl F. 293°; *chlorhydrate de péimine* F. 298°; *monoacétylpéiminine* F. 174°, *chlorhydrate* F. 294°; *péiminine-oxime* F. 108°.

Delphinine III. L'action des acides chlorhydrique, nitrique et nitreux sur la delphinine et ses dérivés; JACOBS W. A. et CRAIG L. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 303-321). — En essayant de trouver une voie de dégradation contrôlée de la delphinine (I), les auteurs étudient l'action d'alcool méthylique à chaud, d'acide chlorhydrique méthanolique et d'acide nitrique sur la delphinine, l'α et la β-oxodelphinine et la pyro-oxodelphinine. Dans chaque cas, les réactions procèdent différemment suivant la température, la concentration des réactifs et la durée de réaction. Les réactions sont caractérisées essentiellement par le remplacement du groupe acétoxyle par méthoxyle ou d'un ou de plusieurs groupes méthoxyles par OH ou Cl. HCl méthanolique conc. n'a pas d'effet sur la delphinine; il remplace deux méthoxyles de la pyrooxodelphinine par 2 Cl. L'acide nitreux donne avec la delphinine un dérivé nitroso d'une base secondaire isomère et aussi une hydroxy delphinine, qui donne, par oxydation, une γ-oxo-delphinine. On décrit une benzoyl-delphinine et son oxydation en benzoyl-oxo-delphinine; on étudie leur comportement à la pyrolyse. *Méthylbenzoyl-delphonine* F. 173°-175° (II) par chauffage de la delphinine avec du méthanol; il y a remplacement d'un groupe acétoxyle par méthoxyle (la delphonine est l'alcoylamine). *Méthyl-benzoyl-α-oxodelphonine* F. 221°-223° et 236°-237° par oxydation permanganique de II. Substance $C_{32}H_{40}O_8NCl$ F. 242° 243° par traitement de l'α-oxodelphinine (III) avec HCL-méthanol. Par hydrogénation catalytique on en obtient la substance $C_{32}H_{40}O_8NCl$, F. 229°. Le traitement de cette substance avec du méthanol donne un mélange de composés. Après action plus longue d'HCl sur III on obtient une substance de formule probable $C_{32}H_{38}O_8NCl_2$ F. 225°-227°. *Méthylbenzoyl-β-oxodelphonine* F. 182°-185° par traitement de la β-oxo-delphinine avec HCl-méthanol. La pyro-α-oxo-delphinine (IV), donne avec HCl une substance $C_{30}H_{38}O_7NCl$ F. 318°-320°. Avec méthanol-HCl, on en obtient une substance $C_{29}H_{38}O_6NCl_2$, F. 260°-265° qui donne, par hydrogénation catalytique une substance $C_{29}H_{39}O_6NCl_2$, F. 216°-218°. III traité par l'acide nitrique donne une substance $C_{32}H_{41}O_{10}N$, F. 271°-273°; IV donne avec l'acide nitrique une substance $C_{30}H_{37}O_8N$, F. 309°-310°. I traité par l'acide nitreux donne une substance $C_{32}H_{44}O_{10}N_2$, F. 240°-241° qui donne une faible réaction de groupe nitroso. A partir du filtrat on obtient une substance $C_{32}H_{43}O_{10}N$, F. 193°-195° qui donne par oxydation permanganique la *γ-oxo-delphinine*, $C_{32}H_{43}O_{10}N$, F. 226°-229° *Benzoyldelphinine*, F. 171°-173°; *benzoyloxodelphinine*, F. 185°-187°.

Les alcaloïdes vératriques VIII. Études poursuivies sur la déhydrogénation de la cévine par le sélénium; CRAIG L. C. et JACOBS W. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 263-275). — On a soumis 120 g de cévine à la déhydrogénation par Se. Le matériel ainsi obtenu a été fractionné en partie neutre, basique et phénolique, puis on a chromatographié chaque partie sur de l'alumine. Les élutions ont subi des distillations fractionnées. On a enfin obtenu 15 substances à l'état pur. Ce sont: la β-*picoline* C_6H_7N; la *2-éthyl-5-méthyl-pyridine* $C_8H_{11}N$; une *base* $C_9H_{13}N$, *picrate* F. 151°; la *2-hydroxyéthyl-5-méthyl-pyridine* Eb: 229°, $C_8H_{11}ON$; une *oxyéthyl-méthylpyridine* C_8H_9ON, *picrate* F. 152°; un *hydrocarbure* $C_{13}H_{12}$ identifié avec le *4.5-benzohydrindène* (voir mémoire suivant); les *hydrocarbures* $C_{17}H_{14}$ F. 167°-169°, $C_{18}H_{16}$ F. 114°-116°, $C_{19}H_{20}$ F. 185°-188°, $C_{24}H_{30}$ F. 106°-109°; le *cévanthrol* $C_{17}H_{14}O$; une *substance* $C_{25}H_{24}O$, la *cévanthridine* $C_{25}H_{27}N$; une *base* $C_{25}H_{18}N$ F. 233°-235° et une *base* $C_{26}H_{25}N$ F. 229°-230°.

Les alcaloïdes veratriques IX. La nature des hydrocarbures obtenus par déhydrogénation de la cévine; CRAIG L. C., JACOBS W. A. et LAVIN G. I. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 277-291). — L'hydrocarbure $C_{13}H_{12}$ a été identifié par son spectre d'absorption et le F. du picrate (109°-110°) avec le *4.5-benzohydrindène* (I). Les spectres



(I)

d'absorption des autres hydrocarbures sont différents des dérivés de l'anthracène et du phénanthrène connus, mais ressembleraient plutôt aux spectres de dérivés du fluorène. La cévine contiendrait un système complètement hydrogéné de 3.4- ou 1.2-cyclopentènofluorène.

Les alcaloïdes veratriques. X. La structure de la cévanthridine; CRAIG L. C. et JACOBS W. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 293-299). — D'après de nombreuses analyses de ses dérivés la formule exacte de la *cévanthridine* est $C_{25}H_{27}N$. Par hydrogénation catalytique on en obtient la *tétrahydro-cévanthridine* F. 158°-159°, qui est une base secondaire, *dérivé N-acétylé* F. 206°-207°; *p-bromobenzoyl-tétrahydro-cévanthridine* F. 107°-113°; *cévanthridine-iodométhylate* F. 255°-256°. On étudie le spectre d'absorption de la cévanthridine et le compare avec les spectres de substances connues. La cévine $C_{27}H_{43}O_8N$ aurait six noyaux, dont quatre ont été repérés par deux des produits de dégradation: la octahydropyridocoline et l'acide décévinique. Ces deux substances ensembles constituent 24 des 27 atomes de carbone de la cévine et pourraient être réunies de telle façon que deux nouveaux noyaux en résulteraient. L'un de ces deux noyaux est probablement pentacyclique et se retrouve dans le benzohydrindène isolé après déhydrogénation avec Se. Le deuxième noyau aurait six membres.

La densité et la capacité adsorbante de quelques échantillons de coton, de soie et de laine. II. Déterminations avec la soie; HEERTJES P. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 329-341). — Dans ce mémoire, le processus de teinture de la soie avec un colorant acide est expliqué à l'aide de déterminations de densité. Les densités de

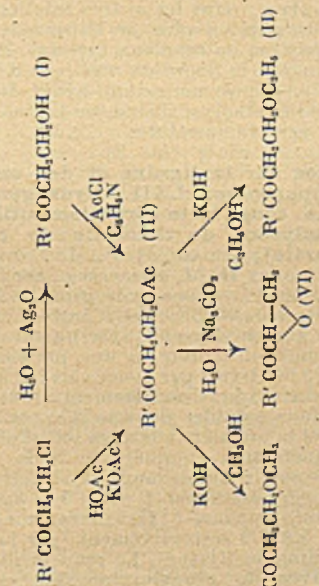
trois échantillons de soie suivants : soie grège, fibroïne obtenue en débarrassant la soie grège de la séricine et fibroïne teinte avec un colorant acide Brillant Crocéine M ont été déterminées dans l'hélium, l'hydrogène, l'air, C_6H_6 et H_2O. La densité dans l'hélium peut être considérée comme la densité vraie. En prenant 1,34 comme densité vraie de la fibroïne, le nombre de possibilités trouvées dans la littérature pour le réseau de la soie de Bombyx-mori se réduit à une seule. Cette soie cristallise dans le système rhombique et les dimensions de l'unité cristallographique sont : a = 10,45 Å ; b = 4,95 Å ; c = 6,95 Å, γ = 61°10'. En comparant les densités de la fibroïne et de la soie grège, on trouve que les séricines sont des protéines à poids moléculaire faible. La densité de la fibroïne est très peu modifiée par la teinture. De ce résultat, on peut conclure que dans le processus de teinture de la soie par un colorant acide, le colorant est fixé principalement par adsorption sur l'extérieur des micelles et seule une petite partie du colorant est fixée à l'intérieur des micelles par combinaison chimique avec les groupements basiques des micelles de la fibroïne. Cette explication est confirmée par la détermination de la quantité de H_2 adsorbée par la soie à différentes températures. L'étude de l'adsorption de l'air par la soie montre qu'une partie de l'air réagit chimiquement avec la soie. Les densités de la soie données dans la littérature sont discutées et comparées avec celles trouvées par l'auteur. (Anglais.)

La réaction de l'hypochlorite de méthyle avec la lignine; Harris E. E. et Lofdahl L. J. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 112-114). — La lignine réagit avec du chlore dans le méthanol en donnant des composés ayant plus de méthoxyle que la matière première. L'hypochlorite de méthyle, préparé d'après plusieurs méthodes, donne avec la lignine d'érable des composés ayant deux méthoxyles de plus que la matière première, et avec des lignines de sapin en donnant des produits ayant deux ou trois méthoxyles de plus. L'addition de ces groupes méthoxyles indique la présence, dans la lignine d'érable de deux groupes éthyléniques, et de deux ou trois dans la lignine de sapin.

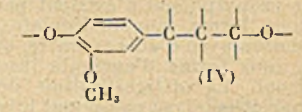
Les produits de l'hydrogénation de la lignine; Adkins H., Frank R. L. et Bloom E. S. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 549-555). — La lignine, séparée du bois dur par le procédé au carbonate, est hydrogénée en présence de chromite de Cu, dans le dioxane, à 250°-300°, en produits saturés, incolores. La quantité d'hydrogène absorbée se rapproche de celle absorbée par de la lignine obtenue par extraction au méthanol; les produits d'hydrogénation diffèrent cependant dans les deux cas. Il y a moins de produits à 9 atomes de carbone, mais des composés cycliques avec 6 à 70 atomes de carbone. Il y a dans les produits d'hydrogénation du cyclohexanol et au moins quatre différents alcoylcyclohexanols; la plus grande partie cependant de la lignine est transformée en alcools et glycols apparentés aux hydrocarbures polycycliques ayant de 20 à 70 atomes de carbone, ou plus. On a obtenu des composés à poids moléculaire élevé aussi à partir de la lignine extraite par le méthanol, mais il y en a moins, et ils sont plus oxygénés. Les produits à point d'ébullition élevé de la lignine extraite au méthanol ont 1 O pour 6 C, tandis que les produits correspondants de la lignine préparée par traitement au carbonate ont 1 O pour 13,5 C. Tous ces faits indiquent que la lignine extraite par le méthanol consiste en unités de propylbenzène formant des chaînes, tandis que le traitement de la lignine par le carbonate effectue des cyclisations. Dans le premier cas, l'hydrogène scinde les liaisons entre les unités en C_β, tandis que dans le 2e cas, l'hydrogénation est limitée à des noyaux insaturés et à l'hydrogénolyse de liaisons hydroxyles, méthoxyles et d'éthers cycliques.

Études sur la lignine et les composés apparentés. LIV. Synthèse et propriétés de glucosides apparentés à la lignine; Fisher J. H., Hawkins W. L. et Hibbert H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3031-3035). — On a préparé le β-cellobioside de l'acétovanillone F. 239°-240° (I) et le β-*d*-glusocide de l'hydroxypropiovératrone (amorphe) (II); on a mesuré les vitesses d'hydrolyse d'une série de glycosides (dont un aliphatique et plusieurs phénoliques). Les résultats indiquent qu'une liaison glycosidique phénolique pourrait bien exister dans le complexe lignine-carbohydrate de bois (s'il y a un tel complexe). *Acétovanillone heptaacétyl β-cellobioside* F. 208°-209° par condensation du sel de K de l'acétovanillone et l'acétobromocellobiose. La déacétylation donne I. *Tétraacétyl β-d-glucoside d'α-hydroxypropiovératrone* F. 133°,6-133°,8 par condensation d'α-hydroxy-propiovératrone avec l'acétobromoglucose; la déacétylation donne II.

Études sur la lignine et les composés apparentés. LV. Synthèse et propriétés de la β-hydroxypropiovératrone; West K. A., Hawkins W. L. et Hibbert H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3035-3038). — On a synthétisé la *β-hydroxypropiovératrone* F. 83°-84° (I) par traitement de la β-chloropropiovératrone avec Ag_2O et on a étudié ses propriétés, surtout sous les conditions d'éthanolyse employées dans l'étude de la lignine. Sous ces conditions, I se transforme en β-éthoxy-propiovératrone. Son dérivé acétylé, la *β-acétoxypropiovératrone* (III) F. 100°-101° est transformée par la potasse alcoolique à froid en éthers β-alcoylés. I ne peut pas se trouver dans la lignine sous forme libre, parce que l'on n'a jamais isolé II après éthanolyse. Il est probable que la lignine contient un groupe IV dans lequel l'hydroxyle terminal est combiné sous forme d'éther. Sous les conditions employées pour la détermination de la lignine d'après Klason, I se



polymérise en un produit amorphe, ressemblant à la lignine.



Le tableau ci-dessus résume les réactions de I et de ses dérivés. *R'* = *vératryl. β-méthoxy-propiovératrone* F. 70°71° (V) par méthylation de I. *β-éthyl-propiovératrone* F. 50°-51° par action de potasse alcoolique sur III. *Vératroyl-éthylèneoxyde* F. 93°-94° (VI) par action de carbonate de Na dans le dioxane aqueux sur III.

Études sur la lignine et les composés apparentés. LVI. Stabilité d'unités faisant partie de la lignine et de fractions d'éthanol-lignine envers l'acide chlorhydrique éthanolique; West K. A., Hawkins W. L. et Hibbert H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3038-3041). — ClH éthanolique à 2 0/0 transforme l'α-hydroxypropiovératrone (I) et *l*-α-hydroxypropiosyringone (II) en leurs α-éthoxy-éthers. Sous les mêmes conditions, la vanilloyl- et syringoyl-méthylcétone (III et IV) sont récupérées inchangées. Avec augmentation de leur concentration, l'instabilité de I et II dans l'HCl éthanolique à 2 0/0 augmente. III et IV sont plus stables envers HCl éthanolique que I et II et ne se forment pas à partir de I et II au cours de l'éthanolyse habituelle du bois. Les dérivés guaïacyles sont plus stables sous les conditions de l'éthanolyse que leurs analogues syringyles. Différentes fractions d'éthanol-lignine de bois d'érable subissent des dégradations en produits plus simples, au cours du traitement par HCl éthanolique; le degré de cette dégradation (ou plutôt « retransformation ») diminue au fur et à mesure que la complexité des fractions étudiées augmente.

Études sur la lignine et les composés apparentés. LVII. Mécanisme de la réaction d'éthanolyse; Hewson W. B., McCarthy J. L. et Hibbert H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3041-3045). — Par une étude détaillée des effets de variation de différentes conditions (temps, concentration d'acide, nature physique du bois) de l'éthanolyse de bois d'érable, on n'a pas pu augmenter le rendement en « huiles distillables » provenant de lignine. Par un procédé modifié d'éthanolyse on a pu enlever pratiquement toute la lignine du bois. Ceci a été atteint par l'enlèvement et le remplacement graduel de la solution alcoolique d'HCl servant de solvant; de cette façon, la tendance de la lignine à subir des réactions de condensation et de polymérisation a été réduite au minimum. Le mécanisme de l'éthanolyse implique des réactions de dépolymérisation et de polymérisation simultanées. Le clivage d'agrégats de lignine à poids moléculaire élevé permet la formation d'« huiles distillables » de poids moléculaire faible, tandis que des réactions de polymérisation simultanées donnent un complexe, non réversible, insoluble dans l'éthanol et dont la formation limite le rendement en « huiles distillables » et le degré de délignification.

Études sur la lignine et des composés apparentés. LVIII. Le mécanisme de l'éthanolyse de bois d'érable à hautes températures; Hewson W. B., McCarthy J. L. et Hibbert H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3045-3048). — On a étudié la délignification de bois d'érable avec l'éthanol, soit seul, soit en présence de divers catalyseurs (eau, HCl, NaOH). 10 0/0 seulement de la protolignine de bois d'érable

sec sont extraits par un traitement à l'alcool absolu à 150°; ceci indique que les unités du type du *p*-propylphénol n'existent pas dans le bois sous forme monomoléculaire, mais en combinaison avec d'autres unités, ou avec les deux, sous forme d'agrégats insolubles dans l'alcool. La délignification de bois d'érable par éthanolyse comprend le clivage de liaisons entre des unités lignine-lignine ou lignine-carbohydrate ou les deux; elle est catalysée par la présence d'ions H ou OH. L'augmentation de la température accélère le clivage et l'extraction de la lignine est facilitée par la présence d'un solvant approprié. Au cours de l'éthanolyse de bois de hêtre à haute température, il y a formation d'« huiles distillables », en présence ou en absence d'acides ou d'alcalis.

Études sur la lignine et les composés apparentés. LIX. Aldéhydes aromatiques de matériaux végétaux; CREIGHTON R. H. J., MCCARTHY J. L. et HIBBERT H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3049-3052). — On a confirmé la possibilité d'obtenir 25 0/0 de vanilline à partir de bois d'épicéa par l'action d'un mélange aqueux, chaud, d'alcali et de nitrobenzène (Freudenberg et coll. *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 167, 317). L'application de cette méthode à divers Angiospermes donne des rendements de 25 à 45 0/0 d'un mélange de vanilline et d'aldéhyde syringique (calculé par rapport à la lignine de Klason). Pour les Dicotylédones (érable, tremble, sassafras, jute) le rendement est de 40 à 45 0/0 et le rapport vanilline : aldéhyde syringique est d'environ 1 : 3. Avec les monocotylédones (paille d'orge, épis de maïs, bambou) le rendement est inférieur (25 à 31 0/0) et le rapport des deux aldéhydes est d'environ 1 : 1.

Études sur la lignine et les composés apparentés. LX. Études d'hydrogénation sur des produits d'éthanolyse de bois d'érable (1re partie); COOKE L. M., MC CARTHY J. L. et HIBBERT H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3052-3056). — L'hydrogénation de l'α-éthoxypropiovanillone, produit de l'éthanolyse de la lignine, a été conduite à 250°, sous une pression de 250 atm. et avec un catalyseur de Cu-chromite; on obtient 78 0/0 de 4-*n*-propylcyclohexanol, le même produit que l'on obtient aussi par hydrogénation directe de la lignine sous les mêmes conditions. Cette observation et d'autres encore établissent un rapport de structure étroit entre les unités de propylphénol isolées par éthanolyse et les produits d'hydrogénation de lignine et de bois. Les produits d'hydrogénation de l'α-éthoxypropiovanillone ne contiennent ni le 4-*n*-propylcyclohexanediol-1.2, ni ses dérivés hydroxyéthoxy ou isopropyl ni des dérivés correspondants de 4-*n*-propylhexanes; ceci indique que l'hydrogénation procède rapidement vers l'étape finale représentée par le 4-*n*-propylcyclohexanol, après une réaction initiale du type guaïacyle. Ceci fait penser que le noyau guaïacyle n'est pas le précurseur du cyclohexanediol-1.2 formé par l'hydrogénation de la lignine. Les rendements très forts en eau et les rendements faibles, correspondants, en méthanol et éthanol, obtenus par hydrogénation de I indiquent que les groupes alcoxyles sont clivés en méthane et éthane. On a confirmé la synthèse du 3-(4-hydroxycyclohexyl)-propanol-1 de Bowden et Adkins (*J. amer. chem. Soc.*, 1940, **62**, 2422). L'hydrogénation avec un catalyseur de Cu-chromite à 250° et 250 atm. donne 60 0/0 de 4-*n*-propylcyclohexanol; ceci montre que la lignine contient des dérivés de propylphénol avec des liaisons oxygènes terminales en quantité plus considérable que ne l'indiquent les rendements isolés en fait. On décrit une méthode de dosage de méthanol et d'éthanol.

Acide β-(p-hydroxyphényl)-propionique F. 127°-128° par chauffage d'éthyl-β-(*p*-méthoxyphényl)-propionate avec HJ. *Ethyl β-(4-hydroxycyclohexyl)-propionate* $Eb_{0,6}$: 114° par hydrogénation avec Ni de Raney d'éthyl (*p*-hydroxyphényl)-propionate. *Acide β-(4-cétocyclohexyl)-propionique* F. 62°-64°, *semicarbazone*. F. 94°-95°, par oxydation chromique de 3-(4-hydroxycyclohexyl)-propanol-1; L'hydrogénation de cet alcool avec le chromite de cuivre donne le *4-n-propylcyclohexanol* Eb : 97°-98°,7 et le *3-(4-hydroxycyclohexyl)-propanol-1*, Eb_1 : 126°.

Études sur la lignine et les composés apparentés. LXI. Hydrogénation des produits d'éthanolyse de bois d'érable (2e partie); COOKE L. M., MCCARTHY J. L. et HIBBERT H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3056-3061). — L'hydrogénation catalytique à forte pression d'éthanol-lignine d'érable avec un catalyseur de Cu-chromite donne : de l'eau, du méthanol, de l'éthanol le *4-n-propylcyclohexanol*, le *4-n-propylcyclohexanediol-1*, le *2.3-(4-hydroxycyclohexyl)-propanol-1*-, une nouvelle substance, non identifiée Eb_1 : 125°-127° et des résines peu volatiles; les rendements en sont 13.6, 5.0, 8.7, 8.1, 1.9, 3.3, 2.1 et 29.5 0/0 respectivement (en 0/0 de l'éthanol-lignine). Les variations de rendements par rapport à ceux obtenus par Harris, d'Ianni et Adkins (*J. amer. chem. Soc.*, 1938, **60**, 1467) avec de l'éthanol-lignine de tremble indiquent qu'il y a une différence de structure chimique entre ces deux lignines. L'examen des rendements de produits d'hydrogénation obtenus de diverses fractions amorphes de lignine d'érable, isolées par éthanolyse, montre que l'on obtient un rendement croissant de produits d'hydrogénation distillables insolubles dans l'eau au fur et à mesure qu'augmente la solubilité de la fraction de lignine et sa susceptibilité de dépolymérisation en unités de propylphénol simples, au cours de l'éthanolyse. Cette observation indiquerait la prépondérance de liaisons -C-O-C- entre les unités C_6C_3 constituant la lignine, dans les fractions de lignine facilement solubles et clivables en unités simples par éthanolyse ou hydrolyse; dans les autres fractions il y aurait de plus en plus de liaisons -C-C-C-. La proportion de ces deux types de liaisons déterminerait le degré de réactions de polymérisation-dépolymérisation ayant lieu au cours de l'éthanolyse; la liaison -C-O-C- serait du type acétale ou cétale.

Études sur la lignine et des composés apparentés. LXII. Hydrogénation de bois sous forte pression utilisant un catalyseur de chromite de cuivre (1re partie); GODARD H. P., MC CARTHY J. L. et HIBBERT H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3061-3066). — On a hydrogéné des échantillons de bois d'épicéa et d'érable, en suspension dans le dioxane, avec un catalyseur de chromite de cuivre, à une pression initiale de 3.500 livres par pouce carré et à 280°. Le bois a été ainsi entièrement transformé en produits solubles dans le dioxane et en gaz; c'est la première fois que l'on ait effectué une liquéfaction complète de bois. On a isolé, à partir du mélange de réaction du *4-n-propylcyclohexanol* (I) et du *3-(4-hydroxycyclohexyl)-propanol-1* (II) en rendements de 19,5 et 5,8 0/0 respectivement (par rapport à la lignine de Klason). Le rendement total en dérivés de propylcyclohexane atteint 36 0/0.

On identifie II par oxydation en acide *3-(4-cétocyclohexyl)-propionique*, semicarbazone F. 201°-203°. I est identifié sous forme de *phénylurethane*, F. 127°.

Études sur la lignine et les composés apparentés. LXIII. Hydrogénation de bois (2e partie); BOWER J. R. jr, MC CARTHY J. L. et HIBBERT H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3066-3068). — On a hydrogéné de l'holocellulose de bois d'érable sous les mêmes conditions que le bois même (voir mémoire précédent). Les produits caractéristiques dérivés de la lignine (dérivés de propylphénol) sont absents dans les produits d'hydrogénation de l'holocellulose. Le produit est entièrement liquéfié et donne 24 0/0 d'eau, 1 0/0 de méthanol, 5 0/0 d'éthanol; le reste est constitué par des produits moins volatils, non identifiés.

Sur la polymérisation de carbures d'hydrogène non saturés chimiquement purs en produits analogues aux huiles de graissage; SCHMIDT A. W. et SCHOELLER V. (*Brenn. Ch.*, 1942, **23**, 235-240). — Examen de certaines caractéristiques (poids moléculaire, viscosité, etc.) des produits obtenus par polymérisation sous l'action de catalyseur (chlorure d'aluminium) de diverses oléfines : *l*-heptène, *l*-nonène, *l*-undécène, *l*-dodécène, *l*-pentadécène, *l*-heptadécène, *l*-heneicosène.

Des composés humiques; PASCAL P., LÉOPOLD A. (*Chimie et Industrie*, 1942, **47**, 594-595). — Définition de l'humus, utilité des humates et composition; genèse des composés humiques naturels.

Nature des huiles obtenues par hydrogénation de quelques charbons bitumineux typiques; LE CLAIRE C. D. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 343-351). — Les produits d'hydrogénation de quatre échantillons de charbon sont similaires, indépendants de la qualité ou du type. D'après les propriétés générales il s'agit de substances carbocycliques condensées avec des chaînes latérales paraffines. La présence de structures purement cycliques ou de paraffines n'est pas exclue. Le charbon de qualité inférieure à forte teneur d'oxygène donne des produits hydrogénés à poids moléculaire plus faible que le charbon de qualité supérieure et de faible teneur en oxygène. L'hydrogénation d'un extrait benzénique et du résidu de l'extraction de charbon donne des hydrocarbures analogues à ceux obtenus par hydrogénation du charbon non épuisé. Le rendement maximum de produits solubles dans l'éther de pétrole est obtenu par hydrogénation de charbons de qualité moyenne.

La capacité d'oxydation du charbon d'Illinois. I. La réaction avec le chlorure de titane; YOHE G. R. et HARMAN C. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 555-556). — Le charbon, exposé à l'air et à l'oxygène a une certaine capacité d'oxyder le chlorure de Ti. Cette capacité oxydante est obtenue très rapidement par exposition à l'air de charbon fraîchement broyé. Ni la grandeur, ni l'augmentation rapide de ce pouvoir oxydant ne peuvent être expliqués par la présence ou la formation de composés ferriques solubles dans le charbon.

Les matières humiques de la tourbe. Détermination de la teneur en eau de la tourbe; BERTHELOT C. (*Chimie Industrie*, 1942, **47**, 536-538).

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

Hydrogène sulfuré pour opérations analytiques; Drotschmann C. (*Chem. Ztg.*, 1942, **66**, 462). — Pour produire de faibles quantités de SH_2, à des intervalles éloignés, on utilise un appareil produisant SH_2 par arrivée de ClH, goutte à goutte sur SFe ou une solution de SNa_2 en présence de zinc en poudre. Un vase de garde à O_2Mn empêche tout dégagement de SH_2 à l'extérieur.

Méthodes conductométriques directes. II.; Murgulescu I. G. et Latiu E. (*Z. Elektrochem.*, 1942, **48**, 609-618). — Théorie de l'extension aux solutions contenant deux électrolytes de la méthode décrite précédemment pour un électrolyte unique (*Z. Elektrochem.*, 1940, **46**, 449). Mesures et calculs sur l'exemple ClNa + ClK et généralisation.

Sur une source d'erreurs dans le titrage potentiométrique d'acides libres; Weiner R. et Mahr L. (*Z. Elektrochem.*, 1942, **48**, 604-609). — En présence de Cu et surtout de Ni, le titrage d'acides minéraux libres au moyen de l'électrode à quinhydrone donne des valeurs légèrement trop fortes, dues au fait que, dès le début du titrage par un alcali, ces métaux provoquent un saut de potentiel. Par titrage par petits intervalles dans la région de ces sauts, on peut en déterminer la valeur et en tenir compte; on peut alors titrer correctement un acide en présence de solutions de cuivre et de nickel. Zn et Cd ne provoquent pas ces écarts.

L'analyse polarographique des métaux purs; Semerano G. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 351-356). — Après avoir rappelé la méthode de Heyrovsky, l'auteur examine les divers travaux concernant la détermination des impuretés par polarographie dans les métaux suivants : Li, Mg, Al, Ce, Mn, Fe Co, Cu, Zn, Cd, Ga et Pb.

Bases techniques de travail avec les récepteurs photoélectriques; Kluge W. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 361). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie, Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

Les causes d'erreurs dans les analyses par colorimétrie; Havemann R. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 363). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie. Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

La colorimétrie dans l'analyse volumétrique; Weber O. H. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 364). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie. Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

Emploi de la photométrie et de la colorimétrie dans les appareils automatiques de contrôle; Wulff P. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 364). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie. Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

Progrès en microchimie. V. Microanalyse quantitative inorganique; Grassner F. et Abrahamczik E. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 312-318). — Revue des travaux récents relatifs à l'analyse volumétrique au moyen de mesures conductimétriques ou potentiométriques, colorimétriques, néphélométriques.

Contribution à l'étude du dosage colorimétrique-photoélectrique du fluor; Urech P. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 1115-1125). — On utilise la réaction de Fayey : déplacement vers le jaune sous l'influence des ions F^-, de la coloration verte donnée par les sels de Fe^{III} avec le ferron (acide iodo-7, oxy-8 quinoléine sulfonique-5), observée photoélectriquement (pourcentage d'absorption de lumière filtrée à travers un filtre rouge, rapporté à une courbe d'étalonnage). Pour obtenir la solution fluorée à doser, on fait passer le fluor à l'état d'acide fluosilicique par une méthode inspirée de la méthode de distillation de Willard et Winter (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1933, **5**, 7). (Allemand.)

Contribution à la question du dosage volumétrique des chlorures suivant Votocek et Trtilek; Bohm E. et Sturz O. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 319-320). — Le titrage par le nitrate mercurique, avec la diphénylcarbazone comme indicateur, est facilité par l'addition d'éther, qui dissout le complexe mercurique de la diphénylcarbazone formé au moment où le réactif mercurique est en excès sur la quantité correspondant à l'équation $Hg^{++} + 2Cl^- = Cl_2Hg$. L'éther prend alors une coloration rouge intense. La méthode ainsi modifiée est applicable en milieu acide, ou à des solutions troubles colorées (moyennant élimination préalable des colorants solubles dans l'éther, par agitation avec ce solvant).

Une méthode rapide de détermination de la teneur en phosphates de l'eau des chaudières; Demberg W. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 318-319). — On ajoute à 2 cm³ d'eau de chaudière, 0,5 cm³ d'une solution de 10 g de molybdate d'ammonium et 10 g de SO_4Na_2 dans 100 cm³ d'eau distillée et 100 cm³ de NO_3H de densité 1,28, puis 0,3 cm³ d'une solution de 0,1 g de benzidine dans 20 cm³ d'acide acétique diluée à 100 cm³ par de l'eau, et on complète à 10 cm³ avec une solution saturée d'acétate de sodium. La teinte bleue est examinée immédiatement au colorimètre de Lange. L'échantillon à analyser doit être dilué si sa teneur en P_2O_5 est supérieure à 15 mg par litre.

Sur la détermination photométrique du bismuth dans les minerais et dans les produits affinés; Leutwein F. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 365). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie. Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

Emploi des sels de cobalt III hexammine (sels lutéocobaltiques) en analyse qualitative. Titrage conductimétrique des vanadates; Murgulescu I. G. et Alexa V. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 341-345). — $[Co(NH_3)_6] + 3\ VO_3 \rightleftarrows [Co(NH_3)_6](VO_3)_3$, complexe insoluble.

Détermination photométrique quantitative du magnésium et du nickel dans les alliages d'aluminium; Sinigaglia F. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 364). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie. Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

L'emploi en analyse de l'oxy-4-benzothiazol; Erlenmeyer H. et Schmid E. H. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 1159-1162). — Emploi pour le dosage de Ni^{++}; étude de la précision du dosage en présence de TiO^{--}, de $V_2O_7^{---}$, de MoO_4^{--}, de WO_4^{--}. Emploi pour le dosage de Zn^{++}; précision en présence de TiO^{--}, de $V_2O_7^{---}$, de MoO_4^{--}, de WO_4^{--}. (Allemand.)

Sur l'influence du facteur temps dans les déterminations colorimétriques de l'aluminium à l'aide de l'eriochromocyanine; Werner O. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 364). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie. Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

Analyse photométrique des métaux légers. Une contribution à la détermination du silicium, du fer, du manganèse et du cuivre; Dietrich K. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 365). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie. Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

Exécution industrielle de déterminations photométriques dans l'analyse du fer et de l'acier; Gabiersch K. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 365). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie. Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

La détermination photométrique de teneurs élevées en fer dans les minerais ou des scories par des mesures photoélectriques; Pinsl J. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 365). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie. Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

Contribution à la détermination photoélectrique du cobalt dans les aciers; Stengel E. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 365). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie. Francfort, 23 et 24 octobre 1942.

La détermination qualitative du cadmium en présence du cuivre; Holler A. C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 873). — La méthode est basée sur la coloration du précipité de $(HO)_2Cd$ par une solution alcoolique de phénolphtaléine.

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE

Progrès dans la microchimie. I. Microanalyse organique quantitative; Roth H. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 441-450. — Revue des publications sur les points suivants : balances pour microanalyse, dosage des éléments, détermination des atomes ou groupes spéciaux (hydrogène actif, carbonyl, méthoxyle, éthoxyle, alcoylimide, acétyle, isopropylidène, doubles liai-

sons), des indices caractéristiques (indice d'iode, indice de saponification, indice diénique), des constantes physiques (poids moléculaire).

Microméthodes physiques pour l'analyse qualitative de mélanges de substances organiques; BRANDSTAETTER M. et KOFLER L. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 322-324). — Au moyen d'un microscope chauffable, on observe la température de début de fusion d'un mélange, on aspire par du papier filtre le liquide eutectique fondu. On élève la température jusqu'à nouveau début de fusion et on répète l'aspiration du liquide. On arrive rapidement à avoir comme résidu un constituant pur, identifiable au microscope. L'observation de température de fusion d'eutectiques, sous le microscope, permet, grâce à des tables données pour certains exemples, et connaissant la nature de l'un des constituants, déterminée comme indiqué ci-dessus, d'identifier, après quelques tâtonnements éventuels, l'autre constituant d'un mélange binaire. On donne aussi des exemples relatifs à des systèmes ternaires ou quaternaires.

Dosage manométrique de carbone; VAN SLYKE D. D. et FOLCH J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 509-541). — Un mélange de combustion d'acides sulfurique fumant, phosphorique, chromique et iodique donne des valeurs théoriques de CO_2 avec des types de substances organiques que l'on avait jusqu'ici trouvées résistantes à la combustion humide. (On rapporte des analyses de: monopicrate de lysine, monochlorhydrate d'arginine, cystine, méthionine, tryptophane, cholestérol, pentaacétyl, glucose, nitrobenzyl heptaacétyl-gentiobioside, etc.). On décrit l'appareil et la méthode qui consiste à recueillir et mesurer le CO_2 dans l'appareil manométrique de Van Slyke-Neill. Le même appareil peut servir à des combustions submicro avec 0,3 à 0,7 mg de carbone, à des combustions micro avec 2 à 3,5 mg de carbone et à l'échelle macro pour 8 à 15 mg. L'exactitude des combustions à l'échelle micro et macro égale celle des combustions sèches. On peut effectuer une analyse en 20 minutes. Il n'est pas nécessaire de modifier la méthode pour des substances contenant N, S, halogène, métaux alcalins ou n'importe quelle autre substance.

Microdosage de sulfate et phosphate par combustion manométrique de leurs précipités organiques; HOAGLAND C. L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 543 551). — La méthode consiste en la combustion du sulfate de benzidine pour mesurer le CO_2 dans l'appareil manométrique de Vn Slykea (voir mémoire précédent). On a construit un tube de combustion et de centrifuge dans lequel toutes les manipulations de précipitation, combustion, etc., sont effectuées, sans perte. La méthode est applicable au sang et à des filtrats d'urine après élimination de phosphate. Le tube de combustion et de centrifuge peut être utilisé dans la méthode micrométrique de dosage de P d'après KIRK (*J. biol. Chem.*, 1934, **106**, 191).

Nouvelle microméthode simple pour le dosage du soufre, du chlore, du brome et de l'iode dans les matières organiques et inorganiques; BURGER K. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 479-481). — Le potassium et le sodium fondus transforment en sulfures, chlorures, bromures, iodures : le soufre, le chlore, le brome, l'iode des substances organiques et inorganiques, même les sulfates, ou l'acide sulfurique, les autres sels oxygénés du soufre, etc. On opère en atmosphère d'azote, de préférence avec le potassium pour le dosage du soufre et avec le sodium pour le dosage des halogènes. Ceux-ci ne gênent pas dans le cas du soufre, ni réciproquement, chacun des éléments étant ensuite dosé par les méthodes connues : iodométrie pour S, précipitation pour Cl et Br, argentométrie pour I. La méthode est applicable aux substances organiques azotées, la formation de cyanures étant négligeable. As ne gêne pas les dosages, Le soufre peut être dosé dans des substances où sa teneur est très faible.

Sur le dosage microanalytique du soufre dans les composés organiques par hydrogénation catalytique; BURGER K. (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 392-394). — Adaptation microchimique de la méthode de Van der Meulen basée sur la destruction thermique de la substance à analyser dans un courant d'hydrogène contenant de l'ammoniaque, qui entraîne les produits de décomposition sur un catalyseur au platine, où le soufre est transformé quantitativement en SH_2, qui donne avec NH_3 du sulfure d'ammonium. Celui-ci est dosé par iodométrie. L'arsenic, le phosphore, et à un degré moindre les halogènes faussent les résultats par empoisonnement du catalyseur, de sorte que l'application de la méthode est en principe limitée aux substances contenant seulement C, H, N, O et S.

Une nouvelle méthode de microdosage des groupes méthoxyle et éthoxyle dans les composés organiques; BURGER K. et BALAZ (*Angew. Chem.*, 1941, **54**, 58-59). — Par attaque au moyen de HI, suivant la méthode de Zeisel, adaptée par Pregl au microdosage, on transforme les groupes OCH_3 et OC_2H_5 en iodure de méthyle ou d'éthyle qui passe dans 1 cm³ de solution alcoolique de NO_3Ag de titre connu, où il forme le sel double NO_3Ag, IAg. Après acidification par SO_4H_2 concentré, et chauffage au bain-marie, on dose le nitrate d'argent non transformé, au moyen d'une solution de CNSK *n*/5, avec l'alun ferrique ammoniacal comme indicateur.

L'équilibre de l'ester acétylacétique dans les mélanges de carbures; FANDRE H. (*Angew. Chem.*, 1940, **53**, 430-431). — La position de l'équilibre entre les formes énolique et cétonique de l'ester acétylacétique dans les mélanges de carbures se modifiant avec la composition des mélanges, le dosage des formes tautomères de l'ester peut constituer une méthode d'analyse quantitative de ces mélanges, par exemple, de mélanges binaires, ou de titrage du benzène dans un mélange de carbures paraffiniques ou de cyclanes, le logarithme du pourcentage de forme énolique variant souvent linéairement avec le pourcentage de l'un des constituants, benzène en particulier.

Sur le dosage colorimétrique de cétones cycliques dans les mélanges de solvants; ZEIDLER et KREIS (*Angew. Chem.* 1941, **54**, 360-361). — On utilise la réaction de Weber (coloration en présence d'*o*-nitrobenzaldéhyde et d'alcalis) qu'on adapte à la colorimétrie grâce à l'emploi d'un milieu (alcool aqueux) dans lequel les autres constituants du mélange sont assez peu solubles pour ne pas gêner. Dans ces conditions, la coloration évolue du jaune au bleuâtre, puis violet et enfin au brun où elle se fixe d'une façon stable se prêtant aux mesures d'extinction au moyen du colorimètre à lumière électrique.

Contributions à la chimie et à la structure colloïdale du résidu carboné (Restkohle) de divers lignites. VII.; STACH H. (*Brenn. ch.*, 1942, **23**, 199-205, 211-216, 227-229).

La détermination de l'humidité par distillation avec du xylène. Objet de la méthode. ses causes d'erreurs; SIMEK B. G. et LUDMILA J. (*Brenn. chem.*, 1942, **23**, 223-227). — Après avoir fait l'historique de cette méthode et avoir indiqué les causes d'erreurs qui la caractérisent, les auteurs décrivent un appareil et un mode opératoire grâce auxquels ils ont déterminé l'humidité de lignites et de houilles avec une erreur inférieure à 1 0/0.

APPAREILS

Une balance à fibre de quartz; LOWRY O. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 183-189). — Description d'une simple balance avec une sensibilité de 0,03 γ et une capacité de 200 γ. L'auteur étudie avec cette balance la distribution de la matière sèche et de la graisse dans la muqueuse gastrique du porc.

Quelques fours d'essai pour procédés électrothermiques; WEINER R. (*Z. Elektrochem.*, 1943, **49**, 158-163). — Après rappel, d'après la documentation, des données sur des fours de puissance 20 à 30 kw, pour obtention de Al, Mg, C_2Ca, ferrosilicium, alliages Ca-Si, on décrit la fabrication de carbure de silicium et celle de quartz fondu dans des fours à chauffage indirect par résistance. Les deux fours décrits permettent, pour chaque recherche, de couvrir un domaine très étendu de températures.

Étuves de laboratoire à rayonnement infrarouge; DÉRIBÉRÉ M. (*Ann. Chim. anal.*, 1943 [4]-**25**, 34-36). — Détails de construction d'étuves utilisant des rayons infrarouges pénétrants sélectionnés dans la région de 12.000 à 16.000 Å.

Appareillage avec manomètre d'injection pour l'étude de réactions à vitesse constante; MARSH G. et CARLSON L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 69-72). — Description de l'appareil qui s'adapte au manomètre de Warburg. La pipette a un piston actionné par un kymographe; l'appareil permet d'injecter 1 cm³ de liquide à vitesse constante au cours d'une heure.

Petits tubes et cellule de mesure en superpolyamides pour ultracentrifugation; BERGOLD G. (*Kolloid Z.*, 1943, **102**, 292-293). — Description et croquis de cellules démontables pour ultracentrifugation comportant des tubes et autres pièces en superpolyamides conservant leur forme dans des champs de gravitation de 150.000 g. Divers types de superpolyamides diffèrent surtout par la résistance aux solvants, alcalis et acides sont appropriés à divers cas d'utilisation.

La vapeur de mercure comme atmosphère inerte, en particulier à la pression atmosphérique; SKAUPY F. (*Z. Elektrochem.*, 1943, **49**, 186-188). — On décrit un appareillage pour chauffage à hautes températures, de substances attaquables par l'air ou d'autres gaz, avec emploi d'une atmosphère de vapeur de mercure. Ce milieu a l'avantage de n'entraîner que des pertes calorifiques plus faibles que les autres gaz inertes utilisables. En outre, les vitesses de diffusion des vapeurs y sont plus faibles, de sorte que les pertes de matière y sont moindres, ainsi que l'usure des matériaux du four. On peut, par suite, atteindre des températures plus élevées qu'avec les autres gaz inertes, même les gaz nobles.

Rectification de mélanges à composants multiples; GILLILAND E. R. (*Ind. Eng. Chim.*, 1940, **32**, 1220-1223). — On donne une méthode graphique pour calculer le nombre minimum de plateaux théorique en fonction du rapport de reflux dans la pratique de distillation.

La correction pour l'échange de chaleur d'un calorimètre avec l'extérieur; ROTH W. A. (*Z. Elektrochem.*, 1943, **49**, 322-325). — On conteste l'opinion de KING A. et GROVER H. (*Journ. appl. Physics*, 1941, **12**, 557), d'après laquelle la correction basée sur la loi de refroidissement de Newton est rarement suffisante. Cette loi simple donne des résultats satisfaisants dans des conditions variées et pour des différences de température pouvant atteindre 8°. Les résultats concordent en général avec ceux des méthodes adiabatiques et compensatrices, qui ne nécessitent pas de correction.

Problèmes relatifs à la transmission de chaleur, dans la chimie technique; DROSSBACH P. (*Z. Elektrochem.*, 1943, **49**, 316-322). — On indique une méthode générale théorique pour traiter les problèmes posés par la nécessité d'une transmission de chaleur dans les réactions qui s'effectuent avec une vitesse finie, avec phénomènes calorifiques non négligeables. On l'applique, par exemple, à la réduction d'un mélange de silice et d'alumine par le charbon au four électrique.

En vue de la connaissance de la rhéométrie des verres organiques. I.; SCHEELE W., ALFEIS M. et LAHAYE L. (*Kolloid. Z.*, 1943, **103**, 1-7). — Pour 4 acétates polyvinyliques, on établit les courbes d'écoulement (ou de déformation) en fonction de la température, pour diverses pressions d'écoulement (ou de déformation). Ces courbes peuvent se représenter par une relation linéaire entre $1/T$ et $\log \int_{v=0}^{v=5.10^{-4}} \tau\, dv$ (τ = pression d'écoulement, v = vitesse d'écoulement) dont la forme est la même pour le domaine de l'écoulement visqueux et celui de la déformation plastique.

La mesure des coefficients de dilatation des corps solides à bas point de fusion par une méthode voluménométrique; EUCKEN A. et LINDENBERG E. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1953-1962). — Description de la méthode utilisée pour la mesure des coefficients de dilatation de Hg, C_6H_6, CCl_4 et $CHCl_3$ solidifiés. Les résultats sont exacts à environ 1 0/0.

La netteté de séparation dans le fractionnement discontinu : Calcul de la netteté maximum lorsque la fraction retenue est négligeable; ROSE A. et WELSHANS L. M. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 668-672). — La théorie de la distillation discontinue est développée en calculant, à l'aide de l'équation de Rayleigh et de la loi de Raoult, les courbes représentant la composition du distillat en fonction de celle du produit. On considère ensuite l'influence du rapport des densités de valeur, du rapport de reflux et de la fraction retenue dans la colonne sur la netteté de séparation des composants.

Calcul de la netteté maximum de séparation lorsque la fraction retenue n'est pas négligeable; ROSE A., WELSHANS L. M. et LONG H. H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 673-675). — Suite de l'étude de l'article précédent, équations et courbes.

Équation générale pour une courbe de fractionnement discontinu; ROSE A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 675-676). — Les équations établies dans les deux études précédentes ont été faites à l'aide de certaines simplifications et approximations. On donne ici une équation plus générale qui peut être utilisée par une méthode graphique pour n'importe quelle courbe de distillation.

Rectification de systèmes à composants multiples; GILLILAND E. R. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 918-920). — On calcule, pour 3 cas typiques de distillation fractionnée, la composition optima que doit avoir le plateau d'admission afin de réduire le nombre des plateaux.

Problèmes de distillation de mélanges à composants multiples; HIBSHMAN H. I. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 988-991). — Les problèmes inhérents à la concentration des composants aux divers plateaux des appareils de distillation peuvent être résolus à l'aide de graphiques, dans lesquels une seule courbe correspond à chaque composant.

Distillation de mélanges à composants multiples; GILLILAND E. R. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1101-1106). — On établit des équations pour calculer les limites, inférieure ou supérieure, du rapport vrai de reflux minimum. Applications.

Cristalliseurs mécaniques et à vide. Une comparaison; SEAVOY G. E. et CALDWELL H. B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 627-636). — La comparaison est faite particulièrement du point de vue du prix de revient tant du montage que des opérations.

Les cristalliseurs classifiants « Kristal »; SVANOE H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 636-639). — Description de divers types des cristalliseurs de la marque « Krystal », appelée aussi « Oslo »: vaporisateurs-cristalliseurs, à vide et à réfrigérant.

BIBLIOGRAPHIE

Wasseruntersuchungen (Analyses de l'eau), par K. HOLL. 1 vol. in-8° de VIII-130 pages. Édit. Steinkopf, Dresden. Prix, relié R. M., 3,75.

L'auteur, pharmacien militaire, a condensé dans ce manuel, tout ce que le chimiste doit connaître pour effectuer commodément et rapidement une analyse d'eau en campagne : eaux potables ou non potables, eaux de piscine, eaux de cuisson, eaux industrielles et eaux résiduaires. Cet ouvrage est facile à lire et à consulter. Le lecteur y trouvera l'exposé de méthodes claires et pratiques vérifiées par une longue expérience et fournissant, dans tous les cas, des résultats analytiques comparables.

Introduction à la chimie micellaire. Les composés micellaires organiques et biologiques, par G. MALFINATO et M. CATOIRE. Préface de J. DUCLAUX, professeur au Collège de France, Paris. Hermann et Cie, éditeur, 1942, 1 vol., 196 pages.

Cet ouvrage fait suite au volume antérieurement paru sous la signature de M. Malfitano, M. Catoire et M. Honnelaitre, sous le même titre général, mais relatif aux composés minéraux et minéralogiques. La théorie si intéressante sur les composés micellaires qui avait été développée dans cette première partie est maintenant étendue aux composés organiques et biologiques et les résultats en paraissent tout aussi séduisants. Les auteurs passent d'abord en revue les considérations générales qui les conduisent à distinguer quatre classes de particules : atomes, molécules, plurimolécules et micelles. Ils discutent la notion de micelle du point de vue historique et souhaitent voir revenir à la conception initiale de Naegeli à propos des constituants des organismes vivants. Ils montrent que la notion de polymères de polymères, et de complexes de complexes exposée à propos des composés micellaires minéraux convient parfaitement aux composés micellaires organiques et font rentrer tous ces composés dans un même groupe obéissant à des lois générales spécifiques. Dans la deuxième partie de l'ouvrage, les auteurs analysent les micelles glucidiques, lipidiques et protodiques, puis, dans une troisième partie, ils exposent la synthèse organique et biologique des composés micellaires. Au moment où les composés fortement polymérisés prennent une grande importance technique, il est particulièrement intéressant de voir développer un point de vue philosophique qui est bien souvent beaucoup trop négligé. Outre l'intérêt qu'aura le lecteur à prendre un plus ample contact avec les théories de MM. Malfitano et Catoire, il trouvera dans ce livre nombre de renseignements sur des travaux modernes relatifs aux glucides, lipides et protides dont la présentation originale ajoute à l'attrait de l'ouvrage. Une abondante documentation complète le livre. Il convient de s'associer dans ce bref compte rendu à l'hommage rendu en introduction par le professeur J. Duclaux au savant modeste qu'était Malfitano et à son rôle de précurseur en chimie colloïdale.

G. C.

Électrochimie. Les principes, par R. AUDUBERT, directeur à l'École des Hautes Études. Chargé de cours d'électrochimie à la Sorbonne et M. QUINTIN, assistante à la Faculté des Sciences, chargée de Recherches. Les Manuels de l'Enseignement supérieur. Presses Universitaires, Paris, 1942, un vol. 357 pages, 100 francs.

L'ouvrage que nous présentent M. R. Audubert et Mlle M. Quintin, comble une importante lacune dans le domaine de l'enseignement de l'électrochimie. Il n'existait pas d'ouvrage en langue française

permettant d'établir la liaison entre des livres par trop élémentaires et les traités d'électrochimie destinés à des spécialistes avertis. En se limitant à l'exposé des principes d'électrochimie, les auteurs ont réussi à donner sur cette discipline physicochimique une vue d'ensemble suffisamment poussée pour lui permettre d'aborder ensuite l'étude des questions particulières ressortissant au domaine du spécialiste. Nul ne pouvait être mieux qualifié que les auteurs pour rédiger un tel ouvrage : leurs travaux d'électrochimie sont bien connus, mais, en outre, M. Audubert professe en Sorbonne un cours dont on retrouvera la trace dans son livre et il dirige les travaux pratiques d'électrochimie à l'institut de Chimie de Paris, avec la collaboration très compétente de Mlle Quintin.

Les auteurs ont tenu à traiter les différentes questions liées aux équilibres ioniques du point de vue de l'activité que nul ne doit ignorer maintenant comme ils le soulignent dans leur avant-propos. Ils montrent, en particulier, que les lois régissant la conductibilité, jusqu'alors purement empiriques, rentrent dans le cadre de la théorie des interactions ioniques de Debye-Huckel et que celle-ci permet de prévoir bien des faits nouveaux. L'usage de la notion d'énergie d'activation des ions permet également aux auteurs de tenter un développement de la systématique de l'électrochimie dynamique et de confronter le point de vue nouveau avec la théorie ancienne.

L'ouvrage débute par un chapitre important traitant des généralités, et plus précisément des propriétés des solutions diluées des non-électrolytes, des lois limites relatives à la pression osmotique, à la tension de vapeur au point de vue d'ébullition et au point de congélation des solutions et de la notion d'activité.

Le Chapitre premier est consacré aux lois de l'électrolyse, le second chapitre à la conductibilité des électrolytes et à la migration des ions. Les chapitres suivants ont trait aux équilibres des ions dans les électrolytes, à la force électromotrice, à quelques applications des mesures électrométriques, à l'étude de la fonction hydrogène, aux potentiels d'oxydoréduction, à la décomposition électrolytique, à la surtension, à la polarisation et à la dépolarisation, à la polarisation anodique et à la passivité, à l'oxydation et à la réduction électrolytique, enfin aux dépôts électrochimiques.

Il convient de signaler l'exposé particulièrement clair et simple du chapitre consacré aux potentiels d'oxydoréduction, ce qui n'est guère fréquent pour cette question, et le dernier chapitre sur les dépôts électrochimiques qui illustre remarquablement les développements théoriques de l'ouvrage et donne un aperçu très suggestif des problèmes pratiques ressortissant à l'étude rationnelle de l'électrochimie de voie aqueuse, dont l'enseignement mériterait d'être développé en France eu égard aux possibilités de notre industrie électrochimique.

Une bibliographie d'ouvrages généraux ou d'articles très bien choisis guide le lecteur voulant acquérir des connaissances plus détaillées sur les questions faisant l'objet des divers chapitres.

Cet ouvrage est avant tout un livre de culture générale qui trouvera sa place non seulement sur la table de l'étudiant, mais aussi dans la bibliothèque de tout chimiste désireux d'avoir constamment une possibilité de documentation aisée sur une discipline qui n'est pas la sienne. L'électrochimiste tirera lui-même profit de sa consultation par suite de la présentation originale des sujets traités.

G. C.

Nouvelle méthode d'analyse qualitative, par G. Charlot, professeur à l'école de Physique et de Chimie de Paris. préface de J. Thibaud, directeur de l'École de Physique et de Chimie de Paris. Masson et Cie, Paris, 1942, 1 vol. 260 p.

Il peut paraître difficile d'innover en matière de chimie analytique minérale qualitative, domaine où les recherches de nombreuses générations de chimistes ont permis de systématiser les méthodes et de conduire les opérations suivant des règles qui paraissent intangibles. Il faut toutefois reconnaître que cette codification de l'analyse résulte de laborieuses mises au point progressives relevant plus souvent de l'empirisme que de déductions logiques issues de l'étude attentive des propriétés générales des ions. Il faut savoir gré à M. Charlot d'avoir entrepris de dégager l'analyse qualitative minérale de son caractère trop descriptif pour mettre en relief les principes essentiels et les lois générales qui régissent la science analytique. Il y a pleinement réussi et on ne s'étonnera pas de la place importante que l'auteur a réservée aux propriétés chimiques et physicochimiques des ions et aux généralités sur les réactifs et les précipités analytiques.

Il porte, en premier, toute son attention sur les notions de concentrations en ions hydrogène, sur la notion de *p*H et sur les indicateurs de *p*H, puis sur la solubilité des corps peu solubles, en particulier sur l'influence des ions sur la solubilité, enfin, sur les propriétés des précipités mettant en relief l'influence de l'adsorption et de la grosseur des grains. Après avoir rappelé les notions fondamentales relatives à la valence, il consacre un chapitre à l'étude des ions complexes dont l'intervention est capitale en chimie analytique. Un important chapitre traite des phénomènes d'oxydo-réduction, domaine dans lequel M. Charlot a apporté des contributions expérimentales personnelles importantes à des fins analytiques. Une place est enfin réservée aux réactifs, à leur sensibilité et à leur spécificité, ainsi qu'à l'utilisation des tableaux et des courbes.

La deuxième partie se rapporte plus spécialement aux propriétés chimiques des ions. Les différents groupes sont examinés successivement à la lumière de considérations générales exposées dans la première partie. Pour chaque ion, l'auteur a choisi une réaction remarquable par sa netteté, et il l'a rendue spécifique en fixant convenablement le *p*H, le potentiel d'oxydo-réduction du milieu ou en utilisant la formation de composés peu ionisés. Il lui est ainsi possible de réduire au strict minimum les séparations et de supprimer l'emploi de l'hydrogène sulfuré. Les méthodes préconisées sont rapides et peuvent souvent s'effectuer sur une goutte de solution. Elles s'inspirent d'ailleurs de la méthode semi-microchimique que l'auteur n'a pas cru cependant devoir adopter de manière systématique.

Dans les deux dernières parties, M. Charlot expose la marche générale de l'analyse : recherche des anions et des cations, étude du résidu inattaquable par les acides. Analyse qualitative des alliages, essais sur les solides et quelques méthodes spéciales comme l'électrographie et la chromatographie.

Une bibliographie importante, générale ou particulière à chaque chapitre, permet au lecteur de compléter sa documentation. Il importe de signaler que l'auteur a fait œuvre personnelle en établissant certaines données numériques manquantes ou contradictoires et que les méthodes préconisées ont reçu la sanction de l'emploi au laboratoire de chimie analytique de l'École de Physique et de Chimie de Paris dirigé par M. Charlot où les résultats obtenus par des débutants ont été très concluants.

Toutefois, le livre n'intéresse pas seulement des étudiants, il doit trouver sa place dans tout laboratoire d'analyse ouvert aux techniques et aux idées nouvelles.

La présentation que l'éditeur Masson et Cie, a donnée à l'ouvrage est, comme toujours, parfaite; elle facilite la lecture et permet la recherche rapide de tout renseignement désirable au cours d'une analyse. Il convient de l'en féliciter.

G. C.

La littérature chimique mondiale ; Cornubert R., tome I de « Contribution au développement de la Recherche Chimique », 1 vol. 16 × 25, 74 pages, 1943, Dunod, édit., 92, rue Bonaparte, Paris (6e). Prix : 60 francs. — L'entretien et le développement des connaissances générales du chercheur autant que ses besoins de bibliographie spéciale et intégrale sont des nécessités premières sur lesquelles on est dispensé d'insister. Il s'y doit en partie et s'il souhaite un fructueux résultat à la suite de ses efforts, il devra réaliser un juste équilibre entre le temps consacré à ces travaux et celui réservé à l'expérimentation. C'est aussi un lieu commun de rappeler que la documentation est de plus en plus abondante, envahissante, que même restreinte à quelques sujets, elle risque d'absorber totalement une activité dépassant même la moyenne. Faut-il se résoudre à la solution qui a paru idéale à certains; celle de l'organisme central de bibliographie? De nombreux lecteurs de ce périodique partageront l'opinion de l'auteur de l'ouvrage ci-après analysé : que ces organismes dépouillent les périodiques, classent les mémoires, les analysent, fournissent au chercheur des matériaux sur tel sujet particulier, c'est là un indispensable travail liminaire, mais « seul celui qui pense ses recherches, peut penser sa documentation s'il veut en tirer le maximum et profit » et c'est pour le débutant abordant avec foi la recherche et initié plus ou moins exactement par un ancien, que M. Cornubert a écrit ce guide précieux, ce fil d'Ariane dans le labyrinthe sans cesse croissant des revues, livres, traités, dictionnaires, etc. A ces élèves de thèse, comme aux chevronnés, il fixe d'ailleurs la double devise : « le maximum de résultats *sûrs* dans le minimum *nécessaire* de temps, le maximum d'efforts avec le minimum de fatigue inutile ». Et pour la bibliographie, son ouvrage donne la clef, transmise d'ordinaire avec plus ou moins de fidélité, d'ampleur et d'exactitude dans les divers laboratoires, au moyen de laquelle on gagnera du temps, on évitera cette fatigue inutile et on aboutira au résultat intégral et certain.

Il suffit donc de rapporter le plan général de cette brochure, à présent compagne inséparable de l'apprenti chercheur :

I. Esquisse d'une histoire de la documentation chimique. Les langues qu'il faut connaître.

II. La recherche des éléments bibliographiques dans la littérature mondiale : les revues d'extraits.

III. Les grands traités modernes de chimie et leur utilisation : les livres de chimie.

IV. Catalogue et examen sommaire des principales revues chimiques publiées dans le monde.

Indépendamment du succès que rencontrera cet ouvrage auprès de tous ceux que la documentation touche peu ou prou, les chefs d'école reconnaîtront l'aide effective qu'il leur apporte dans la direction des recherches entreprises sous leur impulsion.

R. D.

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

Reconnue d'Utilité Publique par Décret du 27 Novembre 1864

Administration et Fonctionnement.

Admissions, réclamations, renseignements, changements d'adresse (2 *francs de timbres ou un coupon réponse international*) *et en général pour tout ce qui concerne l'Administration de la Société*, s'adresser au SECRÉTAIRE GÉNÉRAL de la Société Chimique, M. R. DELABY, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

Mémoires, résumés des communications faites en séance, tirages à part, s'adresser au RÉDACTEUR EN CHEF de la Société Chimique, M. G. CHAMPETIER, 11, rue Pierre-Curie, Paris (5e).

Cotisations, comptabilité, s'adresser au TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).

Cotisations des Membres de la Société.

Droit d'entrée : 20 francs (un seul versement). Cotisation annuelle : 250 francs pour les Membres résidant en France (joindre 3 francs en plus si l'on désire la carte de Membre sociétaire); 335 francs en tarif no 1 et 365 francs en tarif no 2, pour les Membres résidant à l'étranger.

Les cotisations sont payables d'avance :

Soit sous forme de chèque barré *payable à Paris* ou de mandat international ainsi libellés (sans autre indication); **Société Chimique de France** et adressés à M. le TRÉSORIER de la Société Chimique, 4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6e) ;

Soit sous forme de chèque postal (Paris 280-28) portant l'indication **Société Chimique de France**, 28, rue Saint-Dominique, Paris (7e).

Il n'est pas délivré de reçu, sauf sur demande spéciale accompagnée du montant du timbre du reçu et des frais d'envoi.

Prière d'éviter à la Société les recouvrements postaux toujours onéreux et qui seront envoyés le 1er février aux membres n'ayant pas acquitté leur cotisation.

Abonnements des personnes étrangères à la Société.

S'adresser aux dépositaires du *Bulletin* : MASSON et Cie, 120, boulevard Saint-Germain, Paris (6e). Tarif intérieur : **385** francs. Le numéro bimestriel de l'année en cours (Mémoires et documentation) : **80** francs. Le numéro des années antérieures à 1939 : **34** francs.

Prix pour l'Étranger : **515** francs (tarif no 1) et **550** francs (tarif no 2).

Prix de vente des publications de la Société Chimique de France.

(Port en sus)

ANNÉES DU BULLETIN	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
Années antérieures à 1943	440 fr.	515 fr.
Certaines années ne peuvent être fournies qu'aux acheteurs d'une décade ou d'une collection	»	»
TABLES		
Série I. (1855-1874). Chaque série	65 fr.	75 fr.
Série II. (1875-1888). Chaque série	65 fr.	75 fr.
Série III. (1889-1898). Chaque série	65 fr.	75 fr.
Série IV. (1899-1906). ensemble	200	240
Série IV. (1907-1916)	530	620
Série IV. (1917-1926)	470	550
Série IV. (1927-1933)	640	750
Collection complète	1.550	1.800

VOLUMES DES CONFÉRENCES	Aux membres de la Société	Aux personnes étrangères à la Société
1893-1900	20 fr.	25 fr.
1920-21	55	65
1922	55	65
1923	55	65
1924	55	65
1925-26	65	75
1927-28	105	125
1929-30-31-32	105	125
1933-34-35	125	150
1936-37-38	125	150
Collection complète	520	620
VOLUME DU CINQUANTENAIRE (1908) renfermant 40 portraits, en héliogravure, des anciens présidents et secrétaires généraux	210 fr.	250 fr.

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 (7e).
COMAR et Cie (Labor. CLIN), 20, rue des Fossés-Saint-Jacques, Paris (5e).
COMPAGNIE SAINT-GOBAIN, 1, place des Saussaies, Paris (8e).
COOPÉRATION PHARMACEUTIQUE FRANÇAISE, 66, rue Dajot, Melun (S-et-M).
ÉTABLISSEMENTS BYLA, 26, avenue de l'Observatoire, Paris (6e).
ÉTABLISSEMENTS C. DAVID-RABOT, 49, rue de Bitche, Courbevoie (Seine).
ÉTABLISSEMENTS DARRASSE FRÈRES, 13, rue Pavée, Paris (4e).
ÉTABLISSEMENTS DAVEY BICKFORD SMITH ET Cie, 6, rue Stanislas-Girardin, Rouen (Seine-Inférieure).
ÉTABLISSEMENTS KUHLMANN, 11, rue de la Baume, Paris (8e).
E. VAILLANT et Cie, 19, rue Jacob, Paris (6e).
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 (8e).
HUILES, GOUDRONS et DÉRIVÉS, 26, rue de la Baume, Paris (8e).
L'AIR LIQUIDE, 75, quai d'Orsay, Paris (7e).
LES USINES DE MELLE (Deux-Sèvres).
MARCHÉVILLE-DAGUIN et Cie, 44, rue du Château-Landon, Paris (10e).
PECHINEY, 23, rue Balzac, Paris (8e).
POTASSE ET ENGRAIS CHIMIQUES, 10, avenue George-V, Paris (8e).
PROGIL, 10, quai de Serin, Lyon (Rhône).
PROLABO (Produits et Appareils de Laboratoire Rhône-Poulenc), 12, rue Pelée, Paris (8e).
S.E.M.P.A. (SOCIÉTÉ POUR L'EXPLOITATION DES MATIÈRES PREMIÈRES VÉGÉTALES ET DES ALCALOIDES.), 22, r. des Fossés St-Jacques, Paris (5e).
SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, 69, rue de Miromesnil, Paris (8e).
SOCIÉTÉ D'ÉLECTRO-CHIMIE, D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE ET DES ACIÉRIES ÉLECTRIQUES D'UGINE, 10, rue du Général-Foy, Paris (8e).
SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES COURRIÈRES-KUHLMANN, 11, rue de la Baume, Paris (8e).
SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES MARLES-KUHLMANN, 11, rue de la Baume, Paris (8e).
SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, 21, rue Jean-Goujon, Paris (8e).
SOCIÉTÉ DU TRAITEMENT DES QUINQUINAS, 18, rue Malher, Paris (4e).
SOCIÉTÉ LE CARBONE-LORRAINE, 37, rue Jean-Jaurès, Gennevilliers (Seine) et 173, boulevard Haussmann, Paris (8e).
SOCIÉTÉ NOBEL FRANÇAISE, 67, boulevard Haussmann, Paris (8e).
SOCIÉTÉ PARISIENNE D'EXPANSION CHIMIQUE SPECIA, 21, rue Jean-Goujon, Paris (8e).
SYNDICAT PROFESSIONNEL DE L'INDUSTRIE DES ENGRAIS AZOTÉS, 26, rue de la Baume, Paris (8e).
THERAPLIX, 98, rue de Sèvres, Paris (7e).
USINES CHIMIQUES DES LABORATOIRES FRANÇAIS, 89, rue du Cherche-Midi, Paris (6e).

Imp. P. DUPONT, 12, rue du Bac-d'Asnières, Clichy. Le Gérant : G. REMOND. Autorisation 8.7