1943

JUILLET - AOUT 1943
Fascicules nos 7-8

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Gliwice

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

ADLER (E.)..... 134
AIGNER (A.)..... 155
ALEXAL (V.)..... 165
ALMASY (F.)..... 151
AMANN (A.).....160, 161
ANDERSON (R.-J.) 152
ANDERSON (T.-F.) 151
ANGELESCU (E.).. 127
ANSCHUTZ (L.)... 137
ARNETH (J.)..... 162
ASINGER (F.)..... 128
ASKELDEF (E.)... 139
ATKIN (L.)..... 167
AUGUSTI (S.)..... 166
BADOCHE (M.)...127, 129
BALAREW (R.)... C.P.34
BALAZ (F.)..... 147
BARFUSS (F.)..... 158
BARKE (A.)..... 164
BARTHENEIER (J.) 136
BAUR (E.)..... 131
BECKER-FREYSEN (H.)..... 151
BEISCHER (D.)... C.P.34
BERG (N.)..... 158
BERGER (A.).126, C.P.40
BERGER (G.)..... 128
BERGMANN (M.).. 152
BERGOLD (G.)... C.P.39
BERNFELD (P.)... 149
BERTRAND (G.).. 143
BESSON (J.)..... 126
BETTELHEIM (L.). 167
BEYER (K.)..... 165
BIELENBERG (W.) 167
BIRKEL (J.)..... 165
BLANGEY (L.).... 137
BLIX (G.)..... 152
BLOOD (F.-B.)... 154
BLUME (W.)..... 163
BŒHNISCH (A.-R) C.P.39
BOETTCHER (A.). C.P.38
BOGNAR (R.).... 149
BOHME (H.)..... 129
BOLDEZOAR (I.).. 165
BOLM (W.)..... 159
BOMSKOV (Ch.)... 155
BONNEMAN-BEMIA (P.)..... 125
BORSCHE (W.)...136, 148
BRANDIS (A.).... 158
BRANDT (P.)..... 157
BRDICKA (R.).... C.P.37
BREDERECK (H.). 152
BREDNOW (W.).. 162
BREITENBACH (A.-L.)..... 132
BREITENBACH (J.-W.)..... 132
BRENNEISEN (E.). 131
BRENNER (M.).... 142
BRILL (R.)..... C.P.35
BRINER (E.)...128, C.P.36
BRINTZINGER (H.) 166
BROOK (G.)..... 143
BROSER (W.).... C.P.33
BUCHTA (E.)..... 139
BUCKMANN (H.).. 140
BUNDSCHUH (H.-E.)..... 156
BUNGENBERG DE JONG (W.-J.-H.) 167
BURGER (M.)..... 158
BUSING (K.-H.). 155
BUSINGER (A.)... 140
BUSSMANN (G.).. 147
BUTLER (R.-E.).. 167
BUU-HOI 139, 140
CACCIALANZA (P.) 155
CAGNIANT (P.)...139, 140
CALVET (E.)..... 149
CARTER (L.-W.).. 154
CASIER (H.)..... 168
CASTELLIZ (K.).. 166
CATTELAIN (E.).. 147
CHABRIER (P.).... 131
CHAIGNEAU (M.). 136
CHAIKOFF (I.-L.). 153
CHANDELLE (E.). 126
CHANG (C.-T.)... 167
CHARDONNENS (L.)..... 132
CHARGAFF (E.)... 151
CHARLIER (R.)... 158
CHARLOT (G.)..165, C.P.38
CHIRNOAGA (E.).. 165
CHRISTELET (W.). 134
CHRISTOW (S.)... 166
CLAR (E.)..... 140
CLAUSON-KAAS (R.)..... C.P.33
CORDIER (P.).... 137
COUPARD (C.).... 132
CREDNER (K.)... 163
CZOKAN 136
DAISKY (A.)..... 164
DAUTREBANDE (L.)..... 158
DAVIS (B.)..... 152
DÉCOMBE (J.).... 135
DEFFET (L.)..... 127
DEIKMANN (K.).. 163
DELAUNOIS (A.-L.) 168
DELEPINE (M.)...127, 129
DEMASSIEUX (N.) C.P.37
DENIGÈS (G.).... 165
DENNIG (H.).... 151
DEPNER (M.).... 128
DERMAN (H.).... 155
DEROUAUX (G.).. 168
DEUEL (J.-H.)... 155
DEY (B.)..... 145
DIOZFALUSSY (E.) 157
DIEKMANN (K.).. C.P.38
DIENST (C.)..... 155
DIETZEL (A.).... C.P.35
DILTHEY (W.)... 135
DIMROTH (K.)... 143
DOBY (T.)..... 159
DOMANGE (L.)... 166
DOMENJOZ (R.).. 160
DÖRING (T.)..... 166
DOROW (H.)..... 151
DRAGULESCU (C.). 165
DRESSLER (E.)... 156
DRUCKREY (H.).. 163
DRUEY (J.)..... 148
DUCKERT (R.)... 166
DUMAZERT (C.).. 149
DUMOULIN (E.).. 158
DUNKEND(H.)... C.P.37
DUNKER (R.)... C.P.38
DUPIRE (A.)..... 129
DU VIGNEAUD (V.) 157
DYER (A.-M.).... 157
ECKHARDT (H.).. 146
EDELMAYER (K.). 137
EHRHARDT (K.).. 156
EICHLER (O.)....158, 164
EIDEBENZ (E.)... 128
EILERS (H.)..... C.P.37
EITEL (A.)..... 167
ELOD (E.)..... C.P.35
ELSASSER (G.)... 158
EMMRICH (R.)... 158
ENDERS (A.)..... 161
ENGEL (A.)..... C.P.38
ENGELHART (E.). 156
ENGER (R.)..... 161
EOLLOS (Z.)..... 157
EPPRECHT (A.)... 138
ERBACHER (K.).. 164
ERBRING (H.)... 157
ERLENMEYER (H.) 147
ERSPAMER (V.).. 156
ESCH (U.).....126, C.P.38
EVERS (A.)..... 159
FABEL (K.)..... 146
FAHR (A.)..... 163
FALINSKI (M.)... 125
FAVARGER (P.)... 154
FEDOROFF (B.)... C.P.37
FEITKNECHT(W.)64, C.P.40
FENNER (R.)..... 156
FERNOW (H.)... 132
FEUCHTINGER (O.) 156, 161, 168
FICHTER (Fr.)... 130
FIEDLER (H.)..... 164
FIERZ-DAVID (H.-E.)..... 137
FIESER (L.-F.)... 157
FISCHER (C.)..... C.P.38
FISCHER (H.).... 129, 146, 147, 151, 165
FISCHER (K.)..... 128
FISCHER (L.)..... 167
FLECKENSTEIN (A.)..... 156
FLEISCH (A.)..... 160
FLEISCHMANN (F.) 150
FLEURY (P.)..... 148
FLOHR (K.)..... 153
FRANZ (E.)..... 150
FREDENHAGEN (I.) C.P.37
FREDGA (A.)..... 130
FREY (C.-N.)..... 167
FREY-WYSSLING (A.).....C.P.35, C.P.40
FRIEDGOOD (H.-B.)..... 157
FRIES (K.)..... 146
FRIESZ (J.)..... 163
FRISCH (W.)..... 164
FROMBERZ (K.).. 159
FROMM (H.)..... C.P.36
FUC-SHUBER (H.). 166
FULD (M.)..... 146
GABEL (W.).....153, 164
GAD (I.).....160, 161
GAEDE (D.)..... 161
GALUBA (B.)..... 151
GALVEZ-LAGARTA (E.)..... C.P.40
GAUTIER (J.-A.).. 145
GAVIN (G.)..... 154
GAWROSCH (H.).. 147
GEIGER (E.)..... 165
GEISSLER (J.).... 162
GELINSKY (G.)... 155
GENUIT (H.).....159, 161
GEPPERT (M.-P.). 162
GEORGIADES (G.). 155
GERNER (F.)..... 147
GESELLE (P.).... 125
GESSNER (O.).... 162
GHIGI (E.)..... 145
GIESZER (G.-N). 157
GILLET (A.)..... 150
GIRNDT (O.)..... 159
GIUSCA (R.)..... 127
GLEES (M.)..... 155
GOBELL (O.)..... 153
GŒCKE (C.-A.)... 157
GOMBAY (L.).C.P.36, C.P.40
GÖPFERT (H.).... 163
GOTSEV (T.).....159, 162
GRALHEER (H.).. 134
GRONEMEYER (W.) 161
GROSS (F.)..... 163
GROSSE (A.-V.).. 150
GRUBE (G.)..... C.P.38
GRUBE (O.)..... C.P.38
GRUMBRECHT (P.)157, 164
GRUNWALD (A.). 166
GUÉRIN (H.)..... 126
GUEST (M.-M.)... 154
GUILLEMET (R.). 148
GULDIN (H.)..... 163
GUNDEL (W.).... 139
GUNDERMANN (R.) C.P.38
GUNTHER (P.-L.). 125

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

Haack (H.-J.)... 162
Haarmann (W.). 161
Hackl (O.)..... 166
Hajdu (I.)..... 156
Halla (F.)..... C.P.39
Halle (F.)..... 166
Halliday (R.).. 155
Hallman (L.)... 155
Hamann (A.).... C.P.35
Harth (V.)..... 155
Hartmann (H.). C.P.33, C.P.36
Hartmann (M.). 148
Hartnagel (T.). 129
Hass (G.)..... C.P.39
Hauschild (F.). 160
Havity (J.-M.).. 150
Hecht (F.)..... 166
Hecht (H.)..... 125
Hegedüs (B.)... 138
Heidelberger (M.)..... 152
Heim (F.)..... 163
Heinen (H.-J.).. 154
Heinrich (P.)... 132
Hemingway (A.). 153
Hermann (W.).. C.P.38
Hermans (P.-H.). C.P.34
Hertel (E.).....137, 138
Heubner (W.).. 160
Heupke (W.)..... 155
Heyrodt (H.)... 151
Hilbing (R.)..... 161
Hindemith (H.). 163
Hintzelmann (R.) 164
Hœpfner (E.)... 152
Hofmann (H.)...161, 168
Hoffmann (K.). 137
Hold (H.)..... 158
Holling (K.)... 156
Holscher (B.).. 155
Holtz (P.)..... 163
Holzapfel (L.).. 129
Holzmann (H.).. 148
Hoppe (W.)..... C.P.34
Horn (M.-J.).... 152
Hornig (A.)..... 165
Hoss (W.)..... 134
Hove (H.-V.).... 126
Hromatka (O.).. 147
Huang (L.-S.)... 146
Huckel (W.)..... 140
Hugo (W.)..... 163
Hultzch (K.)... 133
Hunziker (F.).. 143
Hunsdiecker (H).....130, 140
Hurka (W.)..... 166
Husemann (E.).. 148
Igolen-Saubin (G.)..... 150
Ipatieff (V.-N.). 150
Irimescu (I.).... 165
Irving (G.-W. Jr) 157
Isbell (H.)..... 167
Issidoridis (A.). C.P.33
Ivanovics (G.)..157, 163
Jack (W.)..... 159
Jacobsen (E.)... 160
Jaensch (E.).... 144
Jander (G.)..... 125
Janssen (S.).... 161
Jaulmes (P.)... 168
Jegger (O.)..... 142
Jennings (R.-K.) 153
Jensen (K.-A.).. 132, 157, 162, C.P.33
Jesser (H.)..... 165
Jirgensons (B.). 150
Johnston (C.)... 155
Jones (D.-B.)... 152
Jörder (H.)..... 130
Jung (F.).. 160, 161, 164
Junkmann (K.). 164
Juul (A.)..... 160
Kahle (H.)..... 163
Kahles (E.)..... 138
Kainrath (P.).. 165
Karrer (P.).138, 145, 147
Kaufmann (H.-P.).....130, 146
Kaufmann (St).. 141
Kautsky (H.)... C.P.34
Kelbling (W.).. 162
Kern (W.).....131, 132
Keschan (A.)... 166
Kesztyus (L.)...156, 162
Kiese (M.)..... 155
Kiessling (W.).. 139
Killian (H.)..... 162
Kimmig (I.)..... 158
Kirchner (E.).. 163
Kliewe (H.)..... 158
Knappwost (A.). C.P.33
Kneip (P.)..... 156
Knoell (H.)..... 126
Kœpp (W.)..... 163
Köhler (V.)..... 156
Kohlrausch (K.-W.)..... 141
Kolarow (N.)... C.P.34
Kollath (W.)... 164
Korenyi (Z.)..... 156
Krautwald (A.). 168
Krohnke (F.)... 145
Kronenthaler (A.)..... 164
Kruckenberg (W.)..... 148
Kruger (H.-E.). C.P.33
Kruis (A.)..... 130
Krustinsons (J.) 165
Kruyt (H.-R.).. C.P.40
Kubaschewski O.)..... C.P.36
Kuendig (J.-J.). 128
Kuhn (R.)..... 149
Kuhnel (M.)..... 128
Kuhn (W.)..... 138
Kummerle (K.).. 140
Kuncz (R.)..... 155
Kuntzel (A.)... C.P.39
Küttelwascher (H.)..... 160
Laatsch (W.)... C.P.39
Lacourt..... 167
Lamm (O.)..... C.P.37
Lampas (H.)..... 161
Lang (S.)..... 162
Lanczos (A.).... 156
Larsen (V.)..... 161
Latin (E.)..... 165
Lazlo (G.)..... 159
Legoux (C.)..... 126
Lemberger (A.). 163
Leopoldi (G.)... 165
Lepeschkin (W.-W.)..... 149
Leroi (E.)..... 145
Lesuk (A.)..... 152
Leszozynski (C.). 138
Leupin (O.)..... 140
Lewis (H.-B.)... 154
Liebig (H.)..... 154
Liesegang (R.-Ed.)..... C.P.40
Lissak (K.)..... 153, 157, 160, 162
Lock (G.)..... 138
Lœbenstein (A.). 127
Lœser (A.).....157, 164
Lœw (I.)..... 149
Lough (S.-A.)... 154
Luszczak (A.)... 167
Luttringhaus (A.)..... 134
Lutz (H.)..... 162
Mc Henry (E.-W.) 154
Machu (W.)..... C.P.39
Magyari (I.)..... 150
Mahl (H.)..... C.P.39
Malorny (G.)... 161
Mansfeld (G.)..152, 156
Manstein (B.)... 157
Maquet (A.)..... 150
Martin (J.).157, 160, 162
Mathiaschek (A.) 157
Mattei (G.)..... C.P.39
Matthes (K.)... 163
Mayer (A.)..... 137
Meister (R.)..... 129
Meszaros (E.)... 152
Meurice (R.)... 166
Meyer (K.-A.-G.) C.P.37
Meyer (K.-H.).. 149, C.P.36
Michel (R.)..... 149
Miescher (K.)...137, 143
Miller (A.)..... 155
Mohler (H.)..... 129
Montenbruck (D)..... 164
Moore (D.-H.).. 151
Moore (S.)..... 152
Moreau (I.)..... 137
Morrell (J.-C.). 150
Moser (P.)..... 162
Mosiman (H.)..... 149
Mueller (F.-H.). C.P.38
Muller (E.)..... C.P.38
Muller (E.-A.).. 161
Muller (F.)..126, C.P.37
Muller (W.)..... 164
Murgulescu (I.-G.)..... 165
Nanu (I.)..... 132
Nasini (A.)..... C.P.39
Nau (A.)..... 166
Neher (R.)..... 137
Neumann (K.)... C.P.36
Nicolet (B.-H.). 152
Nier (A.-O.)..... 153
Niessing (K.)... 161
Nisslee (K.)..... 151
Nogarède (F.).. 158
Nystrom (H.)... 133
Œlkers (H.-A.). 154, 159, 161, 164
Œsterberg (O.). 139
Œttel (H.)..... 159
Offermann (W.). 134
Ollgaard (E.).. 152
Orzechowski (G.)..... 161
Ostwald (W.)... C.P.35
Overbeek (J.-Th.-G.)..... C.P.40
Parchomenko (I.) 137
Parodi (M.)..... 128
Pascal (P.)..... 132
Passer (M.)..... 165
Paulsen (F.)..... 139
Pauwen (I.-J.).. 151
Perilstein (W.). 154
Perlman (I.)..... 153
Petit (G.)..... 127
Petrovitch (A.). 130
Philippoff (W.). C.P.33
Philippot (E.).. 158
Pier (M.)..... 150
Pietsch (G.)..... 154
Piribauer (K.)..156, 162
Pfeiffer (H.)... 162
Pfeiffer (K.)... 139
Pfeiffer (P.)...134, 144
Plattner (Pl.-A.) 142
Pohle (F.)..... 157
Polano (M.-K.).. 154
Popper (E.)..... 166
Prévost (C.).... 128
Prigogine (L.).. C.P.36
Puhlmann (H.).. 152
Pummerer (R.).. 139
Puschin (N.-A.).. 137
Rabe (K.)..... 158
Raffin (J.)..... 166
Rath (H.)..... 139
Raub (E.)..... C.P.38
Rauchschwalbe (H.)..... 152
Rawson (R.-A.).. 154
Rebentisch (W.). 125
Reich (H.)..... 143
Reichel (Ch.)... 151
Reichert (B.)... 129, 134, 138
Reiles (M.)..... 158
Rein (H.)..... 151
Reiser (M.).....160, 164
Rentz (Ed.).....153, 159
Rerabek (J.)..... 158
Reuther (H.)... C.P.37
Rex-Kiss (B.)... 153
Rey (Ed.)..... 142
Rezek (A.)..... 147
Richard (G.)..... 134
Richter (H.)..... 161
Rieche (A.)..... 129
Riechert (W.)...163, 164
Riedel (H.).....158, 163
Riederle (K.)... 150
Ripan (R.).....165, 166
Ristiè (M.)..... 137
Roller (M.)..... 154
Roskam (I.).....151, 160
Roufogalis (S.). 157
Ruggli (P.).....138, 140
Runcan (V.)....152, 160
Ruppert (H.)... 152
Ruyssen (R.).... C.P.37
Ruzicka (L.)....141, 142
Saidel (L.-J.)... 152
Salzburg (P.)... 155
Sameo (M.)..... 149
Sankaran (K.).. 145
Sarkander (H.). 155, 163, 164
Sarre (H.)..... 157
Sarudi (I.)..... 166
Sauthoff (H.)... 129
Schaad (R.)..... 150
Schaeffer (K.)... C.P.35
Schafer (L.)..... 155
Schamoni..... 158
Schanzer (W.).. 130
Schaumann (O.). 157
Scheiber (J.)... 167
Scheurer (O.)... 163
Schindler (G.).. 134
Schmidt (A.-W.). 127
Schmidt (R.-W.). 126
Schmith (K.)....157, 162
Schnarrenberger (C.)..... 164
Schneider (A.).. 126, C.P.36, C.P.38
Schneider (H.).. 166
Schneider-Winmuller (W.).. 135
Scholl (O.-C.)... 158
Schramek (W.).. C.P.35
Schrœder (W.).. 152, 160, C.P.34
Schroder (R.).. 151
Schulek (E.)..... 165
Schuler (K.)... 139
Schultz (A.-S.).. 167
Schultz (G.-V.). 149
Schultze (K.)... C.P.40
Schulze (A.)..... 145
Schulze (E.)....155, 156
Schumann (W.).. 160
Schwab (G.-M.).. C.P.33, C.P.34
Sebrell (W.-H.). 167
Seel (F.)..... 125
Seipelt (L.)..... 155
Seitz (W.)..... 151
Seka (R.)..... 141
Signer (R.)..... C.P.40
Simonart (J.)... 153
Simons (H.)..... 144
Sinn (F.)..... 136
Sjötedt (S.)..... 158
Spatz (K.-W.)... 163
Specht (F.)..... 165
Specker (H.)..... 147
Speda (G.)..... 164
Stamm (H.)..... 125
Stanley (W.-M.). 151
Staudinger (H.). 127, 128, 130, 131, C.P.34
Steenebruggen (A.-C.)..... 160
Stein (W.-H.)... 152
Steinkopf (W.).. 128
Sternbach (L.).. 141
Stiegert (K.)... 158
Stingendorfer (H.)..... 139
Stockstrom (E.). 143
Stokstad (E.-L.-R.))..... 153
Straub (W.)..... 159
Strauch (F.-W.). 162
Strebinger (R.). 168
Stroder (J.)..... 157
Sturz (O.)..... 165
Sucoolowsky (O.)..... C.P.35
Svec (F.)..... 160
Svedberg (T.)... 149
Swalue (L.)..... 151
Taboury (F.-J.). 146
Takei (M.)....167, C.P.36
Tanasescu (I.)... 132
Teige (K.)..... C.P.37
Tezak (B.)..... C.P.38
Thiele (W.)..... 160
Thiessen (P.-A.). C.P.40
Thomae (E.)..... 165
Tisthoud (P.)... 167
Trampisch (O.).. 141
Trautz (M.)..... C.P.35
Treffers (H.-P.). 152
Treibs (W.)..... 130
Trepka-Bloch (E.)..... 166
Triendl (E.)..... 159
Triller (G.)..... 159
Troelstra (S.-A.) C.P.40
Truchet (R.)..... 130
Trurnit (H.-J.).. C.P.39
Tschapek..... C.P.39
Ueberwasser (H.)..... 147
Uiberrak (K.).. 155
Ullrich (H.)..... C.P.40
Vahlne (G.)..... 158
Valyi-Nagy (T.). 156
Vavon (G.)..... 135
Van der Wyk (A.)..... C.P.36
Van Meerendonk (P.)..... 159
Van Veen (P.)... C.P.40
Verhulst (A.)... 167
Vogt-Moller (P.) 162
Völker (R.)..... 155
Vollmer (H.)...153, 154
Von Ardenne (M.)..... C.P.34
Von Bézard (A.). 132
Von Brucke (F.). 155, 163, 164
Von Euler (H.).133, 134
Von Gorka (T.).. 163
Von Jeney (A.).. 156
Von Kaulla (K.-N.)..... 155
Von Kispeczy (S.) 133
Von Restorff (H.)..... 158
Von Waceck (A.) 132
Von Zitzewitz (R.)..... 151
Vouk (V.)..... 147
Wachholder (K.) 155
Wagner (H.).... C.P.39
Wagner-Jauregg (Th.).....140, 157
Walden (P.)..... 125
Waldi (D.)..... 140
Wallraff (J.)... 156
Walter..... 138
Walther (R.)...160, 161
Wannow (H.-A.). C.P.33
Watson (C.-J.).. 155
Weber (E.)..... C.P.40
Weber (G.)..... 155
Weber (K.)..... 147
Weber (O.-H.).. 148
Wegmer (E.)... 163
Weil (L.)..... 153
Weigmann (R.).. 162
Weiner (R.).... C.P.39
Weissenstein (H.)..... 151
Wenger (P.)..... 166
Wenning (H.)... 143
Went (S.)..... 156
Wergin (W.)..... C.P.35
Werkman (C.-H.) 153
Werner (H.)..... 134
Wertheim (M.).. 149
Westphal (K.).. 163
Westphal (O.).. 148
Wettstein (A.).. 143
Wetzel (R.)..... 151
Weygand (C.)... C.P.36
Widenbauer (F.)151, 153
Wiedermann (H.-R.)..... 158
Wiegel (E.)..... C.P.34
Wieland (P.)... 152
Wieler (A.)..... 149
Wilhelmi (H.).. 164
Will (H.)..... 145
Williams (R.-R.) 167
Winkler (H.)...158, 168
Winkler (W.)... 150
Winterfeld (K.) 164
Wirth (F.)..... 162
Wittig (G.).....129, 140
Wizinger (R.)... 143
Wojahn (A.)..... 137
Wohlisch (E.).. 150
Wolf (J.-K.)..... 157
Wolf (K.-L.)... C.P.37
Wood (H.-G.)... 153
Wooley (J.-G.).. 167
Wuestefeld (A.) C.P.39
Wyss (A.)..... 142
Yap (K.-S.)..... 145
Zeile (K.)..... 148
Zeise (H.)..... C.P.36
Zemplen (G.)....138, 149
Zessler (H.)..... 159
Ziegenpeck (H.). C.P.39
Ziff (M.)..... 151
Zimmermann (J.) 143
Zinnitz (F.).....159, 160
Zipf (H.-L.)..... 159
Zschausch (H.-J.) 158
Zuzak (H.)..... 155

CHIMIE MINÉRALE

Carl Wilhelm Scheele. Commémoration du 200e anniversaire de sa naissance; WALDEN P. (*Z. anorg. Chem.*, 1943, **250**, 230-235). — Notice historique.

Sur les réactions intermédiaires et les produits intermédiaires dans l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide sulfureux; STAMM H. (*Chem. Ztg.*, 1942, **66**, 560-562). — Résumé des travaux et publications de l'auteur montrant que le produit initial principal est un « acide thiosulfureux » non isolé : $S_2O_2H_2$, formé suivant la réaction réversible : $SH_2 + SO_2H_2 \rightleftarrows S_2O_2H_2$. Cet acide est oxydant, et peut être décelé par formation d'iode à partir de IK, spécialement en milieu anhydre (solution dans l'acide formique 100 0/0) en présence de SH_2 et SO_2. Il donne ensuite, en réagissant sur SO_2H_2, l'acide tétrathionique $S_4O_6H_2$ et les produits de décomposition de celui-ci : $S_3O_6H_2$ et $S_2O_3H_2$; avec ce dernier il donne $S_3O_6H_2$. Il peut, accessoirement perdre du soufre : l'acide sulfoxylique formé SO_2H_2 donne alors $S_2O_4H_2$ et $S_3O_4H_2$. Les divers acides polythioniques forment, avec SO_4H_2 présent, de l'acide thiosulfurique, qui est avec l'acide tétrathionique un constituant important du produit final.

La chimie dans le dioxyde de soufre liquide. Préparation de quelques dérivés anhydres du tétraméthylammonium et leur comportement dans ce milieu; JANDER G. et HECHT H. (*Z. anorg. Chem.*, 1943, **250**, 304-311). — Description de la préparation du sulfite de tétraméthylammonium $SO_3[(CH_3)_4N]_2$ du thiosulfate de tétraméthylammonium $S_2O_3[(CH_3)_4N]_2$ et de l'hexachloroantimoniate de tétraméthylammonium $Cl_6Sb[(CH_3)_4N]_3$. Étude du caractère de complexe que possède ce dernier corps dans l'anhydride sulfureux liquide. — **Le comportement amphotère de quelques sulfites ou oxydes dans ce milieu**; ID., *Ibid.*, 1943, **250**, 287-303). — L'anhydride sulfureux liquide est un milieu qui, à certains égards, se comporte à la façon de l'eau. Il dissout un grand nombre de corps minéraux et organiques et tandis qu'il est peu conducteur pour l'électricité lorsqu'il est seul, il le devient lorsqu'il contient des substances dissoutes.

Le schéma de dissociation est :

$$2SO_2 \rightleftarrows SO^{++} + (O.SO_2)^{--} \rightleftarrows SO^{++} + SO_3^{--}$$

Il est valable non seulement dans le cas d'une réaction comme celle du sulfite de tétraméthyl-ammonium sur le chlorure de thionyle qui est une sorte de neutralisation :

$$[(CH_3)_4N]_2SO_3 + Cl_2SO = 2[(CH_3)_4N]Cl + 2SO_2$$

ou encore dans le cas d'une « solvolyse ».

$$Cl_4W + SO_2 = Cl_4OW + Cl_2SO$$

mais aussi dans le comportement de sulfites amphotères (analogie avec les hydroxydes amphotères de zinc, d'aluminium ou d'antimoine).

On a étudié l'action dans l'anhydride sulfureux liquide du sulfite de tétraméthylammonium sur les chlorures d'aluminium, de silicium et de gallium, et sur les chlorures antimoneux et stannique.

On a, par exemple :

$$\left\{\begin{array}{l} 2Cl_3Al + 3[(CH_3)_4N]_2SO_3 = \\ \qquad\qquad (SO_3)_3Al_2 + 6[(CH_3)_4N]Cl \\ (SO_3)_3Al_2 + 3[(CH_3)N]_2SO_3 = 2[(CH_3)_4N]_3\{Al(SO_3)_3\} \end{array}\right.$$

$$Cl_4Si + 2[(CH_3)_4N]_2SO_3 + (x-2)SO_2 = SiO_2, xSO_2 + 4[(CH_3)_4N]Cl$$

$$2Cl_3Ga + 3[(CH_3)_4N]_2SO_3 = 6[(CH_3)_4N]Cl + (SO_3)_3Ga_2$$

Préparation et conditions de stabilité du phosphore noir; GUNTHER P. L., GESELLE P. et REBENTISCH W. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **250**, 373-376). — Par l'emploi de pressions instantanées de 100.000 kg-cm², on parvient à transformer complètement le phosphore blanc ordinaire en phosphore noir. Ce dernier, inversement, se transforme spontanément en phosphore blanc; le phosphore noir constitue donc une modification instable du phosphore, qui possède à cet état la densité élevée de 2,68.

Ce mémoire contient en outre diverses indications sur les autres variétés allotropiques du phosphore et sur les recherches de Bridgman.

Contribution à l'étude des acides phosphoriques condensés; BONNEMAN-BEMIA P. (*Ann. Chimie*, 1941, **16**, 395-477). — On a circonscrit le travail à l'étude des sels des acides $P_2O_7H_4$, nPO_3H. 1° Seul parmi les sels de Na, le triphosphate $P_3O_{10}Na_5$ est un composé défini qui a été caractérisé par son spectre X de poudre et de cristal tournant, par la cryoscopie dans SO_4Na_2. 10 OH_2 et par l'effet Raman de ses solutions aqueuses. Les sels supérieurs sont des mélanges de ce sel, de métaphosphate et souvent de pyrophosphate. Le triphosphate donne selon les conditions deux hydrates $P_3O_{10}Na_5$ 6 OH_2 et $P_3O_{10}Na_5$ 8 OH_2. Avec O_2H_2 il fournit un composé d'addition $P_3O_{10}Na_5.2O_2H_2$. Enfin, il conduit par double décomposition à des sels où Na est remplacé en totalité ou en partie par Zn, Pb, Cd, Ca, Sr, Cr, Mn ou Gl. Le triphosphate $P_3O_{10}K_5$ s'obtient par fusion simultanée du pyro- et du métaphosphate de K. Il permet de passer comme le sel de Na à des dérivés de substitution totale ou partielle mais où la proportion de métal lourd est généralement plus forte. On peut obtenir le triphosphate à partir de la combinaison pyro-métaphosphate à basse température, à condition de partir non du métaphosphate ordinaire, mais des corps qui servent à le préparer : orthophosphate biacide, orthophosphate monoacide et nitrate d'ammonium, ou monoalcoylphosphates monosodiques. Les dialcoylphosphates monosodiques donnent également par décomposition thermique sous pression ou dans le vide le triphosphate mélangé avec des proportions variables de pyrophosphate. Le triphosphate hydraté perd vers 120° son eau de cristallisation et se décompose en même temps en pyrophosphate et métaphosphate dimère se recombinant par chauffage prolongé à 160°; 2° Parmi les métaphosphates polymérisés on a caractérisé : les variétés *A*, *A'* et *B* du trimère; le tétramère qui se transforme en trimère dès 350°; un dimère, obtenu par décomposition ménagée du triphosphate hydraté et qui, plus actif que le trimère, tend à fixer OH_2 pour donner du pyrophosphate acide; des octomères qui sont les métaphosphates de K auxquels seuls doit être réservé le nom de sels de Kurrol. Un produit d'addition cristallisé et assez stable, $(PO_3Na)_8.O_2H_2$ a été obtenu à partir de O_2H_2 et du trimétaphosphate de Na.

Recherches sur le problème du diamant; GUNTHER P. L., GESELLE P. et REBENTISCH W. (*Z. anorg. Chem.*, 1943, **250**, 357-372). — La préparation du diamant est encore maintenant un problème, qui malgré de nombreuses recherches, n'a pas été résolu d'une façon définitive. Rappel des résultats de Moissan dont confirmation a été donnée par Ruff. Bibliographie des travaux récents.

Discussion des conditions fondamentales d'une synthèse du diamant.

Reprise des expériences de Moissan à l'aide d'un dispositif expérimental perfectionné; on n'a pas pu obtenir la synthèse du diamant dans ces conditions; les recherches de Moissan ne peuvent donc prétendre constituer une synthèse vraiment satisfaisante.

Par ailleurs, on a utilisé un appareil spécialement conçu susceptible de fournir pendant un temps court, une pression instantanée de 120.000 kg-cm². On a soumis à de telles pressions du graphite et des bâtonnets de carbone, chauffés à très haute température (3.000° C); aucune transformation directe en diamant n'a été observée.

Sur les sels carboxonium. L'acétylfluoborate; SEEL F. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **250**, 331-351). — Depuis longtemps, LANGMUIR (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1919, **41**, 1543), a fait remarquer que les analogies physiques existant entre l'azote moléculaire et l'oxyde de carbone (isostérie) conduisent à représenter ce dernier par une formule à triple liaison telle que :

$$\overset{(-)}{|}C \equiv \overset{(+)}{O}|$$

que l'on retrouve dans plusieurs composés organiques et dans les métaux carbonyles : $Me(\leftarrow C \equiv O|)_4$.

On a été conduit à admettre l'existence de dérivés carboxonium de formule

$$[R - C \equiv O]^+X^-$$

correspondant aux sels diazonium. Le présent travail concerne un représentant simple de ce groupe de composés, l'acétylfluoborate :

$$[CH_3CO]^+[F_4B]^-$$

Description de sa préparation à partir du fluorure de bore et du fluorure d'acétyle. Étude de ses réactions avec l'eau, le fluorure de potassium, le nitrite de sodium :

$$[CH_3CO]F_4B + NO_2Na \rightarrow CH_3CONO_2 + F_4BNa$$

$$CH_3CO_2NO + [CH_3CO]F_4B \rightarrow [NO]F_4B + (CH_3CO)_2O$$

ainsi qu'avec divers composés organiques, l'acide acétique, l'oxyde d'éthyle, le nitrite d'éthyle, la diméthylpyrone, le chlorotriphénylméthane. Mesure de la conductibilité de l'acétylfluoborate dans l'anhydride sulfureux liquide et dans le chlorure d'acétyle.

Étude de la structure.

Recherches sur quelques sels de zirconium; FALINSKI M. (*Ann. Chimie*, 1941, **16**, 237-325). — 1° Sulfates : L'action de SO_4H_2 sur l'oxychlorure octohydraté a permis d'explorer, par la méthode des solubilités et la méthode des restes, le système O_2Zr-SO_3-OH_2, à 25° et 40°, dans la région correspondant à des valeurs du rapport moléculaire $SO_3.O_2Zr$ supérieures à 2. La région des valeurs inférieures à 2 a été étudiée par dilution et dialyse des sulfates neutres. On a mis en évidence l'existence des phases solides : $(SO_4)_2Zr.(SO_4)_2Zr.4OH_2$-$(SO_4)_2Zr.SO_4H_2.2OH_2$-$(SO_4)_2Zr.SO_4H_2.OH_2$-$(SO_4)_2Zr.SO_4H_2$-$3SO_3.2O_2Zr.5OH_2$-$5SO_3.7O_2Zr.30OH_2$-$SO_3.2O_2Zr.7OH_2$-$Zr(OH)_4.x SO_4H_2.y OH_2$. Pour la plupart de ces sels,

on a été amené à corriger ou à préciser les données antérieures de la documentation. Les conditions de préparation de verres solubles ont été établies et on a observé la formation de suspensions solides; 2° Nitrates : le système NO_3H-$Zr(OH)_4$-OH_2 a été étudié seulement sur quelques mélanges riches en NO_3H. On a reconnu l'existence des phases solides : $(NO_3)_2ZrO.2OH_2$-$(NO_3)_4Zr.5OH_2$-$(NO_3)_4Zr.6OH_2$-$(NO_3)_4Zr.2NO_3H.4OH_2$. Le second de ces sels, dont l'existence avait été contestée, a été reproduit dans des conditions bien définies; les deux derniers sont nouveaux; 3° complexes organiques : on a étudié l'exaltation du pouvoir rotatoire de la mannite par l'oxychlorure de Zr en milieu aqueux au moyen de la méthode des variations continues; on a pu ainsi, malgré des phénomènes de mutarotation compliqués, saisir quelques rapports de combinaison possibles de ZrO et de la mannite. L'étude de ces équilibres a permis d'observer une évolution lente des réactions en fonction du temps, des phénomènes de gélatinisation et la formation de colloïdes lyophiles par dégradation lente de cristalloïdes.

Sur la réaction de l'atoxyle avec l'ion zirconium dans les solutions rendues acides par l'acide sulfurique; CHANDELLE R. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1941, **50**, 185-193). — La note précise et complète les indications données dans un précédent mémoire (Congrès de l'Association Française pour l'avancement des sciences, Liège, 1939) sur le dosage du Zr au moyen de l'atoxyle. La méthode est applicable aux solutions largement acidifiées par SO_4H_2; l'acidité optima de la solution initiale est 4 *n*. Le précipité est lavé avec SO_4H_2 *n*/2 puis de l'eau distillée. Le dosage de Zr peut être fait en présence de Ni, Co, Al, Cr, Zn, Mn, Cu, Mg, Ti et Fe. Dans le cas de ces deux derniers métaux, si leur proportion dans les solutions est peu élevée, on introduit une correction au poids de ZrO_2 d'après leurs dosages colorimétriques; si leur proportion est plus forte, on doit éliminer Ti par l'ammoniaque et O_2H_2 et Fe par le procédé de Rothe avant de procéder à la précipitation de Zr par l'atoxyle.

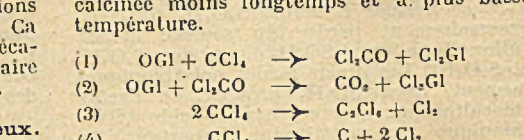
Sur l'électrolyse du sulfate de sodium fondu; HOVE H. V. et MULLER F. (*Z. anorg. Chem.*, 1943, **250**, 377-388). — Étude de l'électrolyse du sulfate de sodium fondu. Ce corps attaquant dans ces conditions la plupart des substances susceptibles de constituer des électrodes appropriées à l'opération, le choix d'un matériau convenable a porté sur l'oxyde de cuivre ou mieux l'oxyde de fer (magnétite). Température : 930° à 1.000° C; tension : 3,5 V à 10,6; V intensité : 2,3 à 10 amp., densité de courant : 0,57 à 2,1 amp.-cm^{-2}.

L'électrolyse aboutit à une séparation anodique de $SO_2 + SO_3 + O_2$ et une séparation cathodique de ONa_2; la production de gaz acides, dépend de la densité de courant anodique. Au cours de l'électrolyse, la cathode de magnétite est entièrement transformée en ferrite de sodium FeO_2Na.

Contribution à l'étude de quelques phosphures alcalins et alcalino-terreux; LEGOUX C. (*Ann. Chimie*, 1942, **17**, 100-170). — L'auteur a étudié l'action de pH_3 gazeux sur les solutions de Na, K, Li, Ca et Sr dans NH_3 liquide. Il a obtenu les phosphidures PH_2Na et PH_2K déjà connus et, pour Li et Ca, les composés définis $PH_2Li.4NH_3$, $PH_2Li_2.NH_3$, $PH_2Li.NH_3$, $(PH_2)_2Ca.6NH_3$, $(PH_2)_2Ca\ 2\ NH_3$. Ces phosphidures ammoniacaux de Li ou Ca sont unis entre eux par des réactions d'équilibre et on a déterminé leurs tensions de dissociation; les molécules de NH_3 jouent un rôle dans leur structure, car elles ne peuvent être éliminées sans entraîner la décomposition du phosphidure. Les composés $PH_2Li.4NH_3$ et $(PH_2)_2Ca.6NH_3$ cristallisent dans le système cubique, les autres semblent amorphes. On n'a pu isoler aucun composé défini de Sr. La décomposition des phosphidures à chaud est la suivante : le phosphidure de K est décomposé intégralement à 175° en H_2, K et phosphure P_3K_3; le phosphidure de Na donne à 70° un phosphure monohydrogéné $PHNa_2$ se décomposant lui-même à partir de 380° avec distillation de Na et formation finale de P_3Na_3; le phosphidure de Li donne de même intermédiairement un phosphure $PHLi_2$ qui fournit avec NH_3 liquide des ammoniacates $PHLi_2.5NH_3$, $PHLi_2.3NH_3$, $PHLi_2.2NH_3$ unis entre eux par des réactions d'équilibre; enfin le phosphidure de Ca ammoniacal se décompose selon un mécanisme analogue avec formation intermédiaire d'un phosphure monohydrogéné PHCa.

Sur les arséniates alcalino-terreux. Étude du système As_2O_5-OCa-OH_2; GUÉRIN H. (*Ann. Chimie*, 1941, **16**, 101-153). — Le système As_2O_5-OCa-OH_2 a été étudié à 17°, 40°, 60° et 90° sur toute une série de solutions en équilibre avec diverses phases solides : on déterminait le *p*H, la densité et la composition de la solution saturée et caractérisait la phase solide correspondante soit par la méthode des restes et l'analyse directe, soit par l'analyse directe seule; As_2O_5 était dosé par iodométrie. OCa à l'état de sulfate après transformation intermédiaire en oxalate. Cette étude a permis d'établir pour la première fois le diagramme d'équilibre du système à la température ordinaire, de compléter ou de modifier les conclusions de certains auteurs relatives aux autres températures et de caractériser toute une série d'arséniates à 17°, 40°, 60° et 90°. Les phénomènes d'hydrolyse observables dès 40° sont particulièrement marqués à 60° et 90° et se manifestent surtout par le déplacement des domaines de stabilité des sels vers des solutions plus acides. L'arséniate tricalcique n'est pas hydrolysable, même à 90°; la décomposition observée à cette température provenant uniquement d'une attaque du verre des récipients. Les conditions de préparation de divers arséniates par action directe de l'acide arsénique sur la chaux en suspension dans l'eau ont été établies en particulier pour 2 As_2O_5.5 OCa. 10 OH_2, 2 As_2O_5.5 OCa.5 OH_2, As_2O_5.4 OCa. 5 OH_2 et As_2O_5.4 OCa.OH_2 non caractérisés jusqu'ici. Un hydrate instable $(AsO_4)_2Ca_3H_2.6\ OH_2$, qui se forme dans la préparation des arséniates dicalciques a été isolé : il se transforme en haïdingérite ou en pharmacolite selon que le *p*H des eaux-mères est inférieur ou supérieur à 6. L'action de l'acide arsénique sur CO_3Ca donne le même hydrate, tandis que la double décomposition entre l'arséniate disodique et Cl_2Ca fournit, selon la dilution des solutions, du dihydrate ou du tétrahydrate.

Action des vapeurs de tétrachlorure de carbone sur la glucine; BESSON J. (*C. R.*, 1942, **214**, 861-863). — L'auteur a mesuré, à des températures comprises entre 200° et 900°, le pourcentage de glucine transformée en chlorure après passage de vapeurs de CCl_4 pendant 30 minutes, en opérant sur des échantillons de glucine préparés ou calcinés différemment, mais tous desséchés et passés au tamis 120. Quelle que soit la glucine utilisée, la vitesse de réaction croît entre 300° et 400°, reste presque constante entre 400° et 500° puis croît de nouveau très rapidement jusqu'à 900°. Les courbes relatives aux glucines d'origines diverses ont exactement la même forme et se déduisent l'une de l'autre par une réduction des ordonnées dans un rapport constant. L'analyse des gaz et vapeurs conduit à admettre la suite de réactions suivantes : chloruration de la glucine (1) de vitesse maxima à 450°, réaction du phosgène à 500° (2), puis décomposition thermique de CCl_4 en hexachloroéthane entre 500° et 800° (3), puis en ses éléments (4). Le rendement de la chloruration est d'autant meilleur que la glucine a été calcinée moins longtemps et à plus basse température.



(1) $OGl + CCl_4 \rightarrow Cl_2CO + Cl_2Gl$

(2) $OGl + Cl_2CO \rightarrow CO_2 + Cl_2Gl$

(3) $2\,CCl_4 \rightarrow C_2Cl_6 + Cl_2$

(4) $CCl_4 \rightarrow C + 2\,Cl_2$

Sur la formation d'un silicate de nickel et d'un silicate de cobalt à réseau lamellaire; FEITKNECHT W. et BERGER A. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 1543-1547). — Par chauffage d'hydroxydes ou de sels basiques de Ni ou Co en tubes scellés au-dessus de 200° C, il se forme des silicates hydratés à structure lamellaire. L'examen rœntgénographique indique une structure se rapprochant de la cronstétite plus que de l'antigorite. La formation de ces silicates résulte probablement d'une dissolution de la silice du verre et de sa réaction avec les hydroxydes. (Allemand.)

L'oxydation de poudres métalliques, lors de l'examen au microscope électronique; SCHMIDT R. W. (*Kolloid Z.*, 1943, **102**, 15-17). — Observations de croissance d'aiguilles cristallines de W_4O_{11} sur des poudres de tungstène, par oxydation, grâce à l'échauffement provoqué par le rayonnement électronique.

Sur la question de l'existence d'oxydes supérieurs de platine volatils; SCHNEIDER A. et ESCH U. (*Z. Elektrochem.*, 1943, **49**, 55-56). — On chauffe le platine à 1200° C dans des mélanges oxygène-argon où la pression partielle de O_2 varie de 104 à 1180 mmHg. A chacune des pressions partielles de O_2 correspond une pression partielle d'oxydes de Pt. La courbe représentant les pressions partielles d'oxydes de Pt en fonction des pressions partielles de O_2 comporte deux discontinuités, séparant 3 branches de courbe correspondant aux constantes d'équilibre de 3 réactions formant respectivement O_2Pt, O_3Pt et O_4Pt. Ces oxydes sont stables à 1200° en présence des pressions respectives d'oxygène : 0 à 275 mm Hg, 275 à 850 mm Hg et plus de 850 mm Hg.

GÉOCHIMIE

Sur l'application de la théorie de la formation de l'agate de Liesegang; KNOELL H. (*Kolloid Z.*, 1942, **101**, 296-300). — Description de la coupe d'un échantillon d'agate qui exclut la formation d'après la théorie de Haidinger et Nœggerath (croissance par couches vers l'intérieur) et correspond à celle de Liesegang (diffusion rythmique de substances à travers un gel de silice).

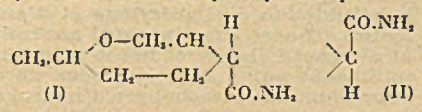
CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

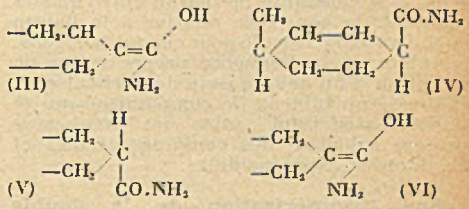
Science des colloïdes et chimie macromoléculaire; STAUDINGER H. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 245-280). — Réponse aux critiques de Ostwald Wo. (*Kolloid Z.*, 1940, **90**, 370) contre les travaux de l'Université de Fribourg et l'emploi abusif, par Staudinger, de l'expression « eucolloïde ». Ces divergences de vue proviennent de ce que les deux auteurs ont abordé le domaine des composés à poids moléculaire élevé avec des lignes de conduite différentes. Pour Ostwald, les phénomènes colloïdaux sont en rapport étroit avec un certain degré de dispersion, qui conditionne les propriétés de la substance considérée. De son côté, Staudinger a apporté la preuve de l'existence de macromolécules, c'est-à-dire de molécules ayant les dimensions des particules colloïdales. Comme il s'agit de composés organiques de même structure fondamentale que les composés inframoléculaires, il y a lieu d'employer dans l'étude des composés macromoléculaires, les mêmes méthodes de travail que pour les inframoléculaires (notamment en ce qui concerne les séries polymères-homologues). Dans ces études, il est inutile d'insister sur l'état colloïdal; le domaine des colloïdes moléculaires devient une partie intégrante de celui de la chimie organique. A l'occasion de cette polémique, l'auteur fait un parallèle entre la chimie des colloïdes micellaires et celle des colloïdes moléculaires, en insistant sur la viscosité de ces derniers et sur l'importance de la forme des particules.

Recherches sur les combinaisons des amines aromatiques avec les acides gras inférieurs; ANGELESCU E. et GIUSCA R. (*Z. phys. Chem. A.*, 1942, **191**, 145-163). — On étudie, d'une part, l'influence exercée, sur la solubilité de l'*o*-toluidine dans les solutions aqueuses d'acides acétique, propionique et butyrique, par des additions de sels ayant le même anion, d'autre part l'équilibre en fonction de la température, entre les 2 phases liquides des systèmes ternaires aniline-cyclohexane-acide gras. Toutes les propriétés observées manifestent une discontinuité quand on passe de l'acide en C_2 à son suivant immédiat. On rattache cette discontinuité à un changement dans la nature de la combinaison amine-acide, par passage de liaisons purement hétéropolaires à des liaisons plus homéopolaires.

Sur la saponification des amides; DELEPINE M. et BADOCHE M. (*C. R.*, 1942, **214**, 588-591). — Les amides (I) et (II), F. 72° et F. 159°, correspondant respectivement aux acides époxy-2.6 heptane carboxyliques-3, F. 92° et F. 89°, soumises à la saponification alcaline régénèrent le même acide F. 89°, tandis qu'elles régénèrent les acides initiaux par saponification acide. L'isomérisation qui se produit en milieu alcalin découle de l'existence d'une forme intermédiaire énolamine (III), capable de retourner soit à l'une, soit à l'autre des deux formes. Cette tautomérie énol-amine ne se révèle chimiquement à la saponification que dans les cas suivants: 1° si la fonction amide est contiguë à un C asymétrique, c'est-à-dire sur des corps optiquement actifs qui deviennent racémiques; 2° si la fonction amide appartient à un cycle où elle peut prendre les positions *cis* ou *trans*, sans que la molécule doive nécessairement posséder de C asymétrique; 3° dans le cas de corps pas nécessairement actifs comme les acides ci-dessus, mais où, s'il y a plusieurs C asymétriques, il subsiste des formes distinctes après épimérisation du C asymétrique contigu à la fonction; 4° si la fonction amide fait partie d'un système sans activité optique qui garde sa symétrie alors qu'elle-même peut prendre des situations différentes en *cis* et *trans*. Ces modalités ont été vérifiées sur l'amide et l'anilide de l'acide phényléthylacétique $(C_6H_5)(CH_3).CH.CO.NH_2$, l'amide F. 198°-199° d'une phénylisosérine racémique $C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).CO.NH_2$; les amides camphoriques et isocamphoriques actifs; les amides hexahydro-*p*-toluiques *cis* et *trans* (IV) et (V) donnant la forme commune (VI). Dans tous les cas, la saponification acide a redonné les acides générateurs, tandis que la saponification alcaline a ou racémisé, ou donné les deux acides possibles, parfois rien qu'un seul.



(I) (II)



(III) (IV) (V) (VI)

Une méthode pour l'échange de l'hydrogène léger contre le deutérium dans les substances difficilement solubles; LŒBENSTEIN A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 243-244). — Description d'un appareil permettant d'étudier l'échange de l'hydrogène contre le deutérium dans les substances difficilement solubles. L'auteur en opérant avec de l'acide urique dont la solubilité est d'environ 0,025 g 0/00 et 25 cm³ de D_2O à 99,55 0/0 a pu démontrer que les 4 atomes de H étaient remplaçables par D. En opérant en solution acide, il n'est pas sûr que les 4 atomes de H soient remplaçables par D. (Allemand).

* **Répertoire des composés organiques polymorphes;** DEFFET L., *Liège*, Desoer, 1942, in-8°, 155 p. — Répertoire contenant tous les exemples décrits dans la littérature, mais ne traitant que les cas de polymorphisme réel: on n'a pas tenu compte des liquides cristallins, des états nématiques et smectiques, des états vitreux ni des composés organométalliques. Le répertoire comprend cependant les cas limites entre l'isomérie et le polymorphisme. Substances présentant du polymorphisme sous *p* ordinaire; substance en présentant uniquement sous haute *p*. Renvois bibliographiques et liste alphabétique des substances.

COMBINAISONS ORGANO-MÉTALLIQUES

Mécanisme de l'attaque sulfurique de quelques produits arsénicaux simples PETIT G. (*Ann. Chimie*, 1941, **16**, 5-100). — Ce travail s'est attaché à étudier le mécanisme intime de la dégradation de la molécule par SO_4H_2. La technique adoptée était la méthode statique: chauffage en tubes scellés au bain d'huile, ou au bain de SO_4H_2, ou au four électrique; on déterminait ensuite qualitativement et quantitativement les produits d'attaque, CO_2, SO_2, As. Les molécules attaquées ont été: méthylarsenic violet $(CH_3As)n$, oxyde de méthylarsine CH_3AsO, acide méthylarsonique CH_3–AsO (OH), oxyde d'éthylarsine C_2H_5AsO, acide éthylarsonique $C_2H_5.AsO(OH)_2$; acides propyl- et butyl-arsoniques; cacodyle, acide cacodylique ou diméthylarsinique $(CH_3)_2AsO(OH)$; triméthylarsine $(CH_3)_3As$, oxyde de triméthylarsine $(CH_3)_3AsO$, éthyldiméthylarsine:

$$(CH_3)_2(C_2H_5)As$$

sulfate de tétraméthylarsonium:

$$(CH_3)_4As.SO_4H$$

sulfate d'arsénocholine ou de triméthylhydroxyéthylarsonium:

$$(CH_3)_3.(CH_2OH.CH_2)As\text{-}SO_4\text{-}H$$

sulfate d'arsénobétaïne ou de triméthylcarboxyéthylarsonium:

$$(CH_3)_3.(CO_2H.CH_2)As.SO_4H$$

sulfate de diméthyldiéthylarsonium:

$$(CH_3)_2.(C_2H_5)_2As.SO_4H:$$

L'interprétation des résultats a conduit à admettre une destruction des molécules s'effectuant en trois phases: 1° oxydation ménagée portant As à la pentavalence et mettant en évidence l'existence d'un ion à métalloïde tétracoordonné déterminant le mécanisme et expliquant la continuité de la dégradation; 2° coupure proprement dite, identique à la coupure thermique simple d'un sel d'arsonium vrai, et qui peut être considérée comme une transposition suivie d'une hydrolyse; 3° combustion des groupements carbonés libérés, pouvant peut-être être envisagée comme la dégradation d'un ion complexe à C tricoordonné.

COMPOSÉS ACYCLIQUES

Sur les propriétés physiques des composés aliphatiques; SCHMIDT A. W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1399-1424). — Tableaux et courbes (en fonction du nombre de C), des points de fusion, densités et indices de réfraction: des *n*-paraffines, du pentane à l'hexatriacontane; des *n*-Δ_1-oléfines du pentène à l'heneikosène des monoalcoylcyclopentanes, avec alcoyle: méthyle à octadécyle et des monoalcoylcyclopentènes correspondants; des *n*-alcoylbenzènes, des *n*-alcoylcyclohexanes, avec alcoyle: méthyle à dokosyle, de diverses mono-, di- et triméthylparaffines. Certaines irrégularités des courbes obtenues d'après les données de la littérature laissent supposer que certaines de ces substances n'ont pas été obtenues à l'état de pureté.

Calcul des fréquences propres des dérivés halogénés des carbures aliphatiques saturés normaux; PARODI M. (*C. R.*, 1942, **214**, 542-544). — Les calculs portent sur les dérivés halogénés de formule générale :

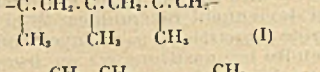
CH_3-CH_2-....-CH_2-X et X-CH_2-CH_2-....-CH_2-X.

En appelant M la masse de l'halogène, *m* la masse commune de tous les atomes d'hydrogène, *k* la constante de liaison entre masses égales, *k'* la constante relative à la liaison *m*-M, l'auteur a calculé pour chaque halogène, la valeur de ν_0, fréquence propre fictive de vibration d'un couple isolé de particules *m*, et dressé un tableau de comparaison qui se révèle satisfaisant entre les fréquences propres calculées des composés étudiés et les données expérimentales.

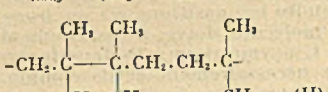
Sur l'isomérisation de la double liaison dans la préparation des oléfines aliphatiques de poids moléculaire élevé; ASINGER F. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1247-1259). — L'élimination de ClH dans le chloro-1-*n*-dodécane, sur Al_2O_3, à 250°, fournit un mélange des divers *dodécènes* possibles dans les proportions suivantes : Δ_1, 3,9 0/0, Δ_2, 17,3 0/0, Δ_3, 19,4 0/0, Δ_4, 20,3 0/0, Δ_5, 19,4 0/0 et Δ_6, 19,6 0/0; la formation de ces divers isomères s'explique par addition de ClH au dodécène-1, addition qui donne un mélange de chloro-1- et 2-dodécane, le chloro-2 perdant à son tour ClH pour donner 33 0/0 de Δ_1-dodécène et 67 0/0 de Δ_2-dodécène, ce dernier fixe à son tour ClH pour former des quantités égales de chloro-2 et 3-dodécanes, ce dernier perdant ClH avec formation de quantités égales Δ_2 et Δ_3-dodécènes, et ainsi de suite; en sorte que, à partir de Δ_2 il se forme une même proportion des dodécènes Δ_2, Δ_4, Δ_5 et Δ_6. Dans les mêmes conditions, le chloro-1-*n*-hexadécane fournit les *hexdécènes*, Δ_1, 0,8 0/0, Δ_2, 4,8 0/0, Δ_3, 12,6 0/0, Δ_4, 15,5 0/0, Δ_5, 17,4 0/0, Δ_6, 16,4 0/0, Δ_7, 16,9 0/0 et Δ_8, 16,4 0/0. Le chloro-9-heptadécane donne les *heptadécènes*, Δ_2, 1,25 0/0, Δ_3, 4,2 0/0, Δ_4, 9,15 0/0, Δ_5, 10,8 0/0, Δ_6, 13,7 0/0, Δ_7, 15,7 0/0, Δ_8, 22,4 0/0 et Δ_9, 23,4 0/0, on ne trouve plus de Δ_1. La déshydratation du *n*-dodécanol, sur Al_2O_3 pure, à 380°, donne les dodécènes, Δ_1, 40 0/0, Δ_2, 49 0/0, Δ_3, 7,9 0/0, Δ_4, 2 0/0, Δ_5, 0,75 et Δ_6, 0,30; si Al_2O_3 est activée par ClH, Δ_1 et Δ_2 diminuent beaucoup, et l'on retrouve 17 à 19 0/0 de Δ_3 à Δ_6. La déshydratation du *n*-dodécanol sur un mélange à parties égales de Al_2O_3 et de kaolin donne les dodécènes Δ_1, 10,7 0/0, Δ_2, 18,3 0/0, Δ_3, 24,5 0/0, Δ_4, 21,2 0/0, Δ_5, 13,6 0/0 et Δ_6, 11,8 0/0. Si la déshydratation du *n*-dodécanol sur Al_2O_3 pure est effectuée à 250°, au lieu de 380°, il se forme bien encore 40 0/0 de Δ_1-dodécène, mais 29 0/0 seulement de Δ_2, 11,7 0/0 de Δ_3, 8,15 0/0 de Δ_4, 6,1 0/0 de Δ_5 et 5,1 0/0 de Δ_6. La déshydratation de l'alcool *n*-dodécylique par PO_4H_3 sirupeux, à 210°-220°, fournit les dodécènes, Δ_1, 8 0/0, Δ_2, 25,2 0/0, Δ_3, 25,2 0/0, Δ_4, 17,9 0/0, Δ_5, 13 0/0 et Δ_6, 10,6 0/0. L'hexadécène et l'octacène commerciaux sont des mélanges des divers isomères possibles.

L'action isomérisante du bromure de magnésium anhydre sur les oléfines de poids moléculaire élevé; ASINGER F. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1260-1263). — Le *dodécène-1*, $Eb_{7,5}$: 84°-85°, D_{20}=0,7583, est obtenu à 97,46 0/0 de pureté (+ 2,36 0/0 de dodécène-2), en chauffant 3 mol. d'alcool dodécylique avec 3,5 mol. d'acide stéarique à 330°-350°. Par l'action de Br_2Mg dans C_6H_6 bouillant (6 heures), ce dodécène est en partie polymérisé, et en partie isomérisé; le mélange des dodécènes régénéré contient 83,14 0/0 de Δ_1, 10 0/0 de Δ_2, 4,2 0/0 de Δ_3, 2,24 0/0 de Δ_4 et 0,42 0/0 de Δ_5.

Sur les polyisobutylènes; STAUDINGER H., BERGER G. et FISCHER K. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 95-119). — On obtient des produits hémicolloïdaux en polymérisant l'isobutylène par traitement avec de la terre de Floride déshydratée. La polymérisation par F_3B à température ordinaire donne des mésocolloïdes, et à — 80° des eucolloïdes. Degré de polymérisation (DP) moyen des hémicolloïdes : 20 à 150, des mésocolloïdes : 150 à 2.000; des eucolloïdes : 2.000 à 5.000. On étudie le rapport entre le DP et les propriétés physiques : à DP croissant on a successivement des corps huileux, gluants, plastiques, élastiques. La solubilité dans les divers solvants décroît, la viscosité croît. On détermine les indices de viscosité des hémicolloïdes dans benzine.CCl_4.cyclohexane. Ayant évalué par cryoscopie les PM moyens, on déduit les constantes $K_{éq.}$ et montre que la loi de viscosité : $\frac{\eta_{sp}}{c} = K_{éq.} n$ est valable pour les hémicolloïdes (*n*, nombre de chaînons = 5 à 118). Les CH_3 latéraux n'ont aucune influence sur la viscosité, et il n'y a pas dans les macromolécules de ramifications provenant de réactions secondaires. Les formules sont du type (I) ou (II), plus probablement (I). Dans le cas des mésocolloïdes et des eucolloïdes, on détermine $K_{éq}$ en s'appuyant sur des mesures osmotiques dans le toluène. La loi de viscosité est également valable pour ces produits. On remarque toutefois que les polyisobutylènes ne se dissolvent pas normalement dans le benzène : l'indice de viscosité y est plus de 2 fois plus élevé à 60° qu'à 20°.



(I)



(II)

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XXX. Note sur la production de l'acétylène et d'autres hydrocarbures au moyen de l'arc continu et alternatif (haute et basse fréquence), jaillissant entre des électrodes de carbone dans une atmosphère d'hydrogène; KUENDIG J. J. et BRINER E. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 1251-1255). — L'augmentation de rendement énergétique constatée dans plusieurs synthèses lorsqu'on augmente la fréquence de l'arc ne se retrouve pas sensiblement dans le cas de la production des hydrocarbures, en particulier de l'acétylène, à partir des éléments. Par contre, on reconnaît un facteur favorable dans l'emploi d'une intensité relativement élevée (> 1 ampère), ce qui indique que la synthèse de l'acétylène est de caractère surtout thermique, alors que, dans les synthèses favorisées par la haute fréquence sous faible intensité, les actions électroniques jouent un rôle beaucoup plus marqué. (Français).

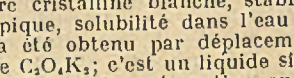
Sur une application des réactions synioniques à la séparation quantitative de l'effet stérique et de l'effet de polarité; PRÉVOST C. (*C. R.*, 1942, **214**, 357-359). — L'auteur a déterminé les vitesses de réaction dans des conditions aussi comparables que possible de CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-Cl (I) et CH_3-CH = CH.CH_2Cl (I') d'une part, et de CH_3-CHCl-CH_2-CH_3 (II) et CH_3CHCl-CH = CH_2 (II') d'autre part sur divers réactifs. Bien que les vitesses absolues soient, en gros, 100 fois plus grandes pour les corps éthyléniques que pour les corps saturés, on constate une quasi-constance des rapports K(I')/K(II'), (K (I)/K (II). L'interprétation de l'auteur fait intervenir des réactions synioniques de (I') et (II') mettant en jeu l'ion commun CH_3-CH^+-CH^--CH_2^+ et montre que le rapport constant des vitesses représente le rapport de mobilité du Cl dans les molécules (I) et (II). Cette théorie justifie la notion d'empêchement stérique et permet de dégager quantitativement cet effet de l'effet de polarité.

Contribution à l'étude des dérivés nitrés aliphatiques; STEINKOPF W. et KUHNEL M. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1323-1330). — Par addition du chlorure de nitrile NO_2Cl, on a transformé : le bromure de vinyle en *chloro-1-bromo-1-nitro-2-éthane*, Eb_{15} : 76°-77°; le dichloréthylène sym. en *trichloro-1.1.2-nitro-2-éthane*, Eb_{15} : 63°, le trichloréthylène en *tétrachloro-1.1.1.2-nitro-2-éthane*, Eb_{15} : 76°; le tétrachloréthylène en *pentachloro-1.1.1.2.2-nitro-2-éthane*, F. 192°; le styrolène en *chloro-1-nitro-2-phényl-2-éthane*, Eb 78°, dans C_6H_6 (dans l'éther il se forme le *pseudonitrosite de styrolène*, F. 133°); le stilbène en *α-chloro-α'-nitrodibenzyle*, F. 220° (déc.), dans C_6H_6 (dans l'éther, il se forme de l'*α.α'-dichlorodibenzyle*, F. 189°-193°); l'acide cinnamique en *acide α-chloro-β-nitro-β-phénylpropionique*, F. 162°-163°; le phénylacétylène en *chloro-1-nitro-2-phényl-2-éthylène*, huile non distillable sans déc., en l'absence de solvant la réaction a lieu avec explosion; le cétène en *chlorure de nitroacétyle* F. — 35°, Eb_{12} : 68°; le benzène en *chloro-1-nitro-2-cyclohexadiène*, F. — 30°, Eb_{12} : 21°; le cyclohexène en *chloro-1-nitro-2-cyclohexane*, Eb_9 : 122°; le diazométhane en *chloronitrométhane*, Eb : 122°-123°, le diazoacétate d'éthyle en *dichloronitrométhane*, Eb : 106°-107°. Le *chloro-2-nitro-2-éthanol*, Eb_9 : 94°-95°, obtenu par condensation du formol avec le chloronitrométhane, a été transformé par PCl_5 en *dichloro-1.2-nitro-1-éthane*, Eb_{10} : 124°; avec $SOCl_2$, cet éthanol donne le *sulfite de β-chloro-β-nitroéthyle*, Eb_{10} : 147°. La réaction de proportions équimoléculaires de chloracétonitrile et d'acide trichloracétique, à 135°, fournit la *chloracétyl-trichlor-acétamide*, F. 96°.

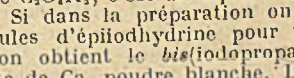
Esters phosphoriques aliphatiques iodés; EIDEBENZ E. et DEPNER M. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 227-231). — Par action de PO_4H_3 conc. sur l'épiiodhydrine à température inférieure à 5°, en présence d'un solvant tel que : CH_3CO_2H, CH_3COCH_3, $CH_3CO_2C_2H_5$, etc., on obtient l'acide iodopropanediolphosphorique :

$$CH_2I\text{-}CHOH\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}PO_3H_2$$

La majeure partie de PO_4H_3 en excès est éliminée par CO_3Ca puis addition au filtrat de lait de chaux jusqu'à *p*H 5,5. En amenant le nouveau filtrat à *p*H 6,5 à 7, l'iodopropanediolphosphate de Ca cristallise sous forme de poudre cristalline blanche, stable, non hygroscopique, solubilité dans l'eau 3 0/0. L'acide a été obtenu par déplacement au moyen de $C_2O_4K_2$; c'est un liquide sirupeux incolore. Si dans la préparation on utilise 2 molécules d'épiiodhydrine pour une de PO_4H_3, on obtient le *bis*(iodopropanediol) phosphate de Ca, poudre blanche. L'action de $POCl_3$ sur la diiodhydrine de la pentaérythrite à 100°-120° conduit à l'*acide pentaérythrite-diiodhydrine phosphorique*, F. 102°-103°. Celui-ci donne 2 sels de Ca, l'un (I) assez soluble dans l'eau, l'autre (II) peu soluble.



(I)



(II)

Action de l'anhydride sulfureux sur les produits de condensation de l'aldéhyde formique et des amines primaires; Reichert B. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 232-235). — Le passage d'un courant de SO_2 dans les solutions aqueuses ou hydroalcooliques des bases de Schiff résultant de la condensation des amines primaires avec CH_2O conduit, avec d'excellents rendements, à des produits d'addition bien cristallisés. *Corps obtenus : sulfite de méthylaminométhylol*, F. 182°-183°; *sulfite d'éthylaminométhylol*, F. 160° (déc.); *sulfite d'hydroxyéthylaminométhylol*, F. 139°-140° (déc.); *sulfite d'allylaminométhylol*, F. 153° (déc.); *sulfite de benzylaminométhylol*, F. 156°,5; *sulfite de diméthoxy-2.4-phénylméthylaminométhylol*, F. 177° (déc.).

Combinaisons organiques de la silice. III. Saponification et polymérisation des esters siliciques dans les milieux organiques; Holzapfel L. (*Kolloid. Z.*, 1942, **100**, 380-388). — Revue de la documentation relative aux esters siliciques de polyols ou de polyphénols, leur formation par saponification d'esters méthyliques ou éthyliques en présence de polyols, leur saponification et les variations, au cours de ces réactions, de la viscosité, de la conductibilité, de l'indice de réfraction. Les résultats s'expliquent le plus simplement par l'hypothèse d'une association par les groupes OH.

Remarque sur le travail de Rieche et Koch, oxydation de l'oxyde de diisopropyle; Wittig G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1301). — Le perorxyde formé dans l'autoxydation de l'oxyde de diisopropyle est indiqué par Rieche et Koche (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1016), comme étant le premier monomère connu des peroxydes de cétone. L'auteur rappelle qu'il a déjà signalé le peroxyde de fluorénone (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 295).

Sur les ozonides et leur scission; Rieche A., Meister R. et Sauthoff H. (*Ann.*, 1942, **553**, 187-249). — Les auteurs recherchent quelle est la meilleure constitution des ozonides, celle de Harries :

$$>C-\underset{\underset{O-O-O}{|}}{C}<, \quad \text{ou} \quad <CH.O.O.O.CH<$$

ou celle de Staudinger, lequel admet qu'il se forme d'abord un produit instable :

$$\begin{array}{c} R.CH-CH.R \\ \quad | \quad\ \ | \\ \quad O-O=O \end{array}$$

qu'il appelle molozonide et qui se transforme en un acétal cyclique :

$$R.CH<^{O.O}_{O}>CH.R$$

qu'il nomme isozonide. Les mesures réfractométriques effectuées sur l'ozonide du butylène-2.3, Eb_{40} : 27°, et sur quelques peroxydes, montrent que les ozonides ne contiennent qu'un groupe peroxyde avec des liaisons semblables à celles des peroxydes, le 3e O étant lié sous la forme d'éther :

$$CH_3.CH<^{O.O}_{O}>CH.CH_3$$

ou d'hydroxyle :

$$CH_3.CH<^{O.O.}_{\quad OH}>C.CH_3$$

Les scissions des ozonides par H_2O sont interprétées d'après ces constitutions, la première phase étant une addition d'eau avec formation d'un peroxyde de dioxyalcoyle CH_3-CHOH-O-O-CHOH-CH_3. La constitution acétal de cet ozonide est confirmée par obtention à partir du peroxyde de dioxyéthyle dont la déshydratation par P_2O_5 dans l'éther fournit l'ozonide obtenu par action de O_3 sur le butylène. Lors de chacune de ces préparations de l'ozonide, la formation de l'ozonide monomère est accompagnée de la formation d'un *dimère* (I), et aussi de polymères :

$$\begin{array}{c} CH_3.CH.O.O.CH.CH_3 \\ \quad | \qquad\quad | \\ \quad O \qquad\quad O \\ \quad | \qquad\quad | \\ CH_3.CH.O.O.CH.CH_3 \end{array} \qquad (I)$$

(4 et 6 mol. polymérisées); la scission de ces polymères s'effectue de manière analogue à celle du monomère; ces polymères se transforment peu à peu en polymères du peroxyde d'éthylidène. L'addition de O_3 aux acides oléique et élaïdique donne avec chaque acide deux ozonides différents, soit 4 en tout; ce fait confirme, selon les auteurs, que la réaction a lieu en deux stades, formation primaire d'ozonide puis transposition en isozonide. Par scission de l'ozonide oléique dans l'acide acétique on a pu isoler du peroxyde d'aldéhyde nonylique $C_{18}H_{36}O_4$, F. 72° identique au produit obtenu par action de H_2O_2 sur l'aldéhyde nonylique, et du peroxyde de l'acide di-oxydinonyl-dicarbonique $C_{18}H_{34}O_6$, F. 98°. L'action prolongée de O_3 sur les oléfines donne des substances contenant plus de O que les ozonides, et nommées oxozonides par Harries; il est montré, dans le cas du butylène, que dans ces composés relativement stables, O n'est pas sous la forme oxoxyde, mais sous la forme peroxyde normal.

Contribution à l'étude des acétals du glycérol; Dupire A. (*C. R.*, 1942, **214**, 359-360). — La méthode azéotropique permet la préparation de ces composés avec une facilité remarquable chaque fois que le solvant entraîneur d'eau présente un écart de point d'ébullition notable avec l'aldéhyde ou la cétone condensés. L'auteur décrit à titre d'exemple la préparation du cyclohexylidène-di-oxypropanol-1.2 par condensation du glycérol et de la cyclohexanone en présence de ClH et avec le toluène comme entraîneur. Les rendements sont presque théoriques. Constantes physiques des produits obtenus à partir de : cyclohexanone, Eb_{12} : 145°, $d_o^{15} = 1,121$, $n_D^{15} = 1,4792$; *o*-méthylcyclohexanone, Eb, : 132°, $d_o^{21} = 1,098$, $n_D^{21} = 1,4740$; méthylamylcétone, Eb_9 : 126°, $d_D^{19} = 1,1$, $n_D^{19} = 1,5132$; méthylisobutylcétone, Eb_9 : 113°, $d_o^{20} = 1,1$, $n_D^{20} = 1,5133$; aldéhyde butyrique, Eb_{21} : 130°, $d_o^{22} = 0,95$, $n_D^{22} = 1,4415$; aldéhyde crotonique, Eb_9 : 240° $d_o^{20} = 1,114$, $n_D = 1,4780$.

Action de l'ozone sur les sulfures d'alcoyle; Bohme H. et Fischer H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1310-1311). — La plupart des sulfures d'alcoyle sont transformés par O_3 en sulfones correspondantes; on a ainsi préparé la *diméthylsulfone*, F. 109°, la *diéthylsulfone*, F. 70°, la *β.β'-dichlorodiéthylsulfone*, F. 56°, la *méthylphénylsulfone*, F. 88°, l'*éthylbenzylsulfone*, F. 84°, la *dibenzylsulfone*, F. 151°; on a aussi obtenu par action ménagée de O_3, le *dibenzylsulfoxyde*, F. 133° et le *chlorométhyléthylsulfoxyde*, $Eb_{0,1}$: 70°.

Gaz de combat. XXIII. Hydrolyse du β.β'-dichloro-diéthyl-sulfure; Mohler H. et Hartnagel J. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 564-570). — La mesure de la vitesse d'hydrolyse a été faite par le *p*H. Elle ne dépend pas du *p*H du milieu; elle est fortement diminuée en milieu alcoolique. Cela conduit à supposer qu'il se fait une ionisation lente suivie d'une hydrolyse rapide :

$$S<^{CH_2.CH_2.Cl}_{CH_2.CH_2.Cl} \xrightarrow{\text{lent}} S<^{CH_2.CH_2^{\bullet}}_{CH_2.CH_2^{\bullet}} + 2\,Cl'$$

$$S<^{CH_2.CH_2^{\bullet}}_{CH_2.CH_2^{\bullet}} + 2\,OH' \xrightarrow{\text{rapide}} S<^{CH_2.CH_2.OH}_{CH_2.CH_2.OH}$$

(Allemand.)

Gaz de combat XXIV. Détermination quantitative de l'ypérite par méthode spectrophotométrique; Mohler H. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 571-573). — L'ypérite présente une absorption à 202-203 mμ qui peut servir à son dosage avec une précision de 4 0/0. L'absorption diminue par le vieillissement. Beaucoup de substances sont absorbantes dans ce domaine, en particulier celles contenant un cycle benzénique.

(Allemand.)

Thermochimie de l'aldéhyde formique de l'hexaméthylène-tétramine et de ses dérivés; Delépine M. et Badoche M. (*C. R.*, 1942, **214**, 777-781). — La Note donne en tableau les résultats des expériences faites avec une grande précision au voisinage de 17° avec une bombe calorimétrique soigneusement étalonnée : chaleur expérimentale de combustion par gramme, chaleur de combustion isothermique, chaleur de combustion moléculaire à volume constant, chaleur de combustion moléculaire à pression constante, chaleur de formation. Les produits étudiés sont : *α-trioxyméthylène* $(CH_2O)_3$; *polyoxyméthylène* $(CH_2O)n$; *paraformaldéhyde* $(CH_2O)_3$, OH_2; *hexaméthylène-tétramine* $C_6H_{12}N_4$; *dinitrate* du précédent $C_6H_{12}N_4$. $2NO_3H$; *dinitroso-pentaméthylène-tétramine* $C_6H_{10}O_2N_4$; *trinitroso-triméthylène-triamine* $C_3H_6O_3N_3$; *trinitro-triméthylène-triamine* $C_3H_6O_6N_6$. Les chaleurs de combustion nouvelles sont toutes inférieures aux anciennes, ce qui tient certainement à un meilleur étalonnage de la bombe. Chaque cas est discuté en détail.

Sur un acide, $C_{12}H_{18}O_4$, issu du crotonaldéhyde isomère; Badoche M. (*C. R.*, 1942, **214**, 845-847). — Des quantités importantes de crotonaldéhyde ayant été soumises à l'action polymérisante de ClH, l'entraînement à la vapeur d'eau et la rectification ont donné : le dimère $C_8H_{14}O_2$ (Eb_8 : 60°-63°, $n_D^{18} = 1,492$, semicarbazone F. 205°), de l'*octatriénal* $C_8H_{12}O$ (F. 56°57°, Eb_1 : 75°-77°, oxime F. 187°), s'altérant rapidement à l'air : du *bis-époxy-(2.6.8.5₁) éthyl-5 nonène-3 méthylal-3* $C_{12}H_{18}O_4$ (I) cristaux jaunes (F. 64°-66°, semicarbazone F. 234°-235°). Ce trimère oxydé par Ag_2O conduit avec un rendement de 92 0/0 à l'*acide bis-époxy (2.6.8.5₁) éthyl-5 nonène-3 carboxylique-3*, $C_{12}H_{16}O_4$, fines aiguilles incolores, F. 169°, donnant par Br en solution dans $CHCl_3$ l'*acide bis-époxy-(2.6.8.5₁) éthyl-5 dibromo-3.4 nonanecarboxylique-3* :

$C_{12}H_{16}O_4Br_2$, F. 151°,

et par BrK, BrO_3K et SO_4H_2 en milieu aqueux l'*acide bis-époxy-(2.6.8.5₁) éthyl-5 bromo-3 hydroxy-4 nonanecarboxylique-3*, $C_{12}H_{17}O_5Br$, F. 244°-245° (déc.). L'acide (I)

$$\begin{array}{c} \overline{\quad O \quad} \\ CH_3-CH-C=CH-CH-CH-CH_2-CH-CH_3 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \quad OHC \quad CH_2-CH \quad\ \ O \end{array} \qquad (I)$$

traité par $SOCl_2$ à l'ébullition donne le chlorure d'acide que l'éther anhydre saturé de NH_3 transforme en *bis-époxy-(2.6.8.5₁) éthyl-5 nonène-3 carbonylamide-3*, $C_{12}H_{19}O_3N$ bâtonnets, F. 176°.

* **Sur l'électrolyse d'acides gras contenant du deutérium. IV. Mécanisme de la formation d'éthane, de butane et d'alcool dans l'électrolyse de l'acide propionique;** KRUIS A., SCHANZER W, (*Z phys. Chem. A.*, 1942, **191**, 301-313). — L'analyse des produits d'électrolyse $CH_3.CD_2.COOD$, en solution dans H_2O, et de $CH_3.CH_2.COOH$ en solution dans D_2O fournit un éthane $CD_2H.CH_3$, par échange entre radicaux éthyle intermédiaires, un butane $CH_3.CD_2.CD_2.CH_3$, par soudure de radicaux éthyle et un mélange de $CD_2H.CH_3$ et $CH_3.CD_2OH$, résultant de l'oxydation des radicaux éthyle.

La réaction du tétranitrométhane avec les acides gras et avec les matières grasses; KAUFMANN H. P. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1201-1214). — La réaction du tétranitrométhane, sur les corps gras liquides, ou solides dissous dans $CHCl_3$, donne, avec les acides gras non saturés les colorations suivantes (les acides gras saturés ne donnent pas de coloration): jaune avec acides oléique, érucique et ricinoléique; vert jaune pâle avec acides élaïdique et brassidique; jaune foncé avec acide 9.12-linoléique; orangé avec acide linolénique et acides d'huile de foie de morue; rouge foncé avec acides 9.11-linoléique, éléostéarique, licanoïque et parinarique; la coloration est d'autant plus foncée que l'indice d'iode est plus élevé. Dans le cas des matières grasses, il se produit des calorations : jaune pâle avec huiles de coco, de palme, axonge beurre de cacao; jaune avec huiles d'olive, d'amande, de noisette, de ricin; jaune foncé avec huiles de soja, maïs, navette, sésame; orangé avec huiles de noix, de lin; et rouge foncé avec huiles de bois, oiticica et parinarium. Les intensités de ces colorations ont été mesurées au photomètre de Pulfrich. Sous l'influence du nitrométhane les acides gras et les matières grasses non saturés subissent diverses réactions, notamment: 1° une isomérisation, par exemple l'acide oléique en acide élaïdique, l'acide érucique en acide brassidique; 2° une polymérisation en produits solides et peu solubles ou insolubles dans $CHCl_3$; 3° une oxydation, c'est ainsi que l'acide élaïdique donne de l'acide dioxo-9.10-stéarique; F. 83°-84°, de l'aldéhyde nonylique, des acides azélaïque et pélargonique; l'acide érucique a donné de l'*acide dioxo-13.14-béhénique*, F. 91°-92°, de l'aldéhyde nonylique, des acides pélargonique et brassylique, le stilbène est oxydé en benzile, aldéhyde et acide benzoïque; le butylène en biacétyle, aldéhyde et acide acétique.

Recherches électro-chimiques avec l'acide maléique; FICHTER Fr. et PETROVITCH A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 549-551). — L'électrolyse d'un mélange de maléate et de nitrate ne donne pas de nitrate de l'ac. maléique. Le rendement en acétylène ne dépasse pas 4,7 0/0; ce maximum est atteint en solution méthanol-pyridine. Il se forme de l'acide fumarique et de l'acide succinique.

(Allemand).

* **Sur les rapports de configuration entre les acides méthyl succinique et thiomalique optiquement actifs;** FREDGA A. (*Ark. Kemi Min. Geol.*, 1942, 15 B, n° 23, 1-6). — Les diagrammes de fusion de divers systèmes binaires des acides actifs isomorphes méthylsuccinique et thiomalique (mercapto succinique) montrent l'existence d'une combinaison équimoléculaire des formes de signes contraires, des deux acides, combinaison pouvant être considérée comme un « racémique actif ». Les acides de même signe forment une série isodimorphe de cristaux mixtes.

* **Sur la caractérisation de l'huile de bois;** (*Farben. Ztg.*, 1942, **47**, 294-296). — On a proposé la détermination de l'indice de réfraction qui permet le dosage de mélange huile de bois, huile de lin. On peut encore caractériser l'acide éléostéarique ou utiliser la coloration que donne le tétranitrométhane mais la meilleure méthode est la réaction sulfurique de Leppert et Majewska.

* **La synthèse industrielle des acides gras;** TRUCHET R. (*Rev. sci. Paris.*, 1942, **80**, 265-270). — Procédés d'oxydation par l'air des paraffines tirées du pétrole ou du lignite; séparation des acides gras obtenus; rendement : la production de 1 tonne d'acide gras demande 6 à 7 tonnes de charbon utilisé pour la synthèse de l'essence par le procédé Fischer.

L'analyse des produits d'autoxydation des esters méthyliques des acides linoléique, linolénique et hexaénique de l'huile de foie de morue, au moyen des halogénures d'alcoyle-magnésium; TREIBS W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1164-1180). — Les halogénures d'alcoyle-Mg réagissent sur les hydroperoxydes selon :

$$R.OOH + 2\ R'MgHal. = ROMgHal. + R'H + R'OMgHal.$$

L'application de cette réaction aux esters méthyliques d'acides gras non saturés a montré que : dans le cas de l'ester éléostéarique, il se forme d'abord, avec dimérisation, un noyau perdioxane, qui se transpose aussitôt en noyau dioxydioxane; dans le cas des esters linoléique, linolénique et hexaénique, il se forme d'abord un monomère, monoperoxyde instable, puis un perdioxane instable se transposant en dioxydioxane.

Préparation et cyclisation des esters ω-halogénoacylacétiques; HUNSDIECKER H. (*Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1942, **75**, 1190-1197). — L'étude de la réaction :

$$(Hal.R.CO)(CH_3.CO)CH.CO_2C_2H_5 + CH_3ONa,\ CH_3OH \longrightarrow Hal.R.CO.CH_2.CO_2C_2H_5$$

dans le cas de l'ester capronylacétylacétique, donne, pour la constante de vitesse de réaction monomoléculaire, la valeur de 5×10^{-4}. La réaction :

$$Hal.R.CO.CH(CH_3).CO_2CH_3 \longrightarrow R.CO.\underbrace{CH}.CO_2CH_3$$

étudiée dans le cas du bromure de *n*-hexyle et de l'ester acétylacétique sodé, donne, pour la constante de vitesse, $6,87 + 10^{-4}$. La constante de vitesse relative à la formation d'éther dans la réaction de CH_3ONa sur le bromure de *n*-butyle a été trouvée de $5,39 \times 10^{-4}$. L'ester acétylacétique sodé a été condensé avec le chlorure de l'acide bromo-13-tridécanoïque en *bromo-15-pentadécanone-3-oate-1 de méthyle*, F. 34°,5, Eb_4 : 185°, *dérivé iodé* correspondant, F. 46°; ce dernier, traité par CO_3K_2, fournit le *cyclotétradécanone-2-carbonate-1 de méthyle*, $Eb_{1,5}$: 145°, *semicarbazone*, F. 186°-188°, hydrolysé et décarboxylé en *cyclotétradécanone* F. 52°, *semicarbazone*, F. 198°. *Bromo-11-undécanone-3-oate-1 de méthyle*, Eb_4 : 158°, se solidifie à 0°, *sel de Cu* : $(C_{12}H_{20}O_3Br)_2$ Cu, F. 126°. *Bromo-13-tridécanoate de méthyle*, F. 47°, *iodo*-correspondant, F. 56°,5. La scission de l'acide bromo-5-valérylacétylacétique ne conduit pas à l'ester du β-céto-acide attendu, mais à un mélange d'esters, Eb_4 : 78°-87°, contenant 40 0/0 d'ester bromo-5-valérique, et du cyclohexanone-2-carbonate-1 de méthyle.

L'action de l'oxygène moléculaire sur le licanoate de méthyle; TREIBS W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1373-1378). — Le licanoate de méthyle se comporte vis-à-vis de O_2, de manière analogue à l'éléostéarate de méthyle. Les déterminations gravimétriques, viscosimétriques et réfractométriques, ainsi que l'action de CH_3MgI, montrent que la réaction porte sur le système triène conjugué du licanoate :

$$C_4H_9\text{-}(CH = CH)_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO\text{-}(CH_2)_2\text{-}CO_2CH_3$$

Il ne se forme pas de peroxyde d'éthylène monomère; il y a addition de 2 mol. O_2 à 2 mol. d'ester, avec formation d'un perdioxane $(C_{19}H_{30}O_6)_2$, qui se transforme ensuite en un noyau dioxydioxane.

Mesures de viscosité sur des esters à chaînes non ramifiées ou ramifiées; STAUDINGER H. et JÖRDER H. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 166-175). — L'indice de viscosité $Z\eta = \lim_{C \to 0} \eta_{sp}/c$ est donné pour les molécules filiformes par l'équation

(1) $Z_\eta = K_{éq}.n$ (n = nombre de chaînons),

et pour les molécules sphériques par l'équation :

(2) $Z_\eta = K$

A part le cas des esters cellulosiques, on a eu jusqu'ici peu d'occasions de vérifier expérimentalement (2). Les mesures effectuées ici sur le trilaurate, le trimyristate et le tripalmitate de glycérol sont en bon accord avec les valeurs calculées de $Z\eta$. On entreprend d'autre part des mesures sur les esters de l'octadécane-diol-1,12 pour déterminer l'influence sur la viscosité de l'épaississement d'une molécule filiforme par introduction de longues chaînes latérales. On constate que cette influence est pratiquement nulle : $Z\eta$ est indépendant du diamètre de la molécule et l'équation (2) est valable. Des mesures de viscosité ont été effectuées dans l'acétone et le *m*-crésol. Les diesters (formule I) ont été préparés en chauffant 1 mol.

$$R.\overset{\overset{O}{\|}}{C}.O.\underset{\underset{CH_3.(CH_2)_4.CH_2}{|}}{CH}.(CH_2)_{10}.CH_2.O.\overset{\overset{O}{\|}}{C}.R \qquad (I)$$

de diol avec 2 mol. de chlorure d'acide. *Dilaurate d'octadécanediol-1.12*, F. 32°-33°; *distéarate*, F. 44°-45°; *dibéhénate*, F. 48°,5-50°. La comparaison avec les esters non ramifiés de même longueur de chaîne montre que les chaînes latérales abaissent F et augmentent la solubilité.

Détermination de la longueur de chaîne des polyamides; STAUDINGER H. et JÖRDER H. (*J. prakt Chem.*, 1942, **160**, 176-194). — En général, la ténacité des composés macromoléculaires linéaires croît avec la longueur de chaîne. Or, malgré leur ténacité élevée, les polyamides n'ont, d'après des mesures de viscosité antérieures, que des PM de l'ordre de 8.000 à 15.000. En réalité, l'application de la formule $Z\eta = K_{éq} \times n$ est discutable, parce que le groupe amide a un moment dipolaire élevé, et de ce fait retient fortement le solvant dans la molécule filiforme. Si l'on désigne par y le supplément de viscosité dû à la solvatation, on a la formule $Z\eta = K_{éq}.n + y$. On cherche à établir cette relation en effectuant des mesures de viscosité dans $CHCl_3$ et dans le *m*-crésol, sur diverses polyamides spécialement préparées. On constate que y décroît quand la longueur de chaîne augmente. D'autre part on rencontre des difficultés dans la détermination de la constante $K_{éq}$. On réussit néanmoins à établir la valeur approximative de n (nombre de chaînons) pour quelques polyamides; notamment pour celle de l'acide adipique et de l'hexaméthylènediamine (fibre Nylon) on a $n = 764$, PM =

12.400. Il est donc démontré que malgré leur extraordinaire tenacité et résistance à l'usage, ces polyamides ont des molécules filiformes à chaîne relativement courte (à la limite entre hémicolloïdes et mésocolloïdes). Les fibres cellulosiques de même *n* sont très dégradées et inutilisables. On peut admettre pour les polyamides une structure particulière qui expliquerait leur ténacité (liaisons de valence principale entre -CO- et -NH- dans la direction de l'axe, liaisons par forces de valence secondaire perpendiculairement à l'axe). L'examen aux rayons X confirmerait cette hypothèse, mais celle-ci est inadmissible pour les polyesters à chaîne courte et ténacité élevée. Peut-être la ténacité élevée provient-elle des conditions particulières de filage (fils formés à partir de la matière fondue, ce qui est impossible avec la cellulose).

Polyamides préparées à l'occasion de cette étude : *diheptylhexaméthylènediamide* F. 138°,5; *dipalmithylhexaméthylènediamine* F. 144°,5; *distéarylhexaméthylènediamine* F. 145°; *diérucylhexaméthylènediamide* F. 114°; *di(ω-bromoundécanoyl) hexaméthylènediamide* F. 127°-128°; *sébacyl-di(ω-butylaminoundécanoyl-butylamide)* F. 47°-48°; *sébacyl-di-(ω-butylaminoundécanoyl-myristylamide)* F. 47°,5 48°,5.

La structure fibrillaire des fibres cellulosiques naturelles et artificielles; STAUDINGER M. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 203-216). — L'examen des « substances modèles » (polyoxyméthylènes, polyéthylène-oxydes) montre que pour ces matières artificielles la structure fibrillaire s'accentue quand le degré de polymérisation s'élève. On examine ici au microscope, en lumière polarisée, aux rayons X et au microscope électronique des séries polymères-homologues de celluloses fibreuses natives : ramie et coton dégradés par H_2O_2, ramie et lin provenant de plantes fraîches, lin de bandelettes de momie. On constate que, même fortement dégradées, les celluloses natives conservent leur structure fibrillaire caractéristique (mais on y remarque des fentes transversales qu'on n'observe pas dans les modèles synthétiques). Une structure macromoléculaire produite naturellement se révèle donc très stable. Un martelage y fait apparaître des fissures transversales; le gonflement dans HONa ou dans le réactif de Schweizer est en raison inverse de la dégradation. Dans les fibres artificielles, la structure fibrillaire est moins nette (granulations et cannelures dans la rayonne au cuivre). Il y a évidemment plus de régularité dans le processus de formation des fibres naturelles (biostructure). Mais *dans les deux cas l'élément constitutif est la macromolécule linéaire de cellulose* (diamètre des fibrilles de 50 à 4000 Å, toujours en partie voisin de la limite du pouvoir séparateur de l'instrument d'observation). La micelle de cellulose dont l'existence était admise par Nägelis doit être considérée non pas comme un élément constitutif typique, mais comme un état physique qui ne résiste pas aux tentatives de décomposition (gonflement, écrasement, etc...).

Colloïdes moléculaires hétéropolaires. III. Amines polymères comme modèles de l'albumine; KERN W. et BRENNEISEN E. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **159**, 193-218). — Il était intéressant de préparer et d'étudier des bases polyvalentes construites sur le modèle des albumines basiques. On manquait en effet de produits synthétiques simples de ce genre. Les auteurs en préparent : 1° par *condensation des dihalogénures avec les diamines* (bromures de triméthylène, pentaméthylène, décaméthylène avec tétraméthyléthylènediamine, tétraméthyltrimethylènediamine); 2° par *polymérisation de l'éthylène-imine*. On cherche à obtenir dans les 2 cas des macromolécules linéaires. Dans (1°) on évite cyclisation et ramification en opérant entre 20 et 100°; les produits obtenus sont résineux, hygroscopiques, filamenteux, solubles dans l'eau (hémicolloïdes. P. M. 3.000 à 10.000). La polymérisation de l'éthylène-imine, qui devrait conduire à des chaînes du type (I), peut se concevoir par polycondensation, polymérisation condensante ou polymérisation en chaîne. Elle s'effectue en présence de catalyseurs : BrH ou BF_3-acétique et peut prendre une allure explosive. En raisonnant sur les catalyseurs et les inhibiteurs de cette réaction, on montre qu'il ne peut s'agir d'une polymérisation en chaîne semblable à celle de l'oxyde d'éthylène. Pour éviter l'explosion on opère à basse température (20°, puis 50°-60°, pour finir chauffage de 2 jours à 100°). Les produits obtenus sont solubles dans l'eau, leurs solutions sont alcalines, moussent par agitation, ont une saveur amère et sont astringentes. Avec les acides on a des sels très solubles (sauf le picrate et le polyacrylate). Degrés de polymérisation : 27, 33, 51. L'acétylation et la benzoylation des groupes imino conduisent à des dérivés dont l'analyse révèle l'existence de N tertiaires non acylables. Le dosage de Br dans les dérivés *p*-bromobenzoylés confirme ce résultat. On est conduit à admettre pour les polyéthylène-imines des formules ramifiées du type (II). Dans un cas cependant on croit avoir obtenu un polymère du type (I).

(I) $-CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH.CH_2.CH_2.NH-$

(II) $-CH_2.CH_2.N(-CH_2.CH_2.NH-)-CH_2.CH_2.NH_2$

Colloïdes moléculaires hétéropolaires. IV. Recherches sur les sels d'amines polymères et de polyéthylène-imines; KERN W. et BRENNEISEN E. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **159**, 219-240). — On s'inspire dans cette étude des recherches concernant les acides polyacryliques et leurs sels. On effectue sur le bromure de polytriméthylènediméthylammonium et sur le dibromure de polydécaméthylène tétraméthyl éthylène diammonium, des mesures osmotiques et conductométriques qui aboutissent à des résultats assez concordants, rappelant ceux qui ont été obtenus avec les polyacrylates (inactivation des anions monovalents par les cations polyvalents). D'autre part, dans le cas des polyéthylène-imines, on constate que *p*OH est fonction linéaire du logarithme de la concentration globale (de même que *p*H dans le cas des acides polyacryliques). L'hydroxyde de polyéthylène-ammonium est une base forte, mais celui de diéthylène-ammonium l'est encore plus. Le *p*OH paraît dépendre du degré de polymérisation (ce qui n'était pas le cas du *p*H avec les acides polyacryliques). Ayant effectué des mesures conductométriques et osmotiques on note quelques anomalies qui sont discutées. Il est établi que, dans la polymérisation des éthylène-imines, la dilution conduit à des produits de degré de polymérisation plus bas. BF_3 acétique convient mieux que BrH concentré, comme catalyseur. L'acétylation du polymère P_{33} est une réaction polymère-analogue; la polyéthylène-imine a donc une structure macromoléculaire et la détermination osmotique du P. M. est valable.

Sur l'équilibre du formaldéhyde avec le glycocolle; BAUR E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 233-236). — La réaction de CH_2O avec H_2NCH_2-COOH donne $CH_2 = NCH_2COOH$ que l'auteur dénomme « méthine » et qui est un acide fort. Deux équilibres se superposent 1° la formation du méthine; 2° l'ionisation de celui-ci, de sorte que l'on peut écrire :

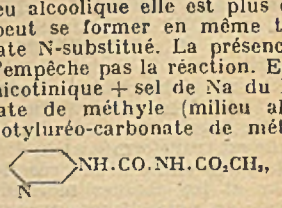
$$CH_2O + H_2N.CH_2CO_2H \rightleftharpoons H_2C{=}N.CH_2.COO^- + H^+ + H_2O$$

L'auteur détermine la constante d'équilibre par des mesures de points de congélation et de tension de vapeur.

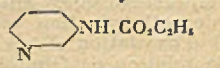
(Allemand.)

Sur les N-monochlorocarbamates; CHABRIER P. (*C. R.*, 1942, **214**, 362-365). — Les N-monochlorocarbamates RO.CO.NHCl se préparent en dissolvant en quantités équimoléculaires l'éther carbamique RO.CONH$_2$ dans son dérivé dichloré RO.CONCl$_2$ ou en fondant au bain-marie le mélange des deux corps; la réaction est quantitative. Les N-monochlorocarbamates ont les propriétés de ClOH résultant de leur hydrolyse, réagissent sur CH_3COCl en donnant l'acétyluréthane et Cl_2, et enfin ont des propriétés acides et donnent des sels. La meilleure préparation des sels de Na consiste à ajouter à la solution éthérée de RO-CO.NClH une quantité équimoléculaire d'alcoolate de Na dans l'alcool absolu, ce qui précipite RCONClNa, poudres blanches se décomposant spontanément en émettant des vapeurs lacrymogènes. La constitution la plus probable de ces sels est R.CO.N $<^{Cl}_{M}$. Ces composés ont une très grande activité chimique : ils donnent des réactions d'addition, de condensation, de double décomposition, de déshydrogénation. L'auteur cite l'action du sel de Na du N-chlorocarbamate de méthyle sur la triphénylarsine donnant un composé d'addition, la *méthylcarbamyltriphénylarsine* $CH_3O.CON = As(C_6H_5)_3$, facilement hydrolysable en oxyde de triphényl-arsine et carbamate de méthyle. Composés nouveaux préparés : *N-chlorocarbamate de méthyle* $C_2H_4O_2NCl$, F. 32°; sel de sodium $C_2H_3O_2NClNa$, déflagrant à 115°; sel d'argent $C_2H_3O_2NClAg$, déflagrant à 40°; sel de Na du N-chlorocarbamate d'éthyle $C_3H_5O_2NClNa$, déflagrant à 140°; *N-chlorocarbamate de β-chloroéthyle*, $C_3H_5O_2NCl_2$, F. 42°; sel de sodium $C_3H_4O_2NCl_2Na$, déflagrant à 75°; *méthylcarbamyltriphénylarsine*, $C_{20}H_{18}O_2NAs$, F. 84°.

Sur un nouveau mode de préparation et quelques propriétés des éthers uréocarboniques; CHABRIER P. (*C. R.*, 1942, **214**, 495-497). — Les allophanates ou éthers uréocarboniques peuvent être préparés par action du sel alcalin d'un N-chlorocarbamate sur les amides, vraisemblablement selon la suite des réactions ci-dessous. La réaction s'effectue très bien en milieu benzénique; en milieu alcoolique elle est plus complexe car il peut se former en même temps un carbamate N-substitué. La présence d'halogènes n'empêche pas la réaction. Exemples : amide nicotinique + sel de Na du N-chlorocarbamate de méthyle (milieu alcoolique) → nicotyluréo-carbonate de méthyle



F. 218°, et le nicotylcarbamate d'éthyle



F. 85°; chloracétamide + même sel → chlorométhyl-uréocarbonate de méthyle : $ClCH_2NH.CO.NH.CO_2CH_3$, F. 168°; benzamide + sel de Na du N-chlorocarbamate de β-chloroéthyle → phényluréocarbonate de β-chloroéthyle : $C_6H_5NH.CO.NH.CO_2.C_2H_4Cl$, F. 117°,5. Les éthers préparés sont saponifiés par les

carbonates alcalins en donnant les sels alcalins des acides uréocarboniques puis, par action d'un acide sur ces sels, avec un très bon rendement, les urées monosubstituées correspondantes, $RNH.CONH_2$. L'amidification par NH_3 conduit aux biurets, $R.NH.CO.NH.CONH_2$, l'action de l'hydrate d'hydrazine à des hydrazides :

$$R.NH.CO.NH.CO.NH.NH_2,$$

non encore décrites. Enfin les aldéhydes et les cétones fournissent des alcoylcarbamylsemicarbazones :

$$RNH.CO.NH.CO.NHN = CHR$$

$$R'O.CO.NClNa + RCONH_2 \longrightarrow R'O.CONH_2 + RCO.NClNa$$

$$RCO.NClNa \longrightarrow RNCO + ClNa$$

$$RNCO + R'O.CONH_2 \longrightarrow RNH.CO.NH.CO_2R'$$

La polymérisation du nitrile acrylique, et le nitrile polyacrylique; Kern W. et Fernow H. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 281-295). — Quelles que soient les conditions dans lesquelles la polymérisation est effectuée (même en solution) le polymère obtenu est toujours insoluble dans tous les solvants organiques. On cherche si cette insolubilité est due à la formation de molécules en réseaux. La polymérisation catalysée avec le peroxyde de benzoyle ne se fait qu'au-dessus de 30°; on ne retrouve plus le catalyseur après la réaction. L'analyse élémentaire du polymérisat révèle une perte de CNH (de l'ordre de 2 0/0); le départ de ce CNH à la polymérisation peut d'ailleurs être mis en évidence. Il provient d'une action du peroxyde de benzoyle, probablement addition sur la double liaison, pouvant être suivie d'élimination de CNH ou d'acide benzoïque. On était tenté de voir dans ce phénomène la cause de l'insolubilité du polymère : formation de réseaux avec liaisons pontales-CN-. Mais des essais de polymérisation mixte de styrolène ou acétate de vinyle avec CNH ne conduisent pas à des polymérisats insolubles. On pourrait encore concevoir la formation de cycles triaziniques. La saponification du nitrile polyacrylique se fait bien par HONa à 40 0/0 à chaud; d'après le dosage de NH_3 dégagé elle atteint un rendement de 95 0/0. Le polyacrylate de sodium est soluble, ce qui ne confirme pas une structure en réseaux. On peut expliquer l'insolubilité par la cohésion due aux groupes CN, dont le rôle serait analogue à celui des OH dans la cellulose. Le degré de polymérisation de l'acide polyacrylique est trouvé égal à 270°; celui du nitrile pouvait être plus élevé (la saponification a pu dégrader). La dégradation thermique du nitrile polyacrylique, au-dessus de 300°, ne donne pas de monomère. — **La polymérisation du nitrile méthacrylique, et le nitrile polyméthacrylique;** Id. (*Ibid.*, 296-314). — Le *nitrile méthacrylique*, F. 88°-89°, est obtenu en déshydratant par $SOCl_2$ l'acétone-cyanhydrine. La température optima pour la polymérisation catalysée avec le peroxyde de benzoyle est 60°-65°. Effectuée en bloc ou en solution, la polymérisation donne des produits solubles dans la cyclohexanone, l'acétone, le benzonitrile, etc..., et qui se ramollissent vers 115°. On prépare des séries polymères-homologues en fractionnant les polymérisats par dissolution dans l'acétone, suivie de précipitation au méthanol. D'après les mesures osmotiques la fraction la plus polymérisée atteint un degré de polymérisation égal à 20.000. La viscosité spécifique ne suit pas la loi de Staudinger. La saponification du nitrile polyméthacyclique est plus difficile que celle du nitrile polyacrylique; avec NOHa à 40 0/0 à l'ébullition, elle n'atteint qu'un rendement de 67 0/0 au bout de 6 heures. Ce comportement rappelle celui des esters polyméthacryliques. Par contre, la dépolymérisation se fait très facilement par dégradation thermique à 250°. Le rendement en monomère atteint 85 0/0. Là encore le nitrile polyméthacrylique ressemble à l'ester polyméthacrylique et se distingue du nitrile polyacrylique, ce qui met en relief le rôle du groupe CH_3.

Préparation des dialcoyl-4.4-thiosemicarbazides; Jensen K. A. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **159**, 189-192). — On ne connaissait pas jusqu'ici de produits de ce type. L'action des chlorures de dialcoyl-thiocarbamyle sur l'hydrate d'hydrazine n'en donne qu'avec un mauvais rendement. Par contre l'action des esters des acides dialcoyl-dithiocarbamiques sur l'hydrate d'hydrazine a donné de bons résultats, du moins avec les esters du type $R_2N.CS.SCH_2.COOH$ (acides dialcoyl - thiocarbaminoyl - thioglycoliques). Ces esters qui n'étaient pas connus se préparent presque quantitativement à partir des sels des acides dialcoyldithiocarbamiques (dialcoylamines + CS_2) et de l'acide monochloracétique. *Acide diméthyl-thiocarbaminoyl-thioglycolique*, F. 144°; *acide diéthylthiocarbaminoyl-thioglycolique*, F. 89°; *acide di-n-butyl-thiocarbaminoyl-thioglycolique*, F. 69°. *Diméthyl-4.4-thiosemicarbazide* $(CH_3)_2 = N-CS-NH-NH_2$, F. 156°-157°; *diéthyl-4.4-thiosemicarbazide*, F. 84°-85°.

COMPOSÉS AROMATIQUES

Sur la condensation de l'acétylène en benzène; Pascal P. et Coupard C. (*C. R.*, 1942, **214**, 757-759). — La cyclisation de C_2H_2 a été obtenue avec un rendement en aromatiques de 80 à 95 0/0 et en C_6H_6 de 50 à 60 0/0 et sans formation appréciable de produits vinyliques, en opérant la condensation à 700-725° en présence d'un catalyseur formé d'un mélange de charbon de cornue et de C_2Al_4 pur, et avec une durée de contact de 30 à 100 secondes. La réaction primaire hétérogène de C_2H_2 au contact du catalyseur ne fournit guère que C_6H_6, auquel viennent s'ajouter ses produits de pyrogénation ou de condensation avec C_6H_6 : biphényle, styrolène, éthylbenzène, naphtalène.

La chimie de la polymérisation thermique du styrène. Influence exercée sur la polymérisation par les p-benzoquinones méthylées et le chloranile; Breitenbach J. W. et Breitenbach H. L. (*Z. phys. Chem. A.*, 1941, **190**, 361-374). — La *p*-benzoquinone et divers dérivés méthylés ou chlorés (chloranile) diminuent la vitesse de la polymérisation thermique du styrène et le degré moyen de polymérisation. La quinone est transformée en hydroquinone On attribue ces effets à une réaction entre la quinone et les chaînes moléculaires de polystyrène en voie d'accroissement, dont la capacité de croissance est ainsi diminuée. La vitesse de cette réaction présente avec le potentiel d'oxydation E de la quinone considérée la relation de Dimroth :

$$\log k = mE + \text{constante}.$$

Sur les nitrones, condensation du trinitro-2.4.6-toluène avec les dérivés arylnitrosés; Tanasescu I. et Nanu I. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1287-1292). — La condensation du trinitro-2.4.6-toluène avec les *o.*, *m* et *p*-nitrosotoluènes fournit, respectivement, les : *trinitro-2.4.6-phényltolylnitrons* :

$$(NO_2)_3C_6H_2-CH = N(O)-C_6H_4CH_3$$

ortho, F. 147°-148° avec explosion, *méta*, F. 157° (explosion), et *para*, F. 151° (explosion); ces composés sont isomérisés par le chlorure d'acétyle dans l'acétone, au bain-marie, en *trinitro-2.4.6-benzoyl-toluidines* :

$$(NO_2)_3C_6H_2-CO-NH-C_6H_4-CH_3$$

ortho, F. 259° (déc.), *méta*, F. 209°,5, et *para*, F. 217°, identiques aux toluidines obtenues par condensation du chlorure de trinitrobenzoyle avec les toluidines correspondantes; chacune de ces toluidines a été transformée en *dérivé N-acétylé*. *ortho*, F. 200°, *méta*, F. 185°, et *para*, F. 210°.

Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique VI. Nitro-halogénotoluènes; Chardonnens L. et Heinrich P. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 292-302). — En condensant le 4-nitro-2-chloro-toluène avec la *p*-nitroso-diméthylaniline en solution alcoolique bouillante en présence de HOK suivant les indications du brevet de F. Sachs (D. R. P. 121745, Frdl. 6, 1047), on n'obtient qu'une quantité infime de l'azométhine : le *p*-diméthyl-amino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-chloro-benzoïque F. 190°. En effectuant cette condensation en présence de CO_3Na_2 calciné, on obtient l'azométhine avec un rendement de 12,5 0/0. En remplaçant la *p*-nitroso-diméthylaniline par la *p*-nitroso-diéthylaniline on obtient le *p-diéthylamino-anile de l'aldéhyde 4-nitro-2-chlorobenzoïque* F. 154°-156°. Ces deux azométhines sont hydrolysables en *aldéhyde 4-nitro-2-chlorobenzoïque* F. 74° (*phénylhydrazone* F. 154°; *dinitro-2.4-phénylhydrazone* se décompose à 247°; *semicarbazone* se décompose à 234°). En condensant le 4-nitro-2-chlorotoluène avec les aldéhydes benzoïque et *p*-diméthylamino-benzoïque en présence de pipéridine, on obtient respectivement le *4-nitro-2-chlorostilbène* F. 111°-112° (*dibromure* F. 172°) et le *4-nitro-2-chloro-4'-diméthylamino-stilbène* F. 193°. En condensant de manières emblable, le 4-nitro-2-bromo-toluène et le 4-nitro-2-iodo-toluène avec les mêmes aldéhydes, on a obtenu lescomposés suivants : *4-nitro-2-bromo-stilbèn* F. 123° (*dibromure* F. 194°) *4-nitro-2-bromo-4'-diméthylamino-stilbène* F. 196°, *4-nitro-2-iodo-stilbène* F. 152°, *4-nitro-2-iodo-4'-diméthylamino-stilbène* F. 201°. Le 2-nitro-4-chloro-toluène se condense avec l'aldéhyde *p*-diméthylaminobenzoïque en présence de pipéridine en donnant le *2-nitro-4-chloro-4'-diméthylamino-stilbène* F. 151°. Dans les mêmes conditions le 2-nitro-6-chloro-toluène donne le *2-nitro-6-chloro-4'-diméthylamino-stilbène* F. 108°,5. Ces résultats permettent de conclure que l'on peut ranger les atomes d'halogènes parmi les constituants qui, en position adéquate, sont capables de rendre réactif un groupement CH_3 ou d'accroître son aptitude réactionnelle. (Français).

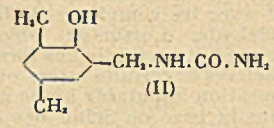
Synthèse des acides α-phényl-acétone-α-sulfonique et propiovératron-α-sulfonique; von Waceck A. et von Bézard A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1348-1357). — Les auteurs se sont proposé d'effectuer la synthèse de dérivés sulfonés analogues aux constituants monomères de la lignine, lesquels sont très probablement des dérivés du phénylpropane. L'α-bromo-α, phénylacétone a été transformée : par CNSK, en *α-sulfocyano-α-phényl-acétone*, F. 51°-52°-laquelle, traitée par Cl, dans H_2O, fournit l'α-chloro-α-phénylacétone, Eb_{12} : 105°-108° et de la *sulfocyano-chlorophénylacétone*, F, 56°,5; par l'acide thioacétique en *α-acétylthio-α-phénylacétone*, F. 31°, Eb_{12} : 157°-158°, laquelle, traitée par Cl donne l'α-chloro-α-phenyl-acétone et de la dichlorophényl-acétone; par l'acide thiobenzoïque en α-

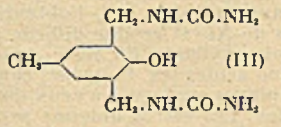
benzoylthio-α-phénylacétone, F. 58°. L'oxydation de l'α-thio-α-phénylacétone par ClONa fournit principalement le *disulfure* :

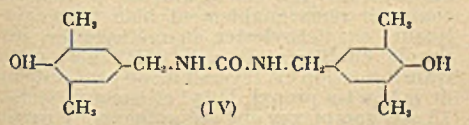
$$[C_6H_5\text{-}CH(CO\text{-}CH_3)S]_2$$

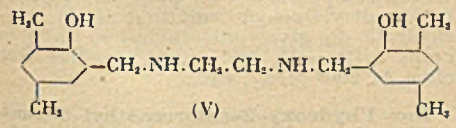
F. 108°, avec du chlorhydrate de benzylthiuronium, F. 164°. L'*α-phénylacétone-α-sulfonate de Na* $C_9H_9O_4SNa$, F. 204°-206°, a été obtenu par action de la solution bouillante de SO_3Na_2 sur la bromo-phénylacétone, *sel de benzylthiuronium* correspondant, F. 140°-141°. La bromopropiovératrone a été transformée de même en *propiovératrone-α-sulfonate de Na, sel de benzylthiuronium* correspondant, F. 153°.

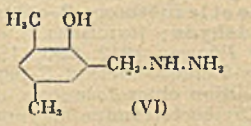
Contribution à la connaissance des phénoplastes et aminoplastes. I. Les alcools-phénols et leurs réactions avec les amines; v. Euler H. et Nystrom H. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **159**, 121-129). — Ni la condensation mixte dans les systèmes phénol-formaldéhyde-amine, ni le processus du durcissement dans les mélanges de résols et d'amines n'ont fait jusqu'ici l'objet d'une étude systématique. On commence ici par étudier les produits de condensation entre les alcools-phénols et quelques amines aliphatiques et aromatiques. Le *m*-xylénol-alcool asymétrique (I) donne avec l'urée, par ébullition en milieu acide, avec un bon rendement, le composé (II) F. 192°,5. Avec la méthylcarbamide (I) donne de même un corps F. 149°,5. Le bis-(oxyméthyl)-2.6-*p*-crésol donne avec 2 mol. d'urée le composé (III) F. 210°,5. Avec 2 mol. d'oxy-1-oxyméthyl-4-diméthyl-2.6-benzène et 1 mol. d'urée, on a le corps (IV), F. 213°. L'éthylènediamine donne avec 2 mol. de *m*-xylénol-alcool asymétrique, par ébullition alcaline, le composé (V), F. 100°. La condensation de 1 mol. de (I) avec 5 mol. d'hydrate d'hydrazine conduit au composé (VI) huileux (*dérivé diacétylé* F. 162°). On a dans les mêmes conditions avec la phényl-hydrazine

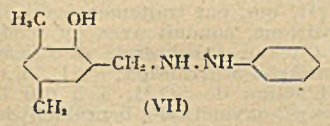


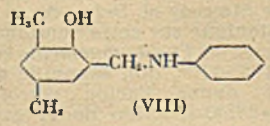






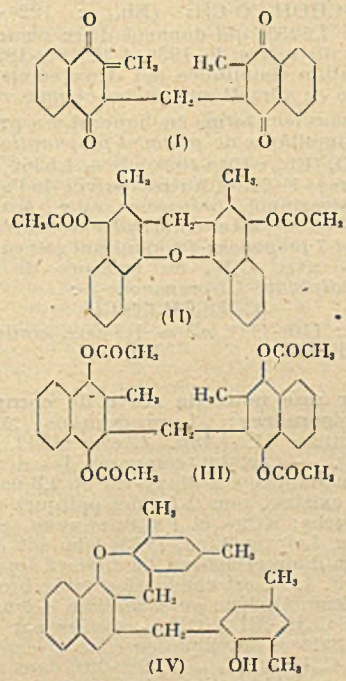






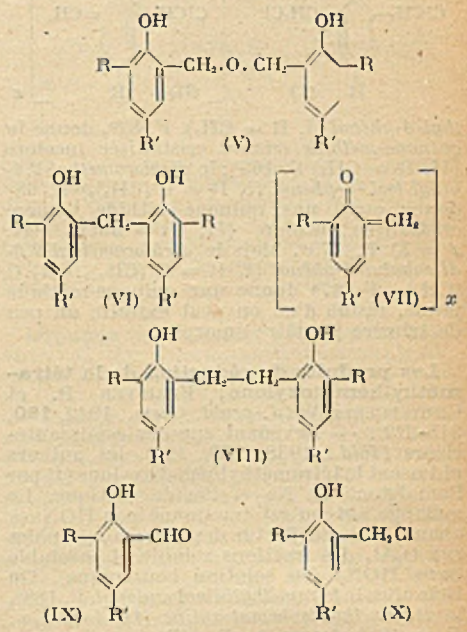
le corps (VII), F. 104°. La condensation de (I) avec l'aniline donne la substance (VIII), F. 85°, et avec la *p*-toluidine le composé analogue F. 99°.

Sur les condensations du dioxy-1.4-naphtalène avec la formaldéhyde et le xylénol-alcool; v. Euler H. et v. Kispeczy S. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 195-202). — La réaction du dioxy-1.4-naphtalène avec la formaldéhyde est trop brutale pour que l'on puisse isoler un naphtohydroquinone-alcool, mais l'introduction du reste CH_2OH dans le noyau naphtalénique est mise en évidence : 1° par la condensation du méthyl-2-dioxy-1.4-naphtalène avec la formaldéhyde; 2° par la condensation entre le dioxy-1.4-naphtalène et le xylénol-alcool. Effectuée en milieu alcalin, la condensation (1°) donne essentiellement une substance jaune de formule I, F. 247°-251°. En milieu acide, la condensation (1°) conduisant à un dérivé instable, on a cherché à acétyler ce dernier. On a obtenu ainsi le *composé dinaphtopyranique* II, F. 305°-308° et le *dérivé acétylé* III, F. 238°.



La condensation (2°) effectuée en milieu alcoolique en présence de ClH donne essentiellement le corps IV, F. 222°-224° (crist. de l'acide acétique) ou F. 200-204° (crist. de $CHCl_3$), *dérivé acétylé*, F. 230°-231°.

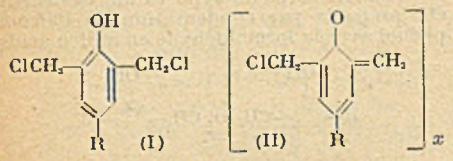
Études sur les résines de phénol-formaldéhyde. III. Sur les quinone-méthides comme produits intermédiaires dans le processus du durcissement; Hultzsch K. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **159**, 155-179). — On étudie le comportement au chauffage des 4 alcools-phénols suivants : *alcool oxy-2-méthyl-3-cyclohexyl-5-benzylique* (I), *alcool oxy-2-méthyl-3-butyl tert.-5-benzylique* (II), *alcool oxy-2-méthyl-5-cyclohexyl-3-benzylique* (III) et *alcool oxy-2-méthyl-5-butyl tert-3-benzylique* (IV). Les 2 premiers étaient déjà connus; III (F. 66°,5) a été préparé à partir du *p*-crésol et du cyclohexanol en passant par le *méthyl-4-cyclohexyl-2-phénol* (huile Eb : 160°-170°); IV a été obtenu à partir du *p*-crésol et du triméthylcarbinol en passant par le *méthyl-4-butyl tert-2-phénos* (Eb_{12} : 118°, F. 53°,5). On suit les réactions qui se produisent lorsqu'on chauffe progressivement ces alcools, on isole des produits formés aux différents stades. Les résultats confirment les observations antérieures sur la résinification de l'alcool oxy-2-diméthyl-3.5-benzylique. Avec chacun de ces alcools-phénols on obtient successivement ou simultanément : un dioxydibenzyléther du type (V), un dioxydiphénylméthane (VI), une *o*-quinone-méthide polymère (VII), un dioxydiphénylléthane (VIII), une oxybenzaldéhyde (IX), et des résines brun foncé non distillables. A 140°-170°, on a principalement (V) et (VI). Les corps du type VI ont également été préparés par condensation de l'alcool-phénol avec la formaldéhyde en milieu acide.



A 170°-200° on a une proportion de plus en plus forte de quinone-méthide polymère provenant de (V) avec dégagement de H.CHO. (VIII) se forme au-dessus de 200° à partir de l'alcool-phénol, de (V) ou de (VII). (IX) provient de (VII) par oxydo-réduction. Les *o*-quinone-méthides (VII) ont été identifiées par comparaison avec les produits synthétiques obtenus à partir des pseudochlorures (X) correspondants. Elles sont considérées comme les corps intermédiaires essentiels dans la formation des résines à poids moléculaire élevé. *Corps isolés à partir de I* (R = méthyl, R' = cyclohexyl) : V (F. 145°), VI (F. 106°-108°, diacétate F. 125°), VII (trimère résineux vert jaune, F > 120°), IX (semicarbazone F. 196°); *à partir de II* (R = méthyl, R' = butyl tert.) : V (F. 131°,5, diacétate F. 143°), VI (F. 140°, diacétate F. 70°-71°), VII (dimère résineux orangé, F. 57°), VIII (F. 72°, diacétate F. 113°,5), IX (semicarbazone F. incertain entre 168° et 181°); *à partir de III* (R = cyclohexyl, R' = méthyl) : V (F. 172°,5), VI (F. 134°, diacétate F. 158°), VII (trimère incolore cristallisé F. 175°, synthétisé en passant par le monomère F. 55°-56°), VIII (F. 137°, diacétate F. 137°), IX (F. 128°,5); *à partir de IV* (R = butyl tert., R' = méthyl) : V (F. 93°). Dans les différents cas, d'autres substances ont été isolées, dont l'étude est en cours.

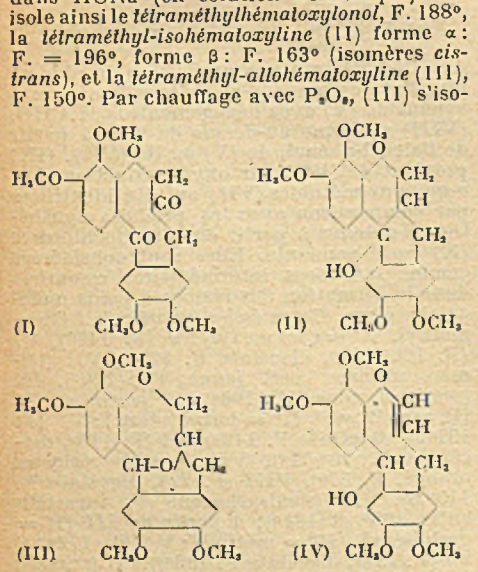
Études sur les résines de phénol-formaldéhyde. IV. L'influence des substituants sur la polymérisation des *o*-quinone-méthides; Hultzsch K. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **159**, 180-188). — Les travaux précédents ont montré que la polymérisation des quinone-méthides conduit, selon les cas, à des *dimères* (composés fortement colorés parce qu'encore quinoniques,

généralement résines jaunes, à des *trimères* (incolores, cristallisés), ou à des mélanges des deux formes. Le mode de polymérisation est influencé par les substituants présents sur le noyau : d'une façon générale, plus le noyau est chargé, plus la dimérisation est favorisée. On prépare ici les *o*-quinone-méthides dérivées de quelques phénoldialcools, en passant par les dichlorures de formule générale (I). Le *dichlorométhyl-2.6-mé-*



thyl-4-phénol (I, R = CH_3), F. 87°, donne la *quinone-méthide trimère* cristallisée incolore (II, R = CH_3) F. 163°; le *dichlorométhyl-2.6-butyl tert.-4-phénol* (I, R = C $(CH_3)_3$) F. 68° donne aussi une quinone-méthide trimère cristallisée incolore (II, R = butyl tert. $x = 3$) F. 175°. Mais le *dichlorométhyl-2.6-diisobutyl-4-phénol* (I, R = C $(CH_3)_3.CH_2.C(CH_3)_3$) F. 87° donne une quinone-méthide jaune, résine d'où on peut extraire un peu de trimère jaunâtre amorphe.

Les produits de réduction de la tétraméthylhématoxylone; PFEIFFER P. et CHRISTELEIT W. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 315-322). — Revenant sur des essais antérieurs (*Ibid.*, 1938, **150**, 199), les auteurs réduisent le tétraméthylhématoxylone (I) par l'amalgame de Na et l'acide acétique. Le mélange obtenu est fractionné par HONa à chaud, puis on effectue des chromatographies sur O_3Al_2 des fractions soluble et insoluble dans HONa (en solution benzénique). On isole ainsi le *tétraméthylhématoxylonol*, F. 188°, la *tétraméthyl-isohématoxyline* (II) forme α : F. = 196°, forme β : F. 163° (isomères *cis-trans*), et la *tétraméthyl-allohématoxyline* (III), F. 150°. Par chauffage avec P_2O_5, (III) s'iso-



mérise en un composé F. 166°, de formule (IV). En aucun cas on n'a trouvé de tétraméthylhématoxyline dans la réduction. Cette dernière serait facile à caractériser sous forme d'ester phénylcarbamique F. 203°,5-206°,5.

*** Sur la réaction des phénols avec l'acétylène;** EULER H. von), ADLER E., CEDWALL O. (*Ark. Kemi. Min. Geol.*, 1942, **15 A**, n° 19, 1-10). — C_2H_2 en présence de SO_4Hg et SO_4H_2, se fixe sur le diméthyl-2.4-phénol, exclusivement sur le noyau, en donnant un dérivé du diphényl-1.1-éthane, si on opère en solution alcoolique. En solution acétique, il réagit en outre sur OH phénolique en donnant un acétal cyclique de l'*o.o'* dihydroxy-diphényl-1-éthane.

*** Action de magnésiens sur des éthers-oxydes de phénols;** SCHINDLER G. (*Dipl. Et. sup. Sci. phys., Paris*, 1942, 3-15). — Préparation de l'allylbenzène par action du magnésien du bromobenzène sur un éther allylique du phénol. Préparation de l'estragol en partant du magnésien du *p*-bromoanisol. Mesure des vitesses de réaction et des rendements.

Acétylphénylcarbinol et benzoylméthylcarbinol. Leur formation simultanée à partir de la chloro-2 phényl-1 propanone-1 ou de la chloro-1 phényl-1 propanone-2. Leur identification; RICHARD G. (*C. R.*, 1942, **214**, 673-675). — Les cétones α-chlorées isomères, chloro-2 phényl-1 propanone-1 C_6H_5-CO-CHCl-CH_3 et chloro-1 phényl-1 propanone-2 :

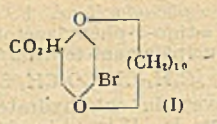
$$C_6H_5\text{-}CHCl\text{-}CO\text{-}CH_3$$

sont transformées par l'action de HONa hydroalcoolique, la première lentement, la deuxième rapidement, en un mélange des deux cétols isomères, *benzoylméthylcarbinol* C_6H_5-CO-CHOH-CH_3 et *acétylphénylcarbinol* C_6H_5-CHOH-CO-CH_3 (Eb_{12} : 122°-123°; n_D^{20} = 1,5235) qui donnent deux semicarbazones distinctes, F. 193° et F. 181°-182°. La formation simultanée des deux cétols s'explique en admettant que les cétones réagissent sous leur forme énolique; il y a production simultanée de *phényl-1 propanedione-1.2* $C_9H_8O_2$ (Eb_{12} : 101°-102°, n_D^{16} = 1,5362, *semicarbazone* F. 229°). Autres dérivés de l'acétylphénylcarbinol préparés : *ester benzoïque* F. 108°-109°; ester chlorhydrique ou *chloro-1 phényl-1 propanone-2* conduisant par condensation avec C_6H_6 en présence de $AlCl_3$ à la *diphényl-1.1-propanone-2* :

$$(C_6H_5)_2CH.CO.CH_3$$

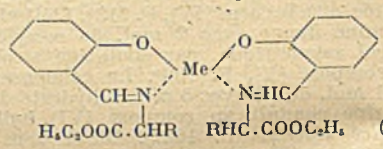
(Eb_{12} : 110°-111°, n_D^{16} = 1,53609, *semicarbazone* F. 166°).

Sur une nouvelle sorte de composés atropisomères; LUTTRINGHAUS A. et GRALHEER H. (*Ann. Chem.*, 1942, **550**, 67-98). — Certains composés, les décaméthylène-éthers des dioxy-1.5 et 2.6-naphtalènes existent sous 2 formes optiques droite et gauche; KUHN et FREUDENBERG (*Stéréochimie*, Leipzig-Wien, 1933) leur ont donné le nom d'*atropisomères*. Le *dithio-1.5-naphtalène*, F. 119°, est condensé avec le bromure de décaméthylène en *monoéther ω-bromo-n-décylé* $C_{10}H_6(SH)S.(CH_2)_{10}$, cyclisé par HOK dans l'alcool amylique en *éther décaméthylénique* $C_{10}H_6S_2(CH_2)_{10}$, F. 98°-99°, dans lequel il n'a pas été possible d'introduire un groupement permettant d'effectuer le dédoublement. Le monoéther ω-bromo-*n*-décylé du dioxy-1.5-naphtalène a été bromé dans l'un des noyaux en un dérivé monobromé $C_{20}H_{28}O_2Br_2$, F. 54°-55°, cyclisé en *éther décaméthylénique d'un dioxy-1.5-bromonaphtalène*; F. 56°, $Eb_{0,05}$: 161°-162°, dont le dérivé Mg n'a pu être obtenu. Il est possible d'obtenir des atropisomères dans la série de l'hydroquinone. Les *monoéthers ω-bromo-n-décylés de la toluhydroquinone*, F. 42° $Eb_{0,07}$: 176°, de la *diméthyl-2.5-hydroquinone*, F. 62°-63°, de la *bromo-2-méthyl-5-hydroquinone*, F. 64°-65°, de la *dibromo-2.5-hydroquinone*, F. 67°, ont été cyclisés en *éthers décaméthyléniques* de la *toluhydroquinone*, huile, $Eb_{0,05}$: 106°, la *diméthyl-2.5-hydroquinone*, F. 64°, $Eb_{0,05}$: 116°, de la *bromo-2-méthyl-5-hydroquinone*, F. 61°-62°, $Eb_{0,05}$: 136°-138°, et de la *dibromo-2.5-hydroquinone*, F. 96°, $Eb_{0,1}$: 167°-168°; ce dernier est transformé par C_6H_5Li en dérivé Li qui fixe CO_2 pour donner l'*éther décaméthylénique de l'acide bromo-4-gentisinique* (I) F. 114°,5, *ester méthylique*, $Eb_{0,1}$: 166°-167°; cet acide a été dédoublé, par l'intermédiaire de ses sels de strychnine et de cinchonine en ses isomères *gauche* (—)



F. 154°, $\alpha_{1,}$ = — 37°,2 dans l'acétone, *sel de strychnine*, F. 138°-140°, α_D^{17} = — 58°, et *droit* (+), F. 154°, α_D^{17} = + 37°,5, *sel de cinchonine*, F. 205°-209°, α_D^{17} = + 147°,6; on a, avec ces deux isomères, régénéré le racémique F. 115°,5; ce dernier forme avec chacun des isomères + et —, un eutectique F. 112°; (I) est scindé par BrH en dibromo-1.10-décane et acide bromo-4-gentisinique, F. 221° (déc.). On a aussi transformé l'éther diméthylique de la dibromo-2.5-hydroquinone en *acide bromo-4-diméthoxy-2.5-benzoïque*, F. 169°, *ester méthylique*, F. 96°, scindé par BrH en acide bromo-4-gentisinique. Le *monoéther ω-bromo-n-dodécylé de la dibromo-2.5-hydroquinone*, F. 71°, a été cyclisé en *éther dodécaméthylénique*, F. 89°, lequel a été transformé en *éther dodécaméthylénique de l'acide bromo-4-gentisinique*, F. 133°-134°, qui n'a pu être dédoublé, *sel de strychnine*, F. 175° (déc.).

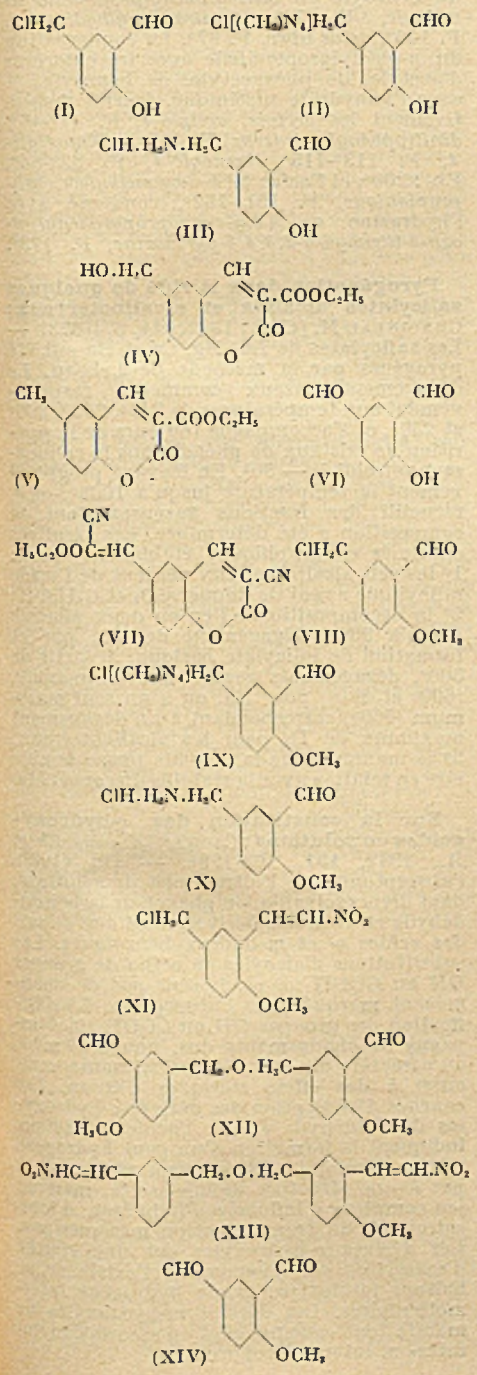
Sels complexes internes dérivés des esters des α-amino acides; PFEIFFER P., OFFERMANN W. et WERNER H. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **159**, 313-333). — On prépare un certain nombre de sels complexes du type (I) en faisant réagir les complexes de Cu ou de Ni de la salicylaldéhyde avec les chlorhydrates des aminoesters en présence d'acétate

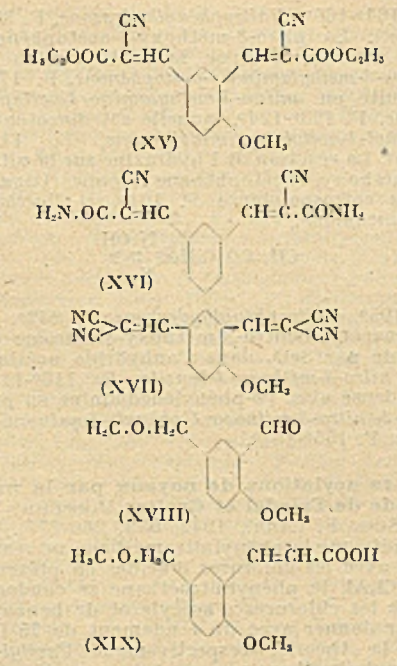


de sodium. Quelques essais ont été faits également avec les complexes de la β-oxy-α-naphtaldéhyde. Lorsqu'on prépare ces nouveaux produits à partir des formes optiquement actives de certains esters, on observe une racémisation imputable à une migration des H dans la base de Schiff des α-aminoesters. Dans certains cas, l'obtention des complexes de Ni est rendue difficile par une dégradation oxydante du reste aminoester. Les diamino acides (ex. la lysine) conduisent à des complexes analogues à ceux des monoaminoacides. Les esters obtenus se laissent convertir remarquablement bien sans catalyseur (ex. l'éthylester en méthylester, par simple ébullition avec le méthanol; cette transformation est réversible; on peut obtenir de même les propyl, butyl et isoamylesters). 13 sels complexes ont été préparés. A partir de la salicylaldéhyde cuivrique et du chlorhydrate du glycocolle-éthylester, on a le corps I (R = H, Me = Cu), aiguilles vert olive, F. 200° (déc.), etc...

Sur l'hydroxy-2-chlorométhyl-5-benzaldéhyde et le méthoxy-2-chlorométhyl-5-benzaldéhyde; REICHERT B. et HOSS W. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 157-171). — L'hydroxy-2-chloro-méthyl-5-benzaldéhyde (I), en solution chloroformique, donne avec l'hexaméthylènetétramine un composé d'addition (II) qui, par traitement avec l'alcool chlorhydrique, conduit avec un rendement de 80 0/0, au *chlorhydrate de l'hydroxy-2-aminométhyl-5-benzaldéhyde* (III), F. 193°-194°. L'action de SO_4H_2 à 5 0/0 fournit l'hydroxy-2-oxyméthyl-5-benzaldéhyde, déjà décrit par Stœrner et Behn. Si on fait agir l'ester malonique sur cette combinaison, on obtient l'*ester de l'acide coumarine carbonique* (IV), F. 109°-110°, qui, saponifié par HOK alcoolique donne l'acide correspondant, F. 223°,5-225°. L'action de H catalytique

sur le corps IV conduit à l'*ester méthyl-6-coumarine-carbonique-3* (V), F. 165°-166°. L'hydroxy-2-oxyméthyl-5-benzaldéhyde a été également oxydé au moyen de NO_3H à 65 0/0. On obtient un dialdéhyde (VI), F. 105,5-107°,5. L'action du cyanacétate d'éthyle sur ce dialdéhyde, en présence de pyridine, conduit à l'*ester éthylique de l'acide cyan-3-coumarine-(α-cyanacrylique)-6* (VII), F. 149°-150°. Le *méthoxy-2-chlorométhyl-5-benzaldéhyde* (VIII), F. 76°,5, a été préparé par action de CH_2O et ClH sur l'éther méthylique de l'aldéhyde salicylique; il fournit un produit d'addition (IX) avec l'hexaméthylènetétramine, transformé, comme ci-dessus, en *chlorhydrate du méthoxy-2-aminométhyl-5-benzaldéhyde* (X), F. 160° (déc.); base libre, F. 130° (déc.). La fonction aldéhyde du corps VIII se condense avec CH_3NO_2 pour donner le nitrostyrol (XI),

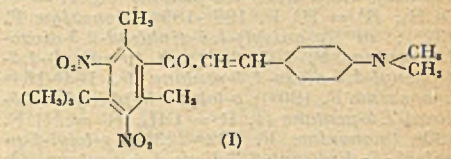




F. 110°. La saponification ménagée de VIII n'a pas conduit à l'alcool primaire; l'action de SO_4H_2 à 5 0/0 a donné l'*éther di-(formyl-3-méthoxy-4-benzylique)* (XII), F. 103°,5; celui-ci, par action de CH_3NO_2, fournit le dinitrostyrol (XIII), F. 139°,5-140°,5; son oxydation par NO_3H à 65 0/0 conduit à l'aldéhyde méthoxyisophtalique, F. 123°,5, dinitrophénylhydrazone, F. > 250°, déjà obtenue, d'autre façon, par Reichert. Le dialdéhyde XIV donne également avec le cyanacétate d'éthyle un produit de condensation (XV), F. 133°-134°, qui, saponifié par HOK alcoolique, fournit le diacide F. 251°-252°. La cyanacétamide réagissant sur le dialdéhyde XIV, en présence de pyridine, conduit au diamide (XVI), F. 250° (déc.). Le dialdéhyde réagit également avec le dinitrile malonique pour former la combinaison (XVII), F. 218°. Enfin, l'action de CH_3ONa sur le dialdéhyde a conduit au corps (XVIII) lequel, par action de l'acide malonique, en présence de pyridine, fournit un acide cinnamique substitué (XIX), F. 121°. L'oxydation du corps XVIII a donné de l'acide *p*-méthoxy-isophtalique, F. 260°.

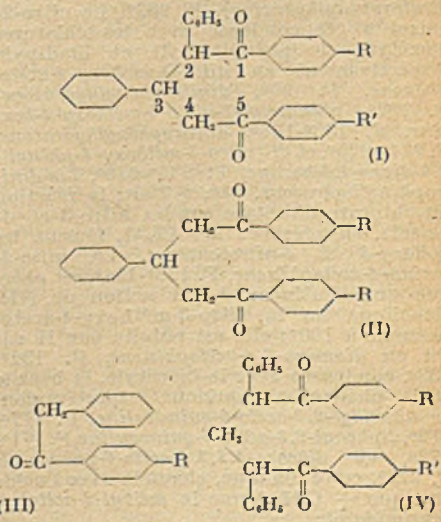
Sur la préparation de quelques cétones à partir des chlorures d'acides et des magnésiens; VAVON G. et DÉCOMBE J. (*C. R.*, 1942, **214**, 360-362). — L'action des magnésiens sur les chlorures d'acides peut servir à la préparation de certaines cétones ramifiées, où l'encombrement au voisinage de la fonction, en diminuant la réactivité de celle-ci, empêche la réaction de se poursuivre jusqu'à l'alcool tertiaire. Les auteurs ont ainsi opposé au chlorure d'isobutyryle les magnésiens de $ClCH_3$, $ClC_2H_7n.$, ClC_3H_7 iso, ClC_4H_9 pseudo, Br-C_6H_4-CH_3 ortho et constaté que le rendement en cétone croît avec l'encombrement de la fonction. La condensation s'effectue sur le magnésien préalablement traité à l'iode et en atmosphère de N_2 sec; la cétone est dosée par l'hydroxylamine ou isolée par rectification. La méthode a été étendue aux cétones suivantes: isopropyl-*o*-tolylcétone, E_{12}: 108°-109°, *o*-anisylpropylcétone, F. 97°-98°; β-naphtylisopropylcétone, Eb_{15}: 171°-175°, oxime F. 141°; 9-phénanthrylisopropylcétone, Eb_{12}: 210°-215°; *o-o'*-diméthylbenzophénone, Eb_{15}: 175°-180°, oxime F. 105°.

Sur les dérivés *p*-diméthylaminobenzylidéniques du dinitro-4.6-diméthyl-1.3-tertiaire-5-acétyl-2-benzène (cétone du musc) et du diméthyl-1.3-tertiaire-5-acétyl-2-benzène; MULLER A. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **159**, 139-145). — En solution alcaline la cétone du musc donne avec la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde un produit de condensation jaune rougeâtre intense. Cette réaction est utilisable pour la caractérisation et même pour le dosage de la cétone du musc. On isole le colorant formé (I), pail-



lettes jaunes rougeâtres intenses, inodores, F. 204°,5-205°,5, fluorescence verte. Le produit de condensation similaire non nitré se forme beaucoup plus lentement: cristaux hexagonaux jaunes verdâtres brillants, inodores, F. 126°,5, fluorescence vert brillant intense.

Groupes carbonyles paresseux; DILTHEY W. et SCHNEIDER-WINDMULLER W. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **159**, 273-291). — Dans les dicétones 1.5 la réactivité des groupes CO est inhibée par certaines substitutions. La *tétraphénylpentane-dione* (I, R et R' = H) est réductible en pinacone, peut être transformée en sel de tétraphénylpyrenium, mais ne donne qu'une monoxime, en C_5. Si R = CH_3, OCH_3, OH ou NH_2, on a encore une monoxime, mais plus de pinacone. Si R' = groupe positif, on n'a plus ni oxime, ni pinacone, ni sel de pyrenium. Avec R' = halogène, on observe seulement un ralentissement de l'oximation. Dans le cas de la *triphényl-1.3.5-pentanedione* (II) on ne constate pas d'inhibitions, ce qui met en lumière l'influence du groupe phényl en C_3 dans (I). Par comparaison, l'étude des *désoxybenzoïnes substituées* (III) est intéressante. Dans la *tétraphényl-1.2.4.5-pentanedione* (IV), les

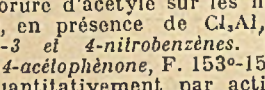


groupes CO sont complètement inhibés si R = OH, mais la réduction en pinacone redevient possible après acétylation. On propose une explication de ces inhibitions, basée sur l'induction mutuelle d'atome à atome.

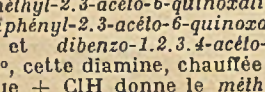
Corps préparés à l'occasion de cette étude: *triphényl-1.2.3-p-bromophényl-5-dioxo-1.5-pentane* F. 235°-237° (I, R = H, R' = Br) (*sel de fer-pyrenium* F. 235°, *monoxime* F. 237°); *triphényl-1.2.3-benzylidène-p-amino-*

phényl-5-dioxo-1.5-pentane (I, R = H, R' = N : CH.C_6H_4) F. 218°-219°; *aminodicétone* (I, R = H, R' = NH_2) F. 236°-237° (*dérivé benzoylé* F. 248°); *p-oxydésoxybenzoïne* (III, R = OH) F. 146°-147° (*dérivé acétylé* F. 85°-86°, donnant une *pinacone* F. 206°-207°), *di(p-oxyphényl)-1.5-diphényl-2.4-dioxo-1.5-pentane* (IV, R et R' = OH) F. 161°-163° (*dérivé diacétylé* F. 176°-177° dont la *pinacone* F. 204°-205°); *p-oxyphényl-1-triphényl-2.3.5-dioxo-1.5-pentane* (I, R = OH, R' = H) F. 203°-204° (*dérivé acétylé* F. 191°); *p-anisyl-1-triphényl-2.3.5-dioxo-1.5-pentane* (I, R = OCH_3, R' = H) F. 188°-189° (*monoxime* F. 232°); *di (p-anisyl)-1.5-diphényl-2.3-dioxo-1.5-pentane* F. 203°-204°; *di (p-anisyl)-1.3-diphényl-2.5-dioxo-1.5-pentane* F. 163°-164° (*monoxime* F. 190°); *p-tolyl-1-triphényl-2.3.5-dioxo-1.5-pentane* (I, R = CH_3, R' = H) F. 190° (*monoxime* F. 222°-223°); *p-tolyl-1-p-anisyl-5-diphényl-2.3-dioxo-1.5-pentane* (I, R = CH_3, R' = OCH_3) F. 193°-194°. *Pipéridino-benzylidène-p-oxydésoxybenzoïne* F. 155°-157°; *benzylidène-p-oxydésoxybenzoïne* F. 191°-192° (*dérivé acétylé* F. 122°-123°); *benzyl-p-oxydésoxybenzoïne* F. 196°-198°; *benzylidène-p-méthoxydésoxybenzoïne* F. 90°-91°; *benzyl-p-méthoxydésoxybenzoïne* F. 101°-102°; *anisal-p-oxydésoxy-benzoïne* F. 171°-172°; *di-(p-tolyl)-1.5-phényl-3-dioxo-1.5-pentane*, F. 115° (*dioxime* F. 186°); *di (p-tolyl)-2.3-phényl-5-cyclopentadiène* F. 100°-101°.

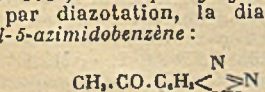
Les acylations de noyaux par la méthode Friedel-Crafts; Borsche W. et Barthenheier J. (*Ann.*, 1942, **553**, 250-259). — La condensation de la méthoxy-2-acétophénone avec le chlorure d'acétyle, par Cl_3Al dans CS_2 bouillant, fournit le *diacétyl-2.4-phénol*, F. 95°, *bis-dinitrophénylhydrazone*, déc. à 320°; la méthoxy-4-acétophénone, *dinitrophénylhydrazone*, F. 233°-234°, et l'aldéhyde méthoxy-2-benzoïque ne se condensent pas avec le chlorure d'acétyle. Le méthoxy-2-benzoate de méthyle et le méthoxy-2-benzonitrile donnent respectivement avec le chlorure d'acétyle, l'*acétyl-5-oxy-2-benzoate de méthyle*, F. 62°, donnant avec Cl_3Fe une coloration rouge foncé très intense, *dinitrophénylhydrazone*, F. 237°-238°, et l'*acétyl-5-méthoxy-2-benzonitrile*, F. 155°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 283°. Le nitro-2-anisol a été condensé avec les chlorures d'acétyle, de phénylacétyle et d'adipyle respectivement en *nitro-3-méthoxy-4-acétophénone*, F. 99°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 262°, *phénacétyl-1-nitro-3-méthoxy-4-benzène*, F. 135°-136°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 224°-225°, et *di-(nitro-3-méthoxy-4-phényl)-1.6-dioxo-1.6-hexane*, F. 245°-246°, *bis-dinitrophénylhydrazone*, déc. à 300°; la réaction du chlorure d'acétyle sur les nitro-3 et 4-anisols, en présence de Cl_3Al, fournit les *acétoxy-3 et 4-nitrobenzènes*. La *nitro-3-amino-4-acétophénone*, F. 153°-154°, est obtenue quantitativement par action de NH_3 alcoolique sur la nitro-3-méthoxy-4-acétophénone à 100°; elle est réduite par H sur Pd en *diamino-3.4-acétophénone*, F. 132°-133°, condensée avec le biacétyle, le benzile et la phénanthrènequinone respectivement en *diméthyl-2.3-acéto-6-quinoxaline*, F. 117°-119°, *diphényl-2.3-acéto-6-quinoxaline*, F. 171°-172°, et *dibenzo-1.2.3.4-acéto-6-phénazine*, F. 278°, cette diamine, chauffée avec l'acide acétique + ClH donne le *méthyl-2-acétyl-5-benzimidazol*:



F. 190°-191°, *dinitrophénylhydrazone*, déc. à 336°, par diazotation, la diamine donne l'*acétyl-5-azimidobenzène*:



F. 164°-165°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 305° (déc.). La nitro-3-méthoxy-4-acétophénone est transformée par la méthylamine en *nitro-3-méthylamino-4-acétophénone*, F. 170°, réduite en *amino-3-méthylamino-4-acétophénone*, F. 123°-124°, laquelle est diazotée en *méthyl-1-acétyl-5-azimidobenzène*, F. 144°-145°. La réaction de l'hydrazine sur la nitro-3-méthoxy-4-acétophénone donne l'*hydrazone* correspondante F. 101°, et l'*acéto-6-benzazimidol*:



F. 195°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 242°. Le phénacétyl-1-nitro-3-méthoxy-4-benzène est oxydé par SeO_2 dans l'anhydride acétique en *nitro-3-méthoxy-4-benzile*, F. 116°-118°, condensé avec l'*o*-phénylènediamine en *phényl-2-(nitro-3-méthoxy-4-phényl)-3-quinoxaline*, F. 155°-157°.

Les acylations de noyaux par la méthode de Friedel et Crafts; Borsche W. et Sinn F. (*Ann.*, 1942, **553**, 260-277). — Tandis que le phénylnitrométhane ne réagit pas avec les chlorures d'acides en présence de Cl_3Al, le phénylnitroéthane se condense avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle pour donner avec un rendement de 75 0/0 de la théorie, respectivement l'*acétyl-4-phénylnitroéthane*:

CH_3-CO-C_6H_4-CH_2-CH_2-NO_2

F. 29°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 209°-210°; et le *benzoyl-4-phénylnitroéthane*, résine, $Eb_{0,4}$: 180°-240°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 133°-137°. Le phényl-1-nitro-3-propane a été condensé avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle et avec l'anhydride succinique, respectivement, en *acétyl-4-phényl nitropropane*, F. 31°-33°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 196°, transformé par HONa dans l'*aldoxime de l'aldéhyde acétyl-4-hydrocinnamique*, *dioxime*, F. 138°-139°, *benzoyl-4-nitropropane*, F. 33°-35°, $Eb_{0,4}$: 222°-226°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 117°, et *acide ω-nitropropylbenzoylpropionique*, F. 115°,5, donnant avec l'hydrazine la (4-*ω-nitrophényl*)-*6 oxo-3-tétrahydro-2.3.4.5-pyridazine*, $C_{13}H_{15}O_3N_3$, F. 139°-140°. La réaction du chlorure de benzoyle sur l'aldéhyde hydrocinnamique ne donne que des résines; avec l'oxime on obtient le *nitrile benzoyl-4-hydrocinnamique* F. 83°-84°, *dinitrophénylhydrazone*, suintant à 164°, F. 185°. La condensation de la désoxybenzoïne avec le chlorure d'acétyle, par Cl_3Al, fournit le *phényl-1-(acétyl-4-phényl)-2-oxo-1-éthane*:

CH_3-CO-C_6H_4-CH_2-CO-C_6H_5

F. 159°-160°, *dioxime*, F. 180°-182°, *bis-dinitrophénylhydrazone*, F. 230°; il se forme aussi l'isomère *acétylé-3*, F. 73°-74°, *dioxime*, F. 135°; avec le chlorure de phénylacétyle on obtient la *phénacétyldésoxybenzoïne*, F. 175°; le chlorure de benzoyle ne se condense pas avec la désoxybenzoïne. Le diphényl-1.3-oxo-1-propane est condensé avec l'anhydride acétique, par Cl_3Al, en un *dérivé acétylé-1.4* (?), F. 72°-73°, *bis-dinitrophénylhydrazone*, F. 195°, *dérivé benzylidénique* (sur le CH_2 de l'acétyle) F. 98°; avec le chlorure de benzoyle on obtient le *phényl-1-(benzoyl-3-phényl)-1-oxo-1-propane*, F. 92°-93°. Le *diphényl-1.4-oxo-1-butane*, F. 57°, obtenu par action de C_6H_5MgBr sur le γ-phénylbutyronitrile, *dinitrophénylhydrazone*, F. 145°, est condensé avec le chlorure de benzoyle en un *dérivé benzoylé-4*, F. 79°. Le diphényl-1.5-oxo-1-pentane a été condensé avec les chlorures d'acétyle et de benzoyle respectivement en *dérivés*, *acétylé-5* F. 65°, *dérivé cinnamylidéniqae* de ce dernier, F. 90°, et *benzoylé-5*, F. 58°. Le phénylacétate d'éthyle est condensé avec le chlorure d'acétyle en un *dérivé acétylé-4*, F. 62°-63°, $Eb_{1,4}$: 183°. Le phénylpropionate d'éthyle a été condensé avec les chlorures d'acétyle et de phénacétyle, et avec l'anhydride succinique respectivement en: *acétyl-4(?)-propionate d'éthyle*, F. 109°-113°, *dinitrophénylhydrazone* F. 146°-147°, *acide acétylpropionique*, F. 119°, *oxime*, F. 151°-152°, *ester méthylique*, huile, *dinitrophénylhydrazone*, F. 163°-164°, *phénacétylphénylpropionate d'éthyle*, F. trouble à 94°, F. 104°, *acide* libre, F. 135°-136°, il se forme aussi le *dérivé phénacétylé du phénacétylpropionate d'éthyle*:

C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_4-CH_2-CO-
C_6H_4-CH_2-CH_2-$CO_2C_2H_5$

F. 143°-145°, et l'*acide β-(ω-carboxéthyléthylbenzoyl)-propionique*:

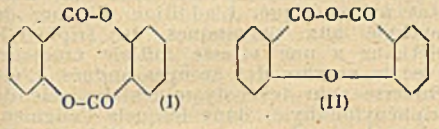
$C_6H_5CO_2$-CH_2-CH_2-C_6H_4-CO-CH_2-CH_2-CO_2H

F. 113°-114°, *acide oxodicarbonique* correspondant F. 193°-195°; le phénylpropionate de méthyle a été condensé avec le chlorure de benzoyle en *benzoylphénylpropionate de méthyle*, F. 74°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 136°, *acide* libre, F. 97°. La condensation du β-phénylpropionitrile avec les chlorures d'acétyle, de phénacétyle, de benzoyle, et avec l'anhydride succinique, fournit respectivement les *dérivés*, *acétylé-4*, F. 44°-46°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 215°, *phénacétylé-4*, F. 113°-115°, *benzoylé-4*, F. 83°-84°, Eb_1 : 200°, et l'*acide β-(4-ω-cyanéthylbenzoyl)-propionique*, F. 151°-152°, condensé avec l'hydrazine en (*4.ω-cyanopropylphényl*)-*6-oxo-3-tétrahydro-2.3.4.5-pyridazine*, F. 173°.

Pyrogénation dans le vide de quelques salicylates alcalins et alcalinoterreux; Chaigneau M. (*C. R.*, 1942, **214**, 671-673). — Les salicylates de Na, Mg, Ca et Ba ont été pyrogénés par la méthode de Lebeau. Le dégagement gazeux commence respectivement aux températures de 245°, 205°, 220° et 230°, et s'accompagne toujours de l'apparition de cristaux de phénol dans le condenseur refroidi à — 80°. En élevant progressivement la température jusqu'à 1000°, on a recueilli des fractions gazeuses dont la composition a été déterminée. Les résultats exprimés en graphiques établissent que : 1° les sels alcalinoterreux perdent de l'acide salicylique avant de donner CO_2 et C_6H_5OH; 2° la décomposition a lieu en deux phases : jusqu'à 300°, dégagement de CO_2 pur et formation de salicylate basique; à partir de 500°, dégagements gazeux à deux maxima (600° et 800°) pour Na, ou à un seul maximum (700°) correspondant à un dégagement maximum de H_2 pour les alcalinoterreux; 3° le maximum de la seconde phase semble être en relation avec la stabilité du carbonate.

Sur la constitution des α-hydroxyacides en solutions; Csokan (*Z. phys. Chem A.*, 1942, **191**, 164-179). — On étudie l'absorption dans l'ultra-violet de solutions, dans divers solvants, du phénol, de la benzaldéhyde et de divers dérivés, ainsi que de sels des acides *o*- et *m*-hydroxybenzoïques. Les substitutions d'alcoyles en ortho de groupes OH ou COOH ne produisent pas de changement marqué dans l'absorption. L'estérification des groupes OH ou COOH s'accompagne de changements dus, non seulement au caractère dipolaire des substituants, mais aussi à des effets stériques d'écran. Les courbes d'absorption des dérivés *o*-hydroxylés de l'aldéhyde ou de l'acide benzoïque indiquent la formation d'un pont hydrogène intramoléculaire qui ne correspond cependant pas à une structure définie isolée, mais au jeu complexe d'influence d'induction, d'ionisation et de transformation mésomérique. Les dérivés *p*-hydroxylés ont une courbe d'extinction correspondant à l'existence de liaisons faibles par ponts hydrogène intermoléculaires. Les dérivés *m*-hydroxylés ne manifestent aucun effet d'association ni intra- ni intermoléculaire.

Le problème de l'isomérie des disalicydes. I. Sur l'anhydride disalicylique et sa transformation en α et β-disalicyde; ANSCHUTZ L. et NEHER R. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **159**, 264-272). — L'α-disalicyde, F. 213°, et le β-disalicyde F. 199°-200° sont isomères et prennent naissance ensemble dans diverses réactions. L'α-disalicyde est le véritable ester double de l'acide salicylique (lactide, formule I). Le β-disalicyde n'a pas les propriétés de l'α (action de l'eau, du méthanol, de NH_3, des arylamines). On a proposé pour le β plusieurs formules peu vraisemblables. On montre ici qu'il ne s'identifie pas, comme on aurait pu le supposer, avec l'*anhydride disalicylique* (II) F. 248°-250°.

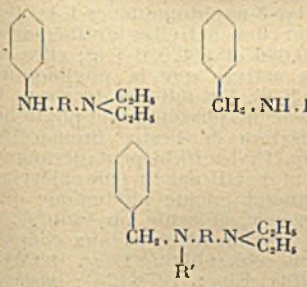


Cet anhydride, jusqu'alors inconnu, peut s'obtenir par anhydrisation de l'acide disalicylique avec l'anhydride acétique, ou par action du chlorure de thionyle sur une solution d'acide disalicylique dans la pyridine. Il se transforme d'ailleurs, par chauffage à 200°-230° sous 14 mm. en un mélange des 2 salicydes. Les spectres Raman semblent indiquer que les 2 salicydes ont la même structure, rendant plausible une isomérie *cis-trans*, cependant difficile à admettre pour d'autres raisons. — **II. Vérification des données sur la composition et le poids moléculaire du β-disalicyde;** ANSCHUTZ L. et MAYER A. (*Ibid.*, 343-344). — On confirme la formule brute $C_{14}H_8O_4$ identique à celle de l'α-disalicyde. Le problème reste entier.

Sur l'action du formaldéhyde sur l'acide sulfanilique; FIERZ-DAVID H. E. et BLANGEY L. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 213-218). — On sait que le tétraméthyldiamino-diphénylméthane se prépare en chauffant 1 molécule CH_2O avec 2 molécules de diméthylaniline en présence de 1 0/0 environ d'acide sulfanilique. Pour éclaircir le rôle de ce dernier, l'auteur a étudié sa réaction avec CH_2O. Il se forme divers produits parmi lesquels on a pu isoler l'acide diméthyl-sulfanilique à l'état de sel de Na. Par ailleurs, la réaction de l'acide sulfanilique et de la diméthylaniline (molécule à molécule) en présence de CH_2O donne l'acide *p*-diméthylamino-benzylsulfanilique, lequel chauffé avec de la diméthylaniline fournit le tétraméthyldiamino-diphénylméthane.

(Allemand.)

Dérivés diéthylaminoalcoylaminés de la série carbocyclique; WOJAHN H. et EDELMAIER K. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 213-226). — Les corps correspondant aux schémas suivants ont été préparés :



R représente une chaîne aliphatique, ramifiée ou non; R', un groupement CH_3 ou C_2H_5; le noyau possède, en *o*, *m* ou *p*, un substituant : OH, OCH_3 ou OC_2H_5. *Corps obtenus : m-Hydroxy-N-(diéthylamino-2-méthyl-1-éthyl-)aminobenzène*, Eb_{14} : 185°-190°; *dichlorhydrate*, F. 193°-194°. — *m-Hydroxy-N-(diéthylamino-3-propyl-)aminobenzène*, Eb_{14} : 185°; *dipicrolonate*, F. 214°-215°. — *m-Hydroxy-N-(diéthylamino-3-diméthyl-2.2-propyl-)aminobenzène*, Eb_{14} : 180°-185°; *dipicrolonate*, F. 234° (déc.). — *m-Hydroxy-N-(diéthylamino-4-méthyl-1-butyl-)aminobenzène*, Eb_{14} : 175°-180°; *dipicrolonate*, F. 226°. — *o-Hydroxy-N-(diéthylamino-2-éthyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 181°; *dipicrate*, F. 196°-197° (déc.); *dipicrolonate*, F. 211°-212°. — *m-Hydroxy-N-(diéthylamino-2-éthyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 184°-186°; *dipicrolonate*, F. 197°-199°. — *p-Hydroxy-N-(diéthylamino-2-éthyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 180°-182°; *dipicrolonate*, F. 209°. — *o-Hydroxy-N-(diéthylamino-3-propyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 184°-187°; *dipicrolonate*, F. 203° (déc.). — *m-Hydroxy-N-(diéthylamino-3-propyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 200°-203°; *dipicrolonate*, F. 213°-215°. — *o-Méthoxy-N-(diéthylamino-2-éthyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 180°-185°; *dipicrate*, F. 147°. — *o-Ethoxy-N-(diéthylamino-2-éthyl-)benzylamine*, Eb_{14} : 205°-207°; *dipicrate*, F. 154°. — *m-Méthoxy-N-(diéthylamino-2-éthyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 204°-206°; *dipicrolonate*, F. 205°-207°. — *p-Méthoxy-N-(diéthylamino-2-éthyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 203°-205°; *dipicrate*, F. 140°-141°. — *o-Méthoxy-N-(diéthylamino-3-propyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 177°; *dipicrolonate*, F. 212°-214°. — *o-Ethoxy-N-(diéthylamino-3-propyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 203°-206°; *dipicrolonate*, F. 200°. — *m-méthoxy-N-(diéthylamino-3-propyl-)benzylamine*, Eb_{12} : 191°; *dipicrolonate*, F. 210°-211°. — *p-méthoxy-N-(diéthylamino-3-propyl-)benzylamine*, Eb_{14} : 170°; *dipicrolonate*, F. 206°. — *o-Méthoxy-N-(diéthylamino-3-propyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 186°; *dipicrolonate*, F. 208°-210°. — *o-Ethoxy-N-(diéthylamino-3-diméthyl-2.2-propyl-)-benzylamine*, Eb_{14} : 203°-204°; *dipicrolonate*, F. 202°. — *m-Méthoxy-N-(diéthylamino-3-diméthyl-2.2-propyl-)-benzylamine*, Eb_{12} : 186°; *dipicrolonate*, F. 204°. — *p-Méthoxy-N-(diéthylamino-3-diméthyl-propyl-)benzylamine*, Eb_{14} : 205°; *dipicrolonate*, F. 217°. — *o-Méthoxy-N-(diéthylamino-4-méthyl-1-butyl-)benzylamine*, Eb_{14} : 190°-194°; *dipicrolonate*, F. 168°. — *m-Méthoxy-N-(diéthylamino-4-méthyl-1-butyl)benzylamine*, Eb_{14} : 207°-213°; *dipicrolonate*, F. 149°. — *p-Méthoxy-N-(diéthylamino-4-méthyl-1-butyl-)benzylamine*, Eb_{14} : 203°-208°; *dipicrolonate*, F. 204°. — *N-méthyl-o-méthoxybenzylamine*, Eb : 226°; *formiate*, Eb_{14} : 180°-185°; *picrolonate*, F. 176°. — *N-méthyl-p-méthoxybenzylamine*, Eb : 238°; *formiate*, Eb : 317°. — *N-éthyl-o-méthoxybenzylamine*, Eb : 238°; *formiate*, Eb_{14} : 185°-190°; *picrolonate*, F. 186°-188°. — *N-éthyl-m-méthoxybenzylamine*, Eb : 245°; *formiate*, Eb_{14} : 185°-190°; *picrolonate*, F. 190°. — *N-éthyl-p-méthoxybenzylamine*, Eb : 244°; *formiate*, Eb_{14} : 187°-190°; *picrolonate*, F. 210°. — *N-méthyl-N-(diéthylamino-2-éthyl-)o-méthoxybenzylamine*, Eb_{14} : 170°-175°; *dipicrolonate*, F. 166°. — *N-éthyl-N-(diéthylamino-2-éthyl-)o-méthoxybenzylamine*, Eb_{14} : 185°-190°; *dipicrolonate*, F. 187°. — *N-éthyl-N-(diéthylamino-2-éthyl-)m-méthoxybenzylamine*, Eb_{14} : 180°-185°; *dipicrolonate*, F. 200°. — *N-méthyl-N-(diéthylamino-2-éthyl-)p-méthoxybenzylamine*, Eb_{14} : 172°-177°; *dipicrolonate*, F. 195°. — *N-éthyl-N-(diéthylamino-2-éthyl-)p-méthoxybenzylamine*, Eb_{14} : 175°-180°; *dipicrolonate*, F. 195°. — *N-Méthyl-N-(diéthylamino-3-propyl-)o-méthoxybenzylamine*, Eb_{14} : 175°-180°; *dipicrolonate*, F. 177°. — *N-éthyl-N-(diéthylamino-3-propyl-)o-méthoxybenzylamine*, Eb_{14} : 187°-190°; *dipicrolonate*, F. 138°. — *N-Ethyl-N-(diéthylamino-3-propyl-)m-méthoxybenzylamine*, Eb_{14} : 195°-200°; *dipicrolonate*, F. 170°. — *N-méthyl-N-(diéthylamino-3-propyl-)p-méthoxybenzylamine*, Eb_{14} : 185°-190°; *dipicrolonate*, F. 210°. — *N-éthyl-N-(diéthylamino-3-propyl-)p-méthoxybenzylamine*, Eb_{14} : 195°-200°; *dipicrolonate*, F. 190°.

Sur la préparation de quelques esters basiques d'acides acétiques substitués; MIESCHER K. et HOFFMANN K. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 458-465). — Deux méthodes sont employées : *a*) Chlorure de l'acide sur l'amino-alcool; *b*) acide sur l'halogéno-éthylamine en présence de CO_3K_2 sec dans l'acétone ou l'ester acétique anhydre, *diphénylacétate de diéthylamino-éthanol* (trasentine) (I) par *a*) ou *b*) $Eb_{0,01}$: 140°-145°; *chlorhydrate* F. 114°; *picrate* F. 144°-144°,5; *iodhydrate* F. 118°-119°. *Hexahydro-diphénylacétate de diéthyl-amino-éthanol* (trasentine II) par *a*) ou hydrogénation (Pt O_2) de (I) $Eb_{0,01}$: 137°, *chlorhydrate* F. 146°-147°; *bromoéthylate* F. 149°-151°; *bromobenzylate* F. 141°-142°. *Hexahydro-diphényl-acétate de pipéridino-éthanol* par *a*) $Eb_{0,18}$: 180°-182°; *chlorhydrate* F. 166°-167°. *Hexahydrodiphénylacétate de tropine*- $Eb_{0,18}$: 186°; *chlorhydrate* F. 231°-233°. *Tétrahydro-1.2.3.4-diphénylacétate de diéthylamine-éthanol* par *a*); *chlorhydrate* F. 153°-154°. *Dodécahydro-diphénylacétate de diéthylaminoéthanol* par hydrogénation de (I) et par *a*) $Eb_{0,18}$: 163°; *chlorhydrate* F. 167°-169°. *L'acide hexahydrodiphénylacétique* a été préparé par hydrogénation du diphénylacétate d'éthyle et saponification et par hydrogénation du benzilate de méthyle, F. 150°-151°; *ester éthylique* Eb_{12} : 167°.

(Allemand.)

Système binaires comprenant un nitrile et un halogénure de titane, d'étain ou d'antimoine; PUSCHIN N. A., RISTIÉ M., PARCHOMENKO I. et UBOVIC J. (*Ann.*, 1942, **553**, 278-285). — Cl_4Ti forme avec le propionitrile, le benzonitrile et le *p*-tolunitrile, les composés $Cl_4Ti.C_2H_5CN$, F. 100°; $Cl_4Ti.2C_6H_5CN$, F. 180° et :

$$Cl_4Ti.2\ CH_3\text{-}C_6H_4CN$$

F. 153°. Cl_4Sn forme avec le propionitrile, le benzonitrile, les *o*- et *m*-tolunitriles, des composés F. 76°,5, 109°, 73° et 97°, contenant 2 mol. de nitrile pour une de Cl_4Sn. Ces résultats diffèrent en partie de ceux obtenus par ULICH, HERTEL et NESPITAL (*Zeit. physik. Ch.*, 1932, **16**, 21). Br_4Sn forme avec l'*o*-tolunitrile un composé équimoléculaire F. 53°, lequel forme avec Br_4Sn un eutectique contenant 10 0/0 de Br_4Sn. Cl_4Sb forme avec le *p*-tolunitrile un composé équimoléculaire F. 32°, lequel forme des eutectiques avec chacun des constituants, pour environ 40 et 75 0/0 de Cl_4Sb. I_4Sb ne forme pas de combinaison avec le benzonitrile. On a déterminé les diagrammes thermiques de ces divers systèmes binaires.

Le système binaire, tétrachlorure de titane - *m* - dinitrobenzène; HERTEL E. (*Ann.*, 1942, **553**, 286-288). — L'auteur critique le travail de PUSCHIN, NIKOLIÉ, RADOJCIN et VOROPONOVA (*Ann.*, 1942, **551**, 259) sur le même sujet. Il rappelle qu'il a caractérisé 3 composés moléculaires de Cl_4Ti avec le *m*-dinitrobenzène, 2:1, F. 65°; 3:2; et 4:1, F. 115°.

Sur la condensation de l'acide phénylglyoxylique avec le cyanure de benzyle; CORDIER P. et MOREAU J. (*C. R.*, 1942, **214**, 621-623). — L'acide phénylglyoxylique, préparé par oxydation de l'acide mandélique par MnO_4K, a été condensé avec :

$$C_6H_5.CH_2.C = N$$

en vue d'étudier l'influence sur la réaction du groupement phénylé immédiatement voisin du carbonyle de l'acide. En milieu hydroalcoolique et en présence de HONa, HOK ou CO_3K_2, on n'a obtenu que de très faibles quantités d'un nitrile acide alcool (I), qui donne par action de ClH à chaud l'anhydride diphénylmaléique. Mais en effectuant la condensation sans solvant en présence d'un excès de pipéridine, on voit apparaître au bout de quelques heures dans le mélange

homogène un précipité volumineux qui est le sel de pipéridine de l'acide (I). Ce mononitrile diphényloxysuccinique (I) préparé ains-

$$\begin{array}{l} C_6H_5\text{-}C(OH)\text{-}COOH \\ \quad\quad | \\ C_6H_5\text{-}CH\text{-}CN \quad (I) \end{array}$$

avec un rendement de 40 0/0, isolé, est amorphe ou cristallisé en aiguilles fines F. 210°; il donne par action de ClH à 100° en milieu acétique de beaux cristaux jaunâtres d'anhydride diphénylmaléique, F. 156°.

Sur les dérivés de l'aryl-1-méthoxy-1-phényl-2-aminoéthane; Reichert B. et Kuhn W. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 189-196). — Réduction des formes stéréomères pures ou mélangées des produits d'addition de CH_3OH avec les arylnitro-7-stilbènes (I), par action de la poudre de Zn

$$\begin{array}{l} \quad NO_2 \\ \quad | \\ Ar.CH.CH.C_6H_5 \\ \quad | \\ \quad OCH_3 \quad (I) \end{array}$$

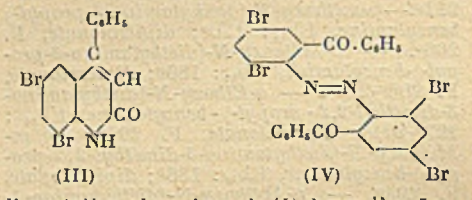
$Ar = CH_3O.C_6H_4$-
$(CH_3O)_2=C_6H_3$-
$(CH_3O)_3\equiv C_6H_2$-
$(CH_2O_2)=C_6H_3$-

cuivrée et HCO_2H sur leurs solutions dans CH_3OH à l'ébullition. *Corps obtenus*: (*méthoxy-4'-phényl-)-1-méthoxy-1-phényl-2-amino-2-éthane* : *forme* α, crist., F. 91°-92°; chlorhydrate, F. 232° (déc.); dérivé acétylé, F. 182°-183°; *forme* β, huile; chlorhydrate F. 219°-220°. — (*Triméthoxy-3'.4'.5'-phényl-)-1-méthoxy-1-phényl-2-amino-2-éthane*: *forme* α-crist., F. 145°-146°; chlorhydrate, F. 203°-204°; *forme* β, huile; chlorhydrate, F. 258°-259° (déc.). — (*Méthylènedioxy-4'.5'-phényl-)-1-méthoxy-1-phényl-2-amino-2-éthane*, mélange huileux, chlorhydrate, α ou β?, F. 241° (déc.). — (*Diméthoxy-4'.5'-phényl-)-1-méthoxy-1-phényl-2-amino-2-éthane*, mélange huileux, chlorhydrate, F. 218°-219°. L'hydrogénation catalytique de la forme α du (méthoxy-4'-phényl-)-1-méthoxy-1-phényl-2-nitro-2-éthane dissous dans:

$$C_2H_5OH + C_2O_4H_2$$

en présence de O_2Pt à 50°, a donné, outre l'aminoéther précédent, le (*méthoxy-4'-cyclohexyl-)-1-méthoxy-1-phényl-2-amino-2-éthane*, F. 92°-93°.

Sur le déplacement d'atomes au cours de la bromuration de l'o-nitro-diphénylméthane; Ruggli P. et Hegedüs B. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 703-716). — L'*o*-nitrobenzophénone ne réagit pas avec Cl_5P; la bromuration de l'*o*-nitro-diphénylméthane ne se fait pas dans Cl_4C bouillant; dans $C_2H_4Cl_2$ (146°) on obtient 85 0/0 de *amino-2-dibromo-3.5-benzophénone* F. 98° (I); à 140°-145° sans solvant il se fait en même temps de la tribromo-2.4.6-aniline; la constitution de (I) est prouvée par l'obtention d'ac. benzoïque et de dibromo-2.4-aniline par fusion avec HOK et sa préparation par bromuration d'*o*-amino-benzophénone. La déhalogénation par $CaCO_3$ palladié donne 92 0/0 d'*o*-aminobenzophénone. La réduction par l'amalgame de Na donne l'*amino-2-bromo-5-benzhydrol* (élimination de 1 Br) F. 113°, par Na et l'alcool, l'*amino-2-dibromo-3.5-benzhydrol* F. 152°, par Zn et l'ac. acétique l'*acétamino-2-dibromo-3.5-diphénylméthane* F. 194°. $IMgC_6H_5$ donne l'*éthyl-phényl-(amino-2-dibromo-3.5-phényl)-carbinol* F. 109°. $IMgC_6H_5$ donne le *diphényl-* (...)... F. 116°. L'acétylation par $(CH_3CO)_2O$ ne se fait qu'en présence d'un peu de H_2SO_4; elle donne un *monoacétyl-* (II) F. 156° et un *diacétyl-* F. 134° à côté d'un isomère du monoacétyl, l'*isoacétyl* F. déc. 230°. L'ébullition dans HOK diluée déshydrate et cyclise (II) en *phényl-4-dibromo-6.8-carbostyril* (III) F. 210°-211°;



l'oxydation chromique de (I) donne l'azoïque (IV) rouge-orangé (*dibenzoyl-2.2'-tétrabromo-4.4'.6.6'-azobenzène*) F. 242°; l'*o*-amino-benzophénone donne le *dibenzoyl-2.2'-azobenzène*, orangé, F. 199°-200°.

(Allemand.)

Vérifications expérimentales des hypothèses théoriques sur la constitution des colorants du triphénylméthane. (Analyse complète des spectres d'absorption. VIII); Hertel E. et Leszczynski C. (*Z. phys. Chem. B.*, 1942, **53**, 20-36). — Les spectres d'absorption du violet cristallisé, du vert malachite et de son dérivé méthoxylé ne permettent pas de décider si l'absorption est due à des chromophores à noyaux benzéniques (éventuellement à structure benzoïde ou quinoïde) ou à des cathions colorés à l'état mésomérique. Par contre, les spectres des chlorures de *p*-diéthylamino-*p'*-amino-*p''*-méthoxy-triphénylméthyle et de *p*-diéthylamino-*p'*-aminotriphénylméthyle sont en accord, non avec l'hypothèse des chromophores formés de noyaux benzéniques, mais avec celle d'un état mésomérique. L'addition d'iodure de méthyle aux polyamines du triphénylméthane a une vitesse initiale croissant avec le nombre des groupes aminés. C'est l'inverse pour les polyamines des sels de triphénylméthyle, dans lesquels l'augmentation du nombre des groupes NH_2 affaiblit leur caractère aminé. Dans le *p*-nitro-*p'.p''*-tétraméthyldiamino-triphénylméthane, le groupe NO_2 influence les noyaux chromophores, malgré l'existence d'un atome de carbone aliphatique saturé dans la liaison du noyau portant NO_2.

Synthèse de l'asebotine; Zemplen G. et Mester L. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1298-1301). — L'éther méthylique-4 de la phloracétophénone est condensé avec l'acétobromoglucose en *éther méthylique-4 de la tétracétylglucoside)2-phloracétophénone* $C_{22}H_{28}O_{13}$, F. 187°,5, laquelle est condensée avec l'aldéhyde *p*-oxybenzoïque, par HONa concentrée en *éther méthylique 4' de la glucosido-2'-naringénine*:

$$OH\text{-}C_6H_4\text{-}CH = CH\text{-}CO\text{-}C_6H_2 \\ (OH)(OCH_3)(O.C_6H_{11}O_5)$$

hydrogéné sur Pd en *éther méthylique-4' de la phlorrhizine* ou *asebotine*:

$$OH.C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_2 \\ .(OH)(OCH_3)(O.C_6H_{11}O_5)$$

F. 148°; cette dernière est hydrolysée par ClH en *éther monométhylique de la phlorétine* ou *asebogénine*:

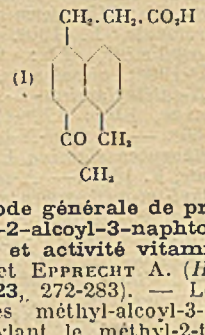
$$OH\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}C_6H_2(OH)_2(^{3'\text{-}5'}) \\ (OCH_3)(^{4'})$$

F. 168°, *triacétate*, F. 78°-79°.

COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

La présence de l'oxy-4-hydrindène dans le goudron de houille; Kahles E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1313-1315). — L'*oxy-4-hydrindène*, F. 156°, a été isolé et caractérisé dans la fraction d'Eb_{12}: 120°-125° du goudron de houille.

La chlorométhylation du naphtalène et l'emploi du di-chlorométhyl-naphtalène pour la synthèse de systèmes polycycliques; Lock G. et Walter (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1158-1163). — Le *di-chlorométhyl-1.5-naphtalène*, F. 150°, qui se forme toujours en petite quantité dans la mono-chlorométhylation du naphtalène, est obtenu avec un R^t de 20 0/0 de la théorie en chauffant 15 heures à l'ébullition, avec saturation par ClH, 90 g de naphtalène avec 300 g de formol et 200 cm³ ClH (D = 1,19); il a été transformé, par l'acétate de Na en *di-acétoxyméthyl-1.5-naphtalène*, F. 78°, hydrolysé en *di-oxyméthyl-1.5-naphtalène*, F. 127°, *phénylurethane* $C_{28}H_{22}O_4N_2$, F. 184°. Par condensation avec le malonate d'éthyle, il fournit le β.β'-*naphtylène-1.5-bis-α-carboxypropionate d'éthyle*, F. 66°,5, *acide* libre, perdant CO_2 à 140° pour donner l'*acide naphtalène-di-β propionique-1.5*, F. 258°, *ester diéthylique*, F. 37°; ce dernier acide est cyclisé par FH en *acide perinaphtindanone-1-β-propionique* (I), F. 205°, *semicarbazone*, F. 228° (déc.), *ester éthylique*, F. 90°.



Une méthode générale de préparation des méthyl-2-alcoyl-3-naphtoquinones. Constitution et activité vitaminique K; Karrer P. et Epprecht A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 272-283). — Les auteurs préparent des méthyl-alcoyl-3-naphtoquinones en acylant le méthyl-2-tétrahydro-5.6.7.8-naphtalène par RCOCl et Cl_3Al, déshydrogénant au soufre, réduisant par la méthode de Clemmensen les méthyl-2-acyl-3-naphtalènes et oxydant les méthyl-2-alcoyl-3-naphtalènes obtenues. Ils estiment que la présence du groupement CH_3 en 2 est une des conditions de l'activité de la vitamine K. D'après cela, la vitamine K_1 ne serait pas une difarnésyl-2.3-naphtoquinone-1.4, mais elle aurait un CH_3 en 2 et un reste de squalène en 3, sa composition ne serait pas $C_{40}H_{54}O_2$ mais $C_{41}H_{56}O_2$. On peut aussi envisager une formule isomère dans laquelle serait fixée en 3 sur le noyau quinonique une chaîne:

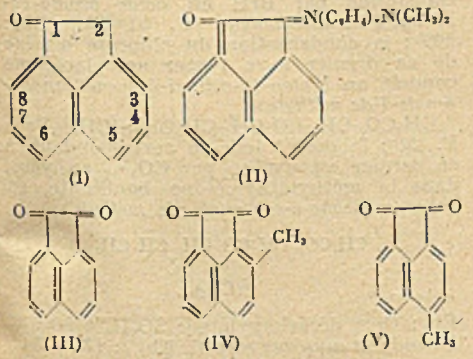
$$[(CH_3\text{-}CH = C\text{-}CH_2\text{-})_3\text{-}CH_2\text{-}CH = CH(CH_3)]_3 \\ | \\ CH_3$$

Les auteurs ont préparé les méthyl-2-éthyl-3, méthyl-2-octadécyl-3, et méthyl-2-dihydrophytyl-3-naphtoquinones-1.4; les 2 dernières ont des activités antihémorragiques de 150.000 et 500.000 E/g; elles sont donc moins actives que la phylloquinone (12.000.000 E/g). Les auteurs décrivent une synthèse des acides phytènique et phytanique par condensation de l'ester bromacétique avec la triméthyl-6.10.14-pentadécanone-2, remplacement de OH par Br puis enlèvement de BrH donnant l'acide phytènique qu'on peut hydrogéner en acide phytanique. Au cours de ce travail, les nouveaux composés suivants ont été obtenus: *ar. méthyl-2-éthyl-3-tétraline* Eb_{11}: 127°-128°; *méthyl-2-éthyl-3-naphtoquinone-1.4* F. 73°; *méthyl-2-acétyl-3-naphtalène* Eb_{11}: 164°; *méthyl-2-acétylényl-3-naphtalène* F. 81°; *ar. méthyl-2-stéaryl-3-tétraline* F. 64°; *ar. méthyl-2-octadécyl-3-tétraline* F. 64°; *méthyl-2-octadécyl-3-naphtoquinone-1.4* F. environ 100°;

ester éthylique de l'acide tétraméthyl-3.7.11.15-oxy-3-hexadécanique $Eb_{0,1}$: 179°; *ar. méthyl 2-dihydrophytyl-3-naphtalène* $Eb_{0,015}$: 212°; *méthyl-2-dihydrophytyl-3 - naphtoquinone - 1.4* possède le même spectre d'absorption que la phylloquinone. (Allemand.)

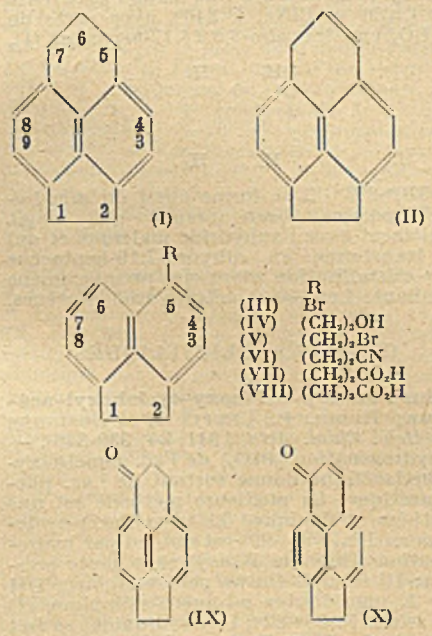
Nouveaux dérivés méthyl-naphtoquinoniques des sulfanilamides; ASKELDEF E., PAULSEN F. et ŒSTERBERG O. (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1942, **54**, 236-240). — En vue de constituer des substances susceptibles d'une action bactéricide sur le bacille tuberculeux, on introduit le reste méthyl-2 naphtoquinonique dans des dérivés de sulfanilamides, de façon à obtenir une structure méthyl-2 sulfanilamido-3 naphtoquinonique-1.4, rappelant celle du phtiocol. On condense en particulier la méthyl-2, chloro-3 naphtoquinone-1.4 ou le dérivé bromé analogue avec la sulfanilamide, la sulfanilamido-2 pyridine, le sulfanilamidothiazole, le sulfanilamido-2 méthyl-5 dithiazole.

Nouvelle méthode générale de synthèse des acénaphtènequinones; BUU-HOI et CAGNIANT P. (*C. R.*, 1942, **214**, 315-317). — La synthèse de l'acénaphtènequinone à partir du naphtalène a été réalisée par le processus suivant. Transformation en α éthyl-2 chlorométhyl-1 naphtalène par la méthode de Darzens et Lévy. Action de CNK à l'ébullition dans l'alcool → *méthyl-2 naphtyl-1 acétonitrile* $C_{13}H_{11}N$, aiguilles soyeuses, F. 79°, $Eb_{0,5}$: 155°. Saponification → *acide méthyl-2 naphtyl-1 acétique* $C_{13}H_{12}O_2$. Action de $SOCl_2$ dans $CHCl_3$ → *chlorure* $C_{13}H_{11}OCl$, liquide très visqueux, $Eb_{0,5}$: 148°-150° (*amide* correspondante $C_{13}H_{13}ON$, F. 178°). Cyclisation par Cl_3Al dans C_6H_6 ou $NO_2C_6H_5$ → *acénaphténone* (I). Condensation avec la nitrosodiméthylaniline en présence de HONa aqueuse → *azométhine* (II) $C_{25}H_{24}ON_2$, cristaux brun violacé, F. 200°-202°. Simple chauffage de la solution de (II) dans SO_4H_2, au 1/20e → *acénaphtènequinone* (III), aiguilles jaunes, F. 260°-261°. La réaction est générale et a permis de préparer les suites de composés suivants. *Méthyl-3 acénaphténone*, $C_{13}H_{10}O$, aiguilles, F. 120°, $Eb_{2,1}$: 158° (*semicarbazone* F. 213°-215°) → *azométhine* $C_{21}H_{18}ON_2$, cristaux bruns, F. 137° (il se forme avec l'azométhine un peu d'*isodiméthylacénaphtylidénedione* $C_{26}H_{16}O_2$, losanges orangés, F. 254°) → *méthyl-3 acénaphtènequinone* (IV) $C_{13}H_8O_2$, cristaux



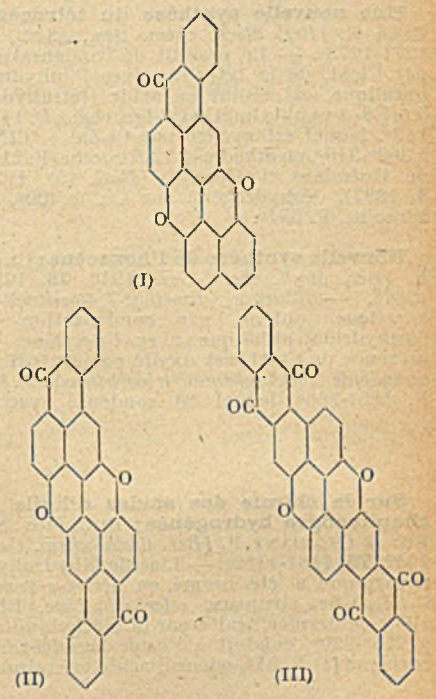
jaune d'or, F. 200° (l'*o*-phénylène-diamine donne avec (IV) une *quinoxaline* $C_{19}H_{12}N_2$, aiguilles jaunâtres, F. 198°). *Chlorométhyl-1 méthyl-4 naphtalène*, $Eb_{2,1}$: 124°-126° → *méthyl-4 naphtyl-1 acétonitrile* $C_{13}H_{11}N$, liquide, $Eb_{0,5}$: 154°-156° → *acide méthyl-4 naphtyl-1 acétique* $C_{13}H_{12}O_2$, aiguilles incolores, F. 148° (*amide* $C_{14}H_{13}ON$, F. 209°) → *méthyl-5 acénaphténone* $C_{13}H_{10}O$, touffes d'aiguilles, F. (*semicarbazone* F. 240° avec décomposition) → *azométhine* $C_{21}H_{18}ON_2$, F. 189° → *méthyl-5 acénaphtènequinone* (V) $C_{13}H_8O_2$, aiguilles orangées soyeuses, F. 178° (*quinoxaline* $C_{19}H_{12}N_2$, aiguilles jaunâtres, F. 262°-263°).

Sur un nouveau type de carbure aromatique; BUU-HOI et CAGNIANT P. (*C. R.*, 1942, **214**, 493-495). — Les auteurs ont préparé un nouveau carbure tétracyclique (I); ils proposent de l'appeler *acéphénalane*, et déhydro-5.6-acéphénalane le noyau non saturé correspondant (II). La synthèse de (I) a été effectuée par les étapes suivantes : 1° Transformation du bromo-5 acénaphtène (III), Eb : 160°, en magnésien et action de l'oxyde d'éthylène → *alcool acénaphtyléthylique-5* (IV), $C_{14}H_{14}O$, solide fondant à température ordinaire, $Eb_{0,8}$: 180° (*phényluréthane* $C_{21}H_{19}O_2N$, aiguilles soyeuses, F. 161°); 2° Action de PBr_3 → *bromure* (V) $C_{14}H_{13}Br$, F. 75°, $Eb_{0,8}$: 171°; 3° Condensation avec CNK → *nitrile* (VI) $C_{15}H_{13}N$, aiguilles brillantes, F. 83°; 4° Saponification par HOK alcoolique → *acide β-naphtylpropionique-5* (VII) $C_{15}H_{14}O_2$, fines



aiguilles, F. 189° (*chlorure d'acide* $C_{15}H_{13}OCl$, longues aiguilles, F. 104°; *amide* $C_{15}H_{15}ON$, fines aiguilles, F. 149°; la synthèse malonique de (III) donne l'*acénaphtyléthylmalonate d'éthyle-5* $C_{21}H_{24}O_4$, liquide visqueux, $Eb_{1,2}$: 220°-230°, et par saponification et distillation l'*acide acénaphtyl-γ-butyrique-5* (VIII) $C_{15}H_{14}O_2$, F. 148°, $Eb_{1,2}$: 215°-220° (*amide* $C_{15}H_{17}ON$, aiguilles soyeuses, F. 182°); 5° Cyclisation du chlorure de (VII) par Cl_3Al → *acéphénalanone* (IX) $C_{15}H_{12}O$, aiguilles soyeuses incolores, F. 194°, Eb_1 : 195°-205°, soluble en rouge dans SO_4H_2 (*oxime*, petites aiguilles, F. 240°; *semicarbazone* se carbonisant à 235°-245°; 6° Réduction par Zn amalgamé + ClH en présence d'un peu de CH_3OH et de C_6H_6 → *acéphénalane* (I), belles aiguilles soyeuses incolores, F. 122°, $Eb_{1,2}$: 168°-170° (combinaison moléculaire avec le trinitro-1.3.5-benzène, aiguilles jaune cuivré, F. 116°. A l'état brut (IX) est coloré en jaune vif par l'*acéphénalénone-7* (X) $C_{15}H_{10}O$, aiguilles jaune foncé, F. 177°-178°, se dissolvant dans SO_4H_2 avec fluorescence verte intense, et à laquelle la structure quinonique a été attribuée en raison de sa coloration et de ses propriétés basiques.

Contribution à l'étude du dioxyde de dinaphtylène; PUMMERER R., BUCHTA E., GUNDEL W., KIESSLING W., PFEIFFER K., RATH H., SCHULER K. et STINGENDORFER H. (*Ann.*, 1942, **553**, 103-146). — La condensation du dioxyde de dinaphtylène avec le chlorure de benzoyle, par Cl_3Al, fournit un *dérivé dibenzoylé* $C_{24}H_{14}O_4$, F. 324°, sublimable, fluorescence verte en solution, bromé par la vapeur de Br en un *dérivé tétrabromé* $C_{24}H_{14}O_4Br_4$, suintant à 400°; la benzoylation précédente peut aussi donner un *dérivé monobenzoylé* $C_{17}H_{14}O_3$, F. 252°; *dérivés mono- et dibromé*, F. 308° et 346°; le dérivé monobromé-3 précédent est cyclisé par les alcalis dans la quinoléine bouillante en *dioxyde de benzoylène-4.5-dinaphtylène* (I), F. 323°, sublimable dans le vide vers 280°-300°, et le dérivé dibromé en *dioxyde de dibenzoylène - 4.5.4'.5'- dinaphtylène*, sublimable dans le vide (0,05 mm) à 460°, en



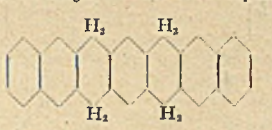
prismes rouges, non réductible par l'hydrosulfite alcalin; (II) qui peut être considéré comme un *dioxyde de dibenzanthronylène*, s'obtient aussi en chauffant la benzo-oxy-2'-benzanthrone avec le nitrobenzène + CuO. La condensation du dioxyde de dinaphtylène avec l'anhydride phtalique, par Cl_3Al, donne l'*acide diphtaloylique* correspondant $C_{24}H_{12}O_8$ + $2C_6H_6N$, déc. à 330°, *anhydride* $C_{24}H_{10}O_7$, F. 330°, *dérivé dinitré* de l'acide, $C_{24}H_{14}O_{12}N_2$, F. > 330°; la cyclisation de l'acide diphtaloylique par SO_4H_2 donne de très mauvais rendements, elle a été réalisée par P_2O_5 dans un mélange de chlorure de benzoyle et de trichlorobenzène, cette cyclisation fournit le dioxyde *de diphtaloyl-5.6.5'.6'-dinaphtylène* (III), déc. à 320°-330°, donne une cuve rouge foncé, teignant le coton. La mononitration du dioxyde de dinaphtylène donne deux *dérivés mononitrés*, l'un en aiguilles rouges F. 313°-315°, qui est un nitré-4, l'autre (?), en aiguilles violettes (C_6H_5Cl) F. 324°-325°, réduits en *dioxydes, d'amino-4-dinaphtylène*, F. 258°-259°, *dérivé monoacétylé*, déc. à 330°, *dérivé diacétylé*, déc. à 350°-360°, *dérivé benzylidénique*, F. 236°-238°, et de l'*amino*(?)-*dinaphtylène*, F. 236°-238°, *dérivé diacétylé*, F. 258°-259°; l'amine-4 a été oxydée par O en *dioxyde de dinaphtone-4.4'*, rouge brun; une nitration plus avancée du dérivé nitré-4 donne deux *dérivés dinitrés*, rouge cerise, et rouge brique,

la nitration du dérivé mononitré isomère donne 3 *dérivés dinitrés*, les deux précédents et un violet, lesquels ont été séparés par la méthode chromatographique et sont aussi obtenus par dinitration directe, la réduction des dinitrés rouge cerise et rouge brique a donné les *diamines* correspondantes $C_{20}H_{12}O_2N_2$, aiguilles brunes (provenant du rouge cerise), *dérivé dibenzylidénique*, F. 291°-292°, *dérivé diformylé*, déc. à 345°-346°, et aiguilles jaune brun, *dérivé dibenzylidénique*, F. 314°, *dérivé triformylé*, déc. > 360°; une nitration plus poussée du dioxyde de dinaphtylène a donné des *dérivés tri, tétra-*, et *hexanitrés*. La nitration du dioxyde de dinaphtone a donné un *dérivé dinitré*, déc. > 360°, réduit en *diamine* $C_{20}H_{10}O_4N_2$, aiguilles bleu vert, et un *dérivé trinitré*, rouge brun.

Une nouvelle synthèse du tétracène; CLAR E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1271-1273). — Le produit de condensation, par Cl_3Al, de la tétraline avec l'anhydride phtalique, est réduit en acide (tétrahydro-5.6.7.8-β-naphtylméthyl)*2-benzoïque*, F. 145°-147°, lequel est cyclisé par Cl_2Zn + ClNa, à 300°-310°, en *dihydro-5.12-tétracène*, F. 212°, de Dufraisse et Horclois (*Bull.* (5), 1936, **3**, 1887), déshydrogéné sur Cu, à 400°, en *tétracène*, F. 357°.

Nouvelle synthèse de l'hexacène; CLAR, E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1283, 1287). — L'*acide (diméthyl-3.4-benzoyl)-2-benzoïque*, obtenu par condensation de l'anhydride phtalique avec l'o-xylène, en présence de Cl_3Al, est oxydé par MnO_4K en *anhydride benzophénone-tricarbonique-2'.3.4*, F. 185°-186°, lequel est condensé avec la tétraline, par Cl_3Al, en *acide (tétrahydro-5'.6'.7'.8'-naphtoyl-2')-2-(o-carboxybenzoyl)-4-benzoïque*, réduit par HONa + Zn en *acide (tétrahydro-5'.6'.7'.8'-naphtoyl-2')-2-(o-carboxybenzyl)-4-benzoïque*; ce dernier est cyclisé par Cl_2Zn + ClNa + Zn, à 340°, en *dihydro-5.16 et 6.15-hexacènes*. F. 357°-370°; le *dihydro-6.15-hexacène*, F. > 170°, est oxydé, par SeO_2 en *hexacène-quinones-6.15* et *5.16*, F. 295°-310°.

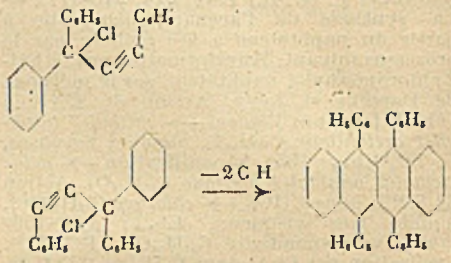
L'heptacène, hydrocarbure ultravert; CLAR E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1330-1338). — L'heptacène a été préparé à partir du pseudocumène, qui est condensé avec le chlorure d'acétyle en *acétyl-1-triméthyl-2.4.5-benzène*, oxydé par ClONa en *acide triméthyl-2.4.5-benzoïque*, et ce dernier par MnO_4K en acide pyromellitique. L'anhydride pyromellitique est condensé avec la tétraline par Cl_3Al en *acide bis-(tétrahydro-5.6.7.8-naphtoyl-2)4.6-isophtalique*, réduit par HONa + Zn-Cu en *acide bis-(tétrahydro-5.6.7.8-naphtyl-2-méthyl)-4.6-isophtalique*, F. incomplètement à 215°; ce dernier est cyclisé par Cl_2Zn + ClNa, à 340°, avec perte de 4 H_2O, en *tétrahydro-6.8.15.17-heptacène* (I),



(I)

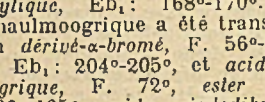
F. 370°-375°, il se forme aussi du *dihydro-6.17-heptacène*, brun orangé qui réagit facilement avec l'anhydride maléique et qui se transforme en dihydro-7.16-heptacène par cristallisation dans le pseudocumène bouillant. Les di- et tétrahydroheptacènes, chauffés à 320°-330°, avec Cu, dans CO_2, sous 1 mm, sont déshydrogénés en *heptacène* $C_{28}H_{16}$, presque noir, vert pré en couche très mince, très réactif, très peu soluble dans les solvants usuels, il donne dans le méthyl-1-naphtalène bouillant une solution verte, immédiatement décolorée par l'air ou par l'anhydride maléique. On a étudié en détail son spectre d'absorption; l'absorption commence dans l'ultra-rouge, c'est pourquoi l'auteur considère cet hydrocarbure comme ultra-vert.

Sur une préparation simplifiée du rubrène; WITTIG G. et WALDI D. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 242-244). — On part de l'ω-bromostyrolène, que l'on traite par le phényl-lithium. On obtient ainsi le dérivé lithiné du phénylacétylène, qui donne avec la benzophénone le *diphényl-phénylacétylényl-carbinol*, F. 81°-82°. Un traitement par $SOCl_2$ transforme ce carbinol en chlorure correspondant. Le chlorure chauffé à 120° dans le vide en présence d'une trace de quinoléine donne directement le rubrène, selon le schéma ci-dessous :



COMPOSÉS ALICYCLIQUES

Sur la chimie des acides d'huile de chaulmoogra hydrogénés; BUU HOI NG. PH. et CAGNIANT P. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1181-1189). — L'acide dihydrohydnocarpique a été bromé en *dérivé-α-bromé*, $C_{16}H_{29}O_2Br$, sirupeux, *ester éthylique*, Eb_1 : 195°; ce dernier, traité par la diéthylaniline, à 215°-220°, conduit à l'*acide pseudohydnocarpique* (I) F. 57°, odeur d'acide palmitique,



(I)

ester éthylique, Eb_1 : 168°-170°. L'acide dihydrochaulmoogrique a été transformé de même en *dérivé-α-bromé*, F. 56°-57°, *ester éthylique*, Eb_1 : 204°-205°, et *acide pseudochaulmoogrique*, F. 72°, *ester éthylique*, $Eb_{0,1}$: 190°-195°, *acide α-iododihydrochaulmoogrique*, F. 52°, *chlorure d'acide*, huile visqueuse, *amide*, F. 109°. L'acide α-bromodihydrohydnocarpique, traité par HOK fournit l'*acide α-oxydihydrohydnocarpique*, F. 75°; avec les arylamines, il a donné les *acides α-anilino et α-(β-naphtylamino)-dihydrohydnocarpiques*, F. 128°-129° et 142°. *Acide-α-oxydihydrochaulmoogrique*, F. 86°, *acide α-cyanodihydrochaulmoogrique*, F. 73°, *acides α-anilino-* et *α-(β-naphtylamino)-dihydrochaulmoogriques*, F. 143°-144°; *acide α-thio-dihydrochaulmoogrique*, F. 66°, oxydé par I en *disulfure* correspondant, F. 76°. Les *nitriles dihydrohydnocarpique* et *dihydrochaulmoogrique*, huiles, $Eb_{0,1}$: 164°-165°, et $Eb_{0,1}$: 192°-195°, ont été obtenus en déshydratant les amides correspondantes par P_2O_5; *amidoxime dihydrochaulmoogrique*, F. 89°. La réaction de CH_3MgI sur l'acide α-bromodihydrochaulmoogrique donne un mélange de diverses substances, acides, cétones, anhydride succinique bisubstitué, etc.

Sur l'acide *p*-méthoxy-cyclohexyl-acétique; RUGGLI P., LEUPIN O. et BUSINGER A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 339-346). — L'hydrogénation (PtO_2) de l'ac. *p*-méthoxyphénylacétique donne surtout de l'ac. phénylacétique. La meilleure méthode est une synthèse malonique. Le *p*-méthoxy-cyclohexanol Eb_{11} : 98°-99° est obtenu par hydrogénation (Rupe ou Raney) sous haute pression; R' 95 0/0. On ne peut remplacer OH par X mais l'ester *p*-toluène-sulfonique (I) (un isom. F. 86°-87°; l'autre liquide) se fait bien et réagit sur l'ester malonique sodé en *ester p-méthoxy-cyclohexyl malonique* (II) Eb_{11} : 165°-170° qui saponifié et chauffé donne l'ac. *p-méthoxy-cyclohexylacétique* brut Eb_{12} : 166°-170°; isom. *trans* F. 77°-78°, *cis* liquide; *chlorure* Eb_{12} : 112°-118°; *p-toluidide* F. 110°-113° (mélange *cis-trans*). II donne un ac. *p-méthoxy-cyclohexyl barbiturique* F. 214°-216°. I réagit sur l'ester éthylmalonique sodé en donnant *l'ester [p-méthoxy-cyclohexyl]-éthyl-malonique* Eb_{11} : 173°-177° conduisant à l'acide [...]-*éthyl-barbiturique* F. 239°-240°.

(Allemand.)

Sur l'acide α-[*p*-méthoxy-cyclohexyl]-butyrique; RUGGLI P. et BUSINGER A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 346-350). — La synthèse en est faite par saponification et décarboxylation de l'ester α-[*p*-méthoxy-cyclohexyl]-éthyl-malonique (v. mém. précédent). A partir de la forme cristallisée (*trans*) du *p*-toluène-sulfonate de *p*-méthoxy-cyclohexyle (I) on obtient un *acide* Eb_2 : 140°-143° mêlé d'*ester éthyl.* Eb_2 : 90°-92° dont le chlorure brut donne une *p-toluidide* F. 143°-144° et une *α-naphtylamide* F. 162°-164°. Si on distille le chlorure d'acide Eb_2 : 85°-90°, ces deux dernières sont huileuses comme lorsqu'on part de la forme huileuse (*cis*?) de I conduisant à un acide α-[...]-*éthyl-butyrique* Eb_2 : 150°-155°.

(Allemand.)

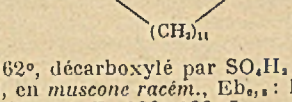
Nouvelle synthèse de la muscone racémique; HUNSDIECKER H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1197-1201). — Le *monoester méthylique de l'acide β-méthylglutarique*, Eb_2 : 130°, est condensé avec l'*acide méthoxy-11-undécanoïque*, F. 32°,7, Eb_4 : 170°, par CH_3ONa, en *méthoxy-14-méthyl-3-tétradécanoate de méthyle* :

CH_3CO_2-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-(CH_2)$_{10}$-OCH_3

$Eb_{1,5}$: 146°; il se forme en même temps du *diméthoxy-1.20-eicosane*, $Eb_{1,5}$: 185°-193°, et du *diméthyl-3.6-octane-dioate-1.8- de méthyle*, $Eb_{1,5}$: 115°. L'ester tétradécanoïque est transformé par BrH en *acide bromo-14-méthyl-3-tétradécanoïque*, F. 51°-52°, Eb_2 : 207°; la condensation du chlorure d'acide de ce dernier avec l'ester acétylacétique conduit au *bromo-16-méthyl-5-hexadécanone-3-oate-1-de méthyle* :

CH_3CO_2-CH_2-CO-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)$_{11}$Br

F. 22°; le dérivé iodé-16 correspondant à ce dernier est cyclisé par CO_3K_2 anhydre, dans la méthyléthylcétone bouillante, en *racem-muscone-α-carbonate de méthyle* :

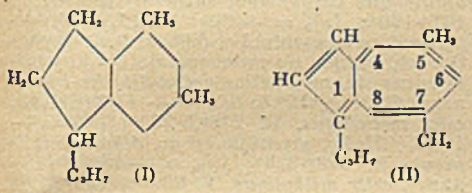


Eb_1 : 162°, décarboxylé par SO_4H_2 à 80 0/0, à froid, en *muscone racém.*, $Eb_{0,1}$: 132°-134°, *semicarbazone*, F. 133°-133°,5.

L'oxydation du trans-Δ_3-menthène; HUCKEL W. et KUMMERLE K. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 74-82). — Il est connu que l'oxydation par MnO_4K donne avec un mauvais rendement du transmenthanediol-2.3, en même temps qu'une lactone incomplètement étudiée. L'oxydation par le tétracétate de plomb, essayée ici, confirme nettement la position en Δ_3 de la double liaison. Cette dernière est attaquée avec addition de

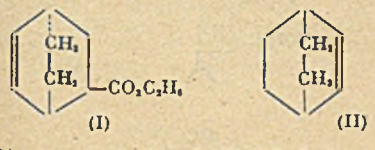
2 acétoxyles; on a en outre une substitution sur un des C voisins avec formation de l'acétate d'un alcool éthylénique α-β. La saponification et l'hydrogénation de cet acétate donnent un alcool tertiaire identifié par sa phényluréthane, F. 101°, comme *p*-menthanol-1. L'action du tétracétate de Pb sur le trans-Δ_2-menthène donne par ailleurs une petite quantité d'un diacétate qui est un ester glycolique acétylé d'un diol-2.3-monoacétylé.

Synthèse de l'isopropyl-1-diméthyl-4.7-(4.6?)-azulène; WAGNER-FAUREGG T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1293-1297). — Le *m*-xylène est condensé avec le CH_2O + ClH en *chlorure de diméthyl-2.4-benzyle*, Eb_{13}: 98°-102°, condensé, avec le malonate d'éthyle en *diméthyl-2.4-benzylmalonate d'éthyle*, Eb_1: 161°-165°; ce dernier hydrolysé, décarboxylé, et traité par $SOCl_2$, donne le *chlorure de l'acide diméthyl-2.4-hydrocinnamique*, Eb_3: 132°, cyclisé par Cl_3Al en *diméthyl-4.6-indanone*, $Eb_{0,1}$: 150°-160°; cette indanone est condensée avec le bromure d'isopropyle-Mg en un alcool tertiaire qui est déshydraté en *isopropyl-1-diméthyl-4.6-indène* $Eb_{0,1}$: 125°-130° (il se forme aussi un produit secondaire $C_{18}H_{22}O_2$, F. 200°-203°), hydrogéné sur Ni Raney en *isopropyl-1-diméthyl-4.6-indane* (I) $Eb_{0,1}$:



118°-120°; (I) forme avec le diazoacétate d'éthyle un composé d'addition, qui, saponifié, décarboxylé, et déshydrogéné sur Pd, fournit l'*isopropyl-1-diméthyl-4.7-* (*ou 4.6'*)-*azulène* (II), Eb_2: 165°-175°, *picrate*, F. 117°-118°.

Nouvelle méthode de préparation du bicyclo-2.2.2-octane; SEKA R. et TRAMPOSCH O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1379-1384). — Le $\Delta_{1,3}$-cyclohexadiène, chauffé à 160°-170°, avec l'acrylate d'éthyle donne l'*endoéthylène-2.5-Δ_2-tétrahydrobenzoate d'éthyle* (I), Eb_{11}: 98°-100°, hydrogéné



sur Pt en *endoéthylène-2.5-hexahydrobenzoate d'éthyle*, Eb_{11}: 102°-103°, l'acide correspondant, ou *acide bicyclo-2.2.2-octane-carbonique-2*, F. 84°-85°, est transformé, par la réaction azothydrique en *bicyclo-2.2.2-octylamine-2*, F. 138°-140° (déc.), *chlorhydrate*, déc. à 160°-300° *chloroplatinate*, déc. à 225°-260°, *dérivé N-benzoylé*, F. 178°-179°; la méthylation complète de cette amine par le sulfate de méthyle donne le sulfométhylate quaternaire correspondant:

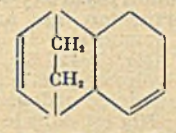
$$Ar\text{-}N(CH_3)_3.O.SO_3OCH_3$$

F. 212°-214°, la base quaternaire:

$$Ar\text{-}N(CH_3)_3(OH)$$

soumise à la dégradation d'Hofmann donne le *bicyclo-2.2.2-Δ_2-octène* (II), F. 113°-114°, il se forme aussi de la (*bicyclo-2.2.2-octyl*)-*diméthylamine*, Eb_{14} : 82°, *iodométhylate*, F. 296° (déc.); (II) est hydrogénée sur Pt en *bicyclo-2.2.2-octane*, F. 175°-176°.

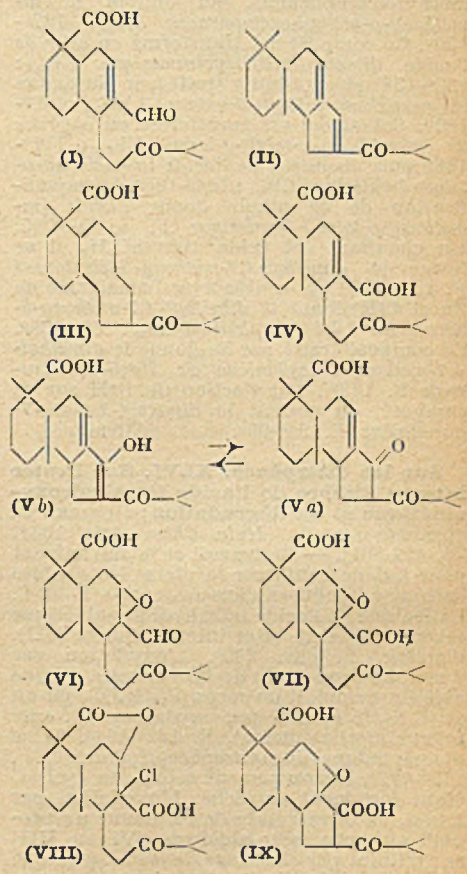
Effet Raman et constitution; le dicyclohexadiène, nouvelle contribution à la théorie de la tension; KOHLRAUSCH K. W. F., SEKA R. et TRAMPISCH O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1385-1398). — Étude des spectres Raman, du cyclohexadiène des di- et tétrahydroxydichlohexadiènes, du bicyclo-2.2.2-octane, du bicyclooctène, du cyclopentadiène, du cyclopentène, du bicycloheptène, de l'endoéthylène-3.6-hexahydrodiméthylaniline, de l'endoéthylène-2.5-hexahydrobenzoate d'éthyle, de l'endoéthylène-3.6-hexahydro-*o*-phtalate de méthyle, Eb_{13}: 145°-146°, de l'endoéthylène-3.6-Δ_4-tétrahydro-*o*-phtalate de méthyle, F. 71°-72°, de l'endoéthylène-3.5-Δ_2-tétrahydrobenzoate d'éthyle, de l'aldéhyde endoéthylène-2.5-Δ_2-tétrahydrobenzoïque, et de la *trans*-Δ_2-octaline. Le dicyclohexadiène doit répondre à la constitution (I), sans tension



(I)

en position *cis*. Le dihydrodicyclohexadiène est un mélange de plusieurs formes isomères qui diffèrent par la place de la double liaison. La variation de l'angle normal des valences, 125°,16', a été trouvé de : cyclohexène 0, bicyclooctène, — 14°, cyclopentène, — 14°,16', bicycloheptène, — 15°,40', cyclopentadiène, — 16°,22'. A l'accroissement de la tension correspond une diminution de la solidité des liaisons C — C et C = C, et une augmentation de la solidité des liaisons au noyau, C-H par exemple.

Sur la connaissance des diterpènes. XXXIX. Sur l'éthyl-6-rétène; RUZICKA L. et KAUFMANN St. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 288-291). — La réduction de l'ester méthylique de l'acide acétyl-6-déhydroabiétique par la méthode de Clemmensen donne l'*ester méthylique de l'acide éthyl-6-déhydroabiétique*. F. 94°,5-95°. La déshydrogénation de cet ester par Se donne l'*éthyl-6-rétène*. F. 80°-80°,5 (*picrate* F. 148°-149°; *quinone* F. 198°-198°,5). L'éthyl-6-rétène peut aussi être obtenu par la déshydrogénation directe de l'ester méthylique de l'acide acétyl-6-déhydro-abiétique. **XL. Sur les acides tétraoxy-abiétiques isomères et leurs produits de transformation fonctionnels;** RUZICKA L. et STERNBACH L. (*Ibid.*, 333-341). Par l'action de HONa *n* sur l'acide chloro-trioxyabiétique, il se forme de l'*acide oxydo-dioxy-abiétique* F. 130°-150°, $[\alpha]_D$ = — 52° et de l'*acide γ-tétraoxy-abiétique* F. 130°-150°, $[\alpha]_D$ = — 30° qui peuvent être séparés par cristallisation fractionnée. En chauffant l'un ou l'autre de ces acides dans une solution aqueuse d'acétone, il se forme l'*acide β-tétraoxy-abiétique* F. 130°-150°, $[\alpha]_D$ = — 67°. Le chauffage de l'acide γ ou de l'acide β-tétraoxy-abiétique avec une solution sulfurique étendue donne l'*acide α-tétraoxy-abiétique* F. 248°-250°, $[\alpha]_D$ = — 39°. En chauffant l'acide oxydo-dioxy-abiétique dans le toluène, il se forme la *lactone de l'acide tétraoxy-abiétique* ne fond pas à 330°. Cette lactone est très stable et n'est transformée en acide α-tétra-oxyabiétique que par chauffage à 160° avec HONa en tube scellé. En oxydant l'acide α-tétraoxy-abiétique par le tétracétate de Pb, on obtient un *acide céto-trioxy-abiétique* F. 204°-205°. **XLI. Sur la dégradation de l'acide dioxy-abiétique et de l'acide oxydo-dioxy-abiétique;** RUZICKA L. et STERNBACH L. (*Ibid.*, 341-355). Par action du diazométhane sur l'acide dioxy-abiétique en solution dans CH_3OH, on obtient l'*ester méthylique* de cet acide F. 106°-107°. L'acide dioxy-abiétique oxydé par l'acide monoperphtalique donne de l'acide tétraoxy-abiétique et la lactone de l'acide tétraoxy-abiétique. L'oxydation de l'acide dioxy-abiétique par le tétracétate de Pb. donne un *acide céto-aldéhydique* (I) (*dioxime* F. 188°,5-189°,5 qui traité par HONa se transforme en *acide diène-cétonique* (II) (*monoxime* F. 235° avec décomposition). L'hydrogénation catalytique de cet acide donne l'*acide cétonique* (III) (*oxime* F. 215°-216°; *semicarbazone* F. 219°-220°). L'auto-oxydation de l'acide céto-aldéhydique (I) donne un *acide cétodicarbonique* (IV) F. 212°-212°,5 (*oxime* F. 227°-229°). En chauffant cet acide avec la quinoléine, on obtient un *acide dicéto-monocarbonique* F. 176° (V_a et V_b). L'oxydation de l'acide oxydo-dioxy-abiétique par le tétracétate de Pb

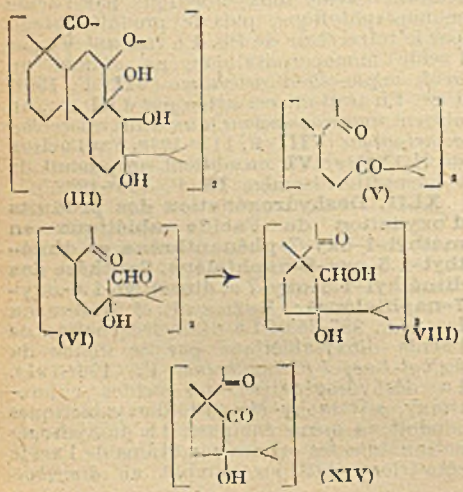


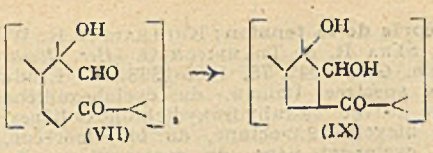
donne un *acide oxydo-céto-aldéhydique* (VI) F. 132°-134° (*dioxime* F. 195°,5-197°). Cette dioxime peut être aussi obtenue en traitant l'acide dioxy-abiétique par l'acide monoperphtalique, puis le produit obtenu par le tétracétate de Pb. En traitant VI par l'acide monoperphtalique, on obtient un *acide oxydo-céto-dicarbonique* (VII) F. 156°-158°. En traitant cet acide par ClH sec, on obtient une *monolactone d'un acide chlorocéto-dicarbonique* (VIII) F. 117°-121°. Par l'action de HONa sur VI, on obtient un produit de condensation isomère IX F. 190°-192°,5.

XLII. Déshydrogénation des produits d'oxydation de l'acide abiétique en méthyl-1-oxy-7-phénanthrène et diméthyl-1.5-oxy-6-naphtalène. Synthèse des diméthyl-1.5-oxy-7 et diméthyl-1.6-oxy-7-naphtalènes; RUZICKA L. et STERNBACH L. (*ibid.*, 355-363). La déshydrogénation de l'acide dioxy-abiétique par Se donne du *méthyl-1-oxy-7-phénanthrène* F. 190°-191°. La déshydrogénation des acides chlorotrioxy, α-tétraoxy- et oxydo-dioxyabiétiques conduit au même composé. La déshydrogénation dans les mêmes conditions de l'acide céto-trioxy-abiétique conduit au *diméthyl-*

1-5-oxy-6-naphtalène F. 162°-163° (*benzoate* F. 151°-151°,5). La synthèse du diméthyl-1-5-oxy-7-naphtalène a été réalisée de la façon suivante : par l'action de P_2O_5 sur l'acide γ-(méthoxy-4-méthyl-2-phényl-1)-butyrique, on obtient la *méthoxy-7-méthyl-5-tétralone-1* F. 57°-57°,5. En traitant ce composé par ICH_3Mg, il se forme le *diméthyl-1.5-méthoxy-7-dihydro-3.4-naphtalène* Eb_{15} : 150°-152° qui traité par Se donne le *diméthyl-1.5-méthoxy-7-naphtalène* F. 86°-86°,5. En traitant ce composé par BrH, il se forme le *diméthyl-1.5-oxy-7-naphtalène* F. 151°,5-152°,5. La synthèse du diméthyl-1.6-oxy-7-naphtalène a été réalisée de la façon suivante : par action de $SO_4(CH_3)_2$ sur la *m*-oxy-*p*-méthyl-acétophénone, on obtient la *m-méthoxy-p-méthyl-acétophénone* Eb_{15} : 127°-130°. Ce composé est transformé en *ester de l'acide diméthyl-méthoxycinnamique* $Eb_{0,5}$: 132°-138° et ce dernier traité par Na donne le (*m-méthoxy-p-tolyl*)-*3-butanol-1* $Eb_{0,1}$: 100°-102°. Cet alcool est transformé en *chlorure de* (*m-méthoxy-p-tolyl*)-*3-butyle* $Eb_{0,5}$: 112°-118° puis en *nitrile de l'acide* (*m-méthoxy-p-tolyl*)-*3-valérique* $Eb_{0,5}$: 124°-125°. La saponification de ce nitrile donne l'*acide* (*m-méthoxy-p-tolyl-*)-*3-valérique* F. 61°,5-62°,5. En chauffant cet acide avec SO_4H_2, il se forme la *diméthyl-4.7-méthoxy-6-tétralone-1* F. 107°-108° qui traitée avec l'amalgame de Zn et ClH donne le *diméthyl-4.7-méthoxy-6-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène* Eb_{12} : 130°-135°. Ce composé traité par Se donne le *diméthyl-4.7-méthoxy-7-naphtalène* F. 70°,5-71° (*picrate* F. 143°). Par l'action de BrH sur ce composé, on obtient le *diméthyl-1.6-oxy-7-naphtalène* F. 94°-95°. (Allemand.)

Sur les diterpènes. XLVI. Sur l'ester interne dimère de l'acide tétrahydroxy-abiétique et sa dégradation; RUZICKA L. et STERNBACH L. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 492-501). — Ce travail et le suivant ont pour but de confirmer la place des doubles liaisons conjuguées dans les cycles B et C. La lactone de l'acide tétrahydroxy-abiétique est en réalité un ester interne dimère (III), *diacétate*, F. env. 290°. L'oxydation par 2 mol. de tétracétate de Pb par reste d'acide abiétique conduit au corps $(C_{19}H_{28}O_4)_2$ où un at. C a été éliminé par oxydation (V), *ester interne dimère* (dicéto), F. 162°-164°. Il ne donne qu'une *di-p-nitrophénylhydrazone*, F. 275°-277°, le groupement cétone du cycle C étant fortement empêché. L'oxydation par 1 mol. de tétraacétate de Pb donne un produit amorphe, céto-aldéhyde (VI ou VII) se cyclisant par chauffage dans l'ac. acétique ou la soude alcoolique en un corps bien cristallisé dont la fonction cétone est masquée (VIII ou IX), F. 245°-246° *ester interne dimère de l'acide « céto-trihydroxy »*:



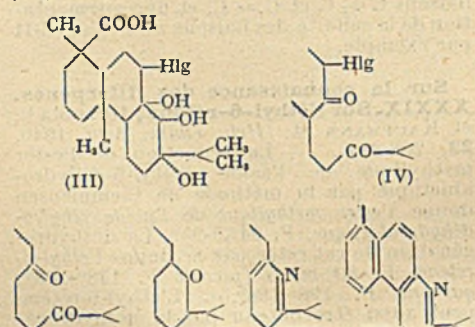


L'oxydation chromique de VIII donne un produit contenant 2H de moins par reste abiétique (XIV), *ester interne dimère de l'acide « dicéto-dihydroxy »*, F. 290°-291°.

L'acide α-tétrahydroxy-abiétique donne, comme l'ester interne dimère, un *acétate* F. env. 200° et il est oxydé, par une mol. de tétraacétate de Pb, en un acide « *céto-trihydroxy* », F. 204°-205°.

(Allemand.)

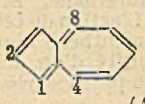
Sur les diterpènes. XLVII. Sur les acides halogénotrihydroxy-abiétiques et leur transformation en aza-8-rétène; RUZICKA L., STERNBACH L. et JEGER O. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 504-515). — L'acide tétra-hydroxy-abiétique donne par HlgH dilué un acide halogénotrihydroxy-abiétique (III); Hlg est dans le cycle médian et le protège contre une oxydation douce. L'action de 2 mol. de tétra-acétate de Pb donne un acide halogéno-dicéto (IV), ce qui montre la proximité des 3 OH de (III); un seul =CO donne une semicarbazone. On peut éliminer l'iode de IV et obtenir l'acide dicéto (V) hydrogéné par PtO_2-ac. acétique en un acide dihydroxy se cyclisant en acide oxydo (VI). NH_3 donne avec (V) un dérivé dihydro-



pyridinique (VII) se disproportionnant en dérivé pyridinique; l'acide aza-déhydro-abiétique déhydrogéné par le sélénium en aza-8-rétène (IX) F. 118°, *picrate* F. 190°-195°. L'acide bromo-dicéto (IV) traité par NH_3 donne l'acide céto-aza-déhydro-abiétique. *Acide bromo-trihydroxy-* F. 148°-149°; *iodo-* F. déc. 120°; *acide chloro-dicéto* F. 157°-158°; *bromo-* F. 138° à 145°; *iodo-* F. 117°-119° déc.; *acide dicéto* F. 123°-124°; *monophénylhydrazone* F. 191°-192°; *acide oxido* F. 142°-147°; *acide aza-déhydro-* F. 258°-260°; *picrate* F. 221°-223°; *acide céto-aza-déhydro* F. 284°-287°; *picrate* F. 190°-192°; *acide hydroxy-aza-déhydro* F. 205°-206°.

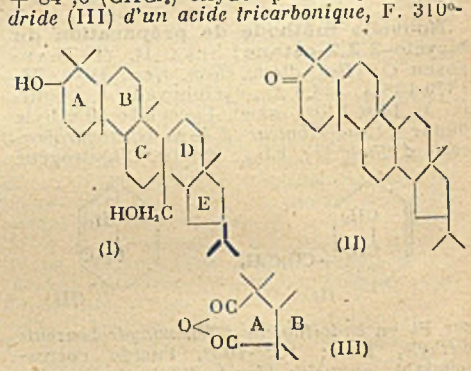
(Allemand.)

Sur les sesquiterpènes. XLVII. Synthèse de quelques mono- et diméthyl-azulènes; PLATTNER Pl. A. et WYSS A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 483-492). — Les alkyl-azulènes sont préparés à partir des indanes correspondants par condensation avec l'ester diazo-acétique, saponification et décarboxylation par distillation en présence de noir de Pd. *Méthyl-1-azulène* bleu, *trinitro-benzénate* F. 160°-161°; *picrate* F. 134°-135° (le méthyl-1-indane est préparé à partir de l'α-indanone); *méthyl-2-azulène*, violet rouge, F. 47°-48°, *trinitro benzénate* F. 140°-141°, *picrate* F. 130°-131° (préparation de la méthyl-2-indanone par l'alcool α-benzoyl-propylique et du méthyl-2-indane); *diméthyl-1.2-azulène*, bleu, F. 58°-59°; *trinitro benzénate* F. 166°-167°, *picrate* F. 129°-130° (préparation du diméthyl-1.2-indane à partir de la méthyl-2-indanone); *diméthyl-4.8-azulène*, violet, F. 69°-70°, *trinitro benzénate* F. 179°-180°, *picrate* F. 157°-158° (préparations de l'acide diméthyl-2.5-hydrocinnamique, de la diméthyl-4.7-indanone et du diméthyl-4.7-indane).



(Allemand.)

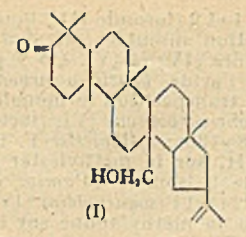
Sur les triterpènes LIX. Deux nouvelles méthodes de passage de la dihydrobétuline à l'acide dihydro-bétulonique et dégradation de celui-ci dans le cycle A; RUZICKA L., BRENNER M. et REY Ed. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 515-529). — A. La déhydrogénation de la dihydro-bétuline (I) par la poudre de cuivre conduit au dihydro-bétulonaldéhyde oxydé par $KMnO_4$ en *acide dihydrobétulonique* F. 256°-257°, *ester méthylique* F. 194°; $[\alpha]_D = +7°,8$ ($CHCl_3$) à côté duquel on isole un produit neutre, cétone saturée (II) $C_{29}H_{48}O$, F. 208°-209°; $[\alpha]_D = +80°$ ($CHCl_3$) *oxime*, F. déc. 280°. *Semicarbazone*, F. env. 270°, *dérivé m-nitrobenzylidénique*, F. 163°-164°; hydrogénée en *carbinol*, F. 171°-173°; $[\alpha]_D = +37°$ ($CHCl_3$), *acétate*, F. 206°-208°; $[\alpha]_D = +45°$ ($CHCl_3$); *tribromacétate*, F. 232°. La décarboxylation de l'acide dihydro-bétulonique donne une cétone non saturée $C_{28}H_{46}O$, F. 167°-170°; $[\alpha]_D = +50°$ ($CHCl_3$), hydrogénée dans le carbinol ci-dessus. B. L'oxydation chromique du monoacétate de dihydro-bétuline donne l'acide *acétyl-dihydro-bétulinique*, F. 311°-312°,5; $[\alpha]_D = -11,3$ ($CHCl_3$), *ester méthylique*, F. 238°,5-239°; $[\alpha]_D = -12°,5$ ($CHCl_3$), saponifié en *ac. dihydrobétulinique*, F. 323°-324°; $[\alpha]_D = -28°,2$ (dioxane), *ester méthylique*, F. 234° à 239°; $[\alpha]_D = -18°,9$ ($CHCl_3$) oxydé par CrO_3 en acide dihydrobétulonique. C. L'acide dihydro-bétulonique donne par ouverture du cycle A un acide tricarbonique cyclisé en *acide A-nor-dihydro-bétulonique*, F. 258°-259°; $[\alpha]_D = +86°,3$ ($CHCl_3$), *ester méthylique* $[\alpha]_D = +84°,6$ ($CHCl_3$) oxydés par SeO_2 en *anhydride* (III) *d'un acide tricarbonique*, F. 310°-



311°, *ester méthylique*, F. 269°-270°; $[\alpha]_D = 42°,5$ ($CHCl_3$), *tri-ester méthylique*, F. 123°-124°; $[\alpha]_D = 0°$ ($CHCl_3$). Cet acide se comporte comme un acide glutarique substitué.

(Allemand.)

Sur les triterpènes. LX. Oxydation des groupes alcool de la bétuline; RUZICKA L. et REY Ed. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 529-536). — La déhydrogénation à la poudre de cuivre donne le *bétulonaldéhyde* (lupène-2 ol-one), F. 165°-166°; $[\alpha]_D = +52°,4$ ($CHCl_3$), *dioxime*, F. 247°, réduit (Wolff-Rischner) en *α-lupène*, F. 164°; $[\alpha]_D = +30°,3$ ($CHCl_3$). L'oxydation (Oppenauer-quinone) donne à côté de bétulonaldéhyde un peu de *lupénol-2-one* (I), F. 188°-189°; $[\alpha]_D = +54°$ ($CHCl_3$) isomère du *bétulinaldéhyde* (*hydroxy-2-lupénal*), F. 192°-193°; $[\alpha]_D = +19°,2$ ($CHCl_3$). L'oxydation douce par CrO_3 donne le bétulonaldéhyde à



(I)

côté d'un peu d'*acide bétulonique, ester méthylique*, F. 165°; $[\alpha]_D = +31°,4$ ($CHCl_3$) *oxime*, F. 238° déc. L'oxydation par $KMnO_4$ donne l'acide bétulonique. L'ester méthylique de ce dernier est hydrogéné (PtO_2 + ac. acétique) en ester méth. de l'acide dihydrobétulinique et réduit (Wolff-Kischner) en *ester méthyl. de l'acide désoxy-2-bétulinique*, F. 153°; $[\alpha]_D = +2°,1$ ($CHCl_3$).

(Allemand.)

Extraction de l'arnidiol des fleurs de pissenlit (Taraxacum officinale L.); ZIMMERMANN J. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 393-395). — Méthode d'extraction des triterpènes-diol; l'*arnidiol* F. 257° dans le vide, $[\alpha]_D^{18} = +81°,6$ et son *diacétate* F. 193°, $[\alpha]_D^{18} = +78°,2$ sont identiques à ceux extraits d'*Arnica montana*.

(Allemand.)

Aldéhydes α.β non saturés de la série du prégnène; REICH H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 219-224). — En traitant l'acétoxy-3-bromo-21-prégnadiène-(5.17) par la pyridine, il se forme le *bromure de l'acétoxy-3-pyridium-21-prégnadiène-(5.17)* F. 216°-217° qui traité par la *p*-nitrosodiméthylaniline en présence de HONa donne la *nitrone* correspondante F. 170°. En décomposant cette nitrone par ClH 2 *n*, on obtient l'*acétoxy-3-prégnadiène-(5.17)-al-(21)* F. 183°-186°. On a, d'une façon analogue en partant du bromo-21-prégnadiène (4.17)-one-(3), préparé le *bromure de pyridinium-21-prégnadiène (4.17)-one-3* F. 213°-214°, la *nitrone* correspondante F. 152°-155° et le *prégnadiène-(4.17)-one-(3)-al (21)* F. 147°-152°. La décomposition thermique du bromure de pyridinium-21-prégnadiène (4.17)-one-(3) donne du prégnatriène-(4.16.20)-one-(3).

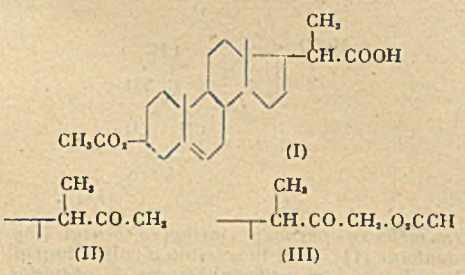
(Allemand.)

Sur les stéroïdes. XXIV. Sur les $\Delta_{4,6}$-3-cétones de la série de l'androstane et du prégnane; WETTSTEIN A. (*Helv. chim. Acta*, 1940, **23**, 388-399). — En traitant le Δ_5-androstène-3 *t*.17 *t*-diol-17-monobenzoate par la quinone et le butylate tert. de Al dans le toluène bouillant, on obtient le benzoate de déhydro-6-testostérone F. 257°-260° qui par saponification alcaline donne la *déhydro-6-testostérone* F. 209°-211° (*acétate* F. 143°-144°). En opérant d'une façon analogue avec la Δ_5-prégnène-3-ol-20-one, on obtient la *déhydro-6-progestérone* F. 147°-148° et avec la Δ_5-21-acétoxy-prégnène-3-ol-20-one, l'*acétate de 6-déhydro-désoxy-corticostérone* F. 115°-116°. En traitant le benzoate de testostérone par la quinone seule ou par la quinone en présence de butylate tert. de Al, on n'obtient pas de benzoate de 6-déhydro-testostérone. Le *benzoate de Δ_5-androstène-3-one-17-t-ol* a été obtenu en traitant le benzoate de dibromo-5.6-androstane-3-one-17 *t*-ol par la poudre de Zn dans l'alcool absolu, F. 178°-181°. En traitant ce composé par la quinone et le butylate tert. de Al, on obtient le benzoate de déhydro-6-testostérone. Étude de propriétés pharmacologiques des $\Delta_{4,6}$-3-cétones obtenues.

XXV. Homologues des hormones génitales. II. 20-Nor-progestérone; MIESCHER K., HUNZIKER F. et WETTSTEIN A. (*ibid.*, 400-404). En traitant le Δ_4-prégnène-20 α, 21-diol-3-one en solution dans le dioxane par l'acide periodique, on obtient le *Δ_4-17-formyl-androstène-3-one* ou *20-nor-progestérone* F. 151°-153° (*disemicarbazone* se décompose à 296°). Oxydé par l'air ce composé est transformé en acide Δ_4-3-céto-éthiocholènique.

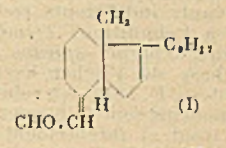
(Allemand.)

Sur les stéroïdes. XXIX. Homologues supérieurs de la progestérone et de l'acétate de désoxycorticostérone, WETTSTEIN A. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 311-317). — En appliquant les synthèses déjà publiées (Wettstein, *ib.*, 1940, **23**, 1371; *Bull.*, 1942, p. 107; Steiger et Reichstein, *ib.*, 1937, **20**, 1164) à l'ac. acétoxy-3*t*-*bis*-norcholénique (I), l'auteur prépare les homologues comportant le chaînon — CH(CH₃) — intercalé entre le cycle D et la chaîne latérale normale. Ils sont inactifs. Le chlorure de I donne par $IZnCH_3$ l'*acétoxy-3-t-nor-cholène-Δ_4-one-22* F. 177°-178°, saponifiée en *nor-cholène-Δ_5-ol-3t-one-22* F. 179°-181°, oxydée en *nor-cholène-Δ_4-dione-3.22* (II) F. 213°-215°. Le même chlorure d'acide donne par CH_2N_2 l'*acétoxy-3t-diazo-23-nor-cholène-Δ_5-one-22*, saponifiée en *hydroxy-3t-* ..., transformée par l'ac. acétique anhydre en *hydroxy-3t-acétoxy-23-nor-cholène-Δ_5-one-22* F. 152°-153°, oxydée en *acétoxy-23-nor-cholène-Δ_4-dione-3.22* (III) F. 167°-168°.

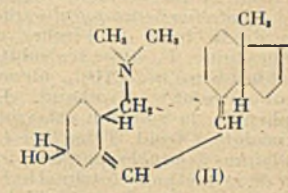


Recherches synthétiques sur la préparation de vitamines antirachitiques, synthèse partielle de la vitamine D_2 et de sa combinaison épi-3; DIMROTH K. et STOCKSTROM E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1263-1270). — La dégradation du dinitrobenzoate de vitamine D_2, selon Windaus et Riemann, fournit, entre autres produits, une aldéhyde (I):

$(C_9H_{17} = CH_3\text{-}CH\text{-}CH = CH\text{-}CH(CH_3)\text{-}CH(CH_3)_2$



(I)



(II)

qui est réduite par l'isopropylate d'Al en *alcool* correspondant $C_{11}H_{22}O$, F. 71°, le bromure de ce dernier est condensé, par son dérivé Mg, avec l'acétoxy-3-diméthylaminométhyl-6-cyclohexanone-1 (*chlorhydrate*, F. 191°), en un *alcool* tertiaire:

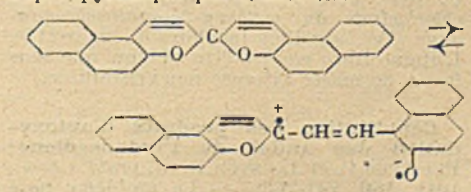
$C_{20}H_{39}O_3N$

dont il a été obtenu 2 variétés, F. 64° et 145°; cet alcool tertiaire est transformé par PBr_3 en bromure qui, par l'action de HOK, perd BrH et donne (II), qui existe sous 2 formes isomères F. 151° et 164°; chacun de ces isomères, soumis à la dégradation d'Hofmann, donne l'isomère F. 151°, un produit F. 109°, complètement identique avec la vitamine D_2 et l'isomère F. 164°, un produit F. 179°-180°, de très faible pouvoir rotatoire+, et dont le spectre ultra violet est semblable à celui de la vitamine D_2.

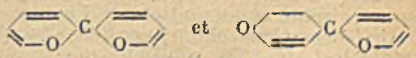
COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

Le rendement en furfural de divers tissus lignifiés; BERTRAND G. et BROOK G. (*C. R.*, 1942, **214**, 295-297). — L'étude commencée sur les bois et tissus lignifiés (*ibid.*, 1941, **213**, 961) a été étendue à d'autres tissus ou produits végétaux. Les pailles de céréales, feuilles d'alfa, coques de noix, permettent, comme le bois des Angiospermes, d'obtenir des quantités importantes de furfural. Par contre, les fibres textiles, en général peu ou pas lignifiées, et les poils de coton, qui ne le sont aucunement, ne donnent que des rendements faibles. Alors que le furfural provenant des tissus lignifiés est dû à la déshydratation et à la cyclisation d'un polyholoside, la gomme de bois ou xylane, celui qu'on obtient à partir des fibres végétales peut avoir une origine analogue, mais peut être dû aussi à l'hydrolyse acide des composés pectiques. L'enveloppe ou balle des grains de riz est susceptible de fournir une quantité particulièrement forte de furfural.

Sur l'ionisation intra-moléculaire; WIZINGER R. et WENNING H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 247-271). — Il est connu que les solutions, incolores à froid, du spirodinaphto-pyrane se colorent en bleu violet intense par la chaleur, la coloration disparaissant par refroidissement. Dilthey explique le phénomène par l'ouverture d'un anneau naphtopyranique par ionisation:



Les auteurs rapprochent ce fait du comportement analogue des triaryl-chlorométhanes; ils pensent qu'il dépend du caractère plus ou moins positif de l'atome de C. Plus ce caractère est accentué, plus basse est la température d'ionisation. Si le C est très positif, alors le spiropyrane est coloré même à froid. Ce caractère positif est dû à la présence de l'O pyranique, mais il peut être conditionné par d'autres circonstances et les auteurs ont recherché et préparé des composés présentant ce phénomène de coloration par la chaleur ou étant colorés à froid. Ils proposent une nomenclature nouvelle: les structures

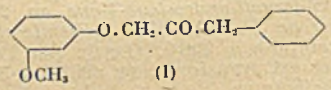


ne sont plus dénommées spiropyrane et isospiropyrane, mais dipyrylo-spirane et isodipyrylospirane. Quant aux composés ouverts par ionisation déjà à froid, ils sont nommés spiraïnes, par analogie avec les bétaïnes qui sont aussi des sels internes. Les auteurs font encore remarquer que la faculté d'ionisation par la chaleur est paral-

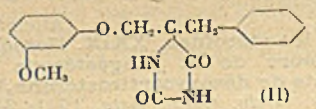
lèle en gros, à la faculté d'additionner des acides avec formation de sels colorés. Les nouveaux composés suivants ont été préparés : *diphényl-naphto-pyrane* condensation du diphényléthylène avec l'oxy-2-naphtaldéhyde-1 en présence de ClH F. 197°, incolore même à l'ébullition dans tous les solvants; *perchlorate d'o-oxystyryl-dianisyl-carbénium* F. 144°; ce composé hydrolysé par un acide donne le *dianisyl-benzo-pyrane* incolore à chaud et à froid dans les solvants indifférents; *N-méthyl-acridino-β-naphto-pyrylo-spirane* condensation du méthylsulfate de diméthyl, acridinium avec l'oxy-2-naphtaldéhyde-1, aiguilles incolores F. 233° en donnant un liquide bleu. Ses solutions dans C_6H_6, xylène, $CHCl_3$, alcool, chlorobenzène ayant un reflet faiblement bleu à froid deviennent d'un beau bleu à chaud. *N-méthyl-acridino-benzo-pyrylo-spirane* condensation du méthylsulfate de diméthyl-acridinium avec l'aldéhyde salicylique, F. 220°-221°; les solutions dans les solvants indifférents restent incolores même à l'ébullition. *Triméthyl-1.3.3-indolino-β-naphto-pyrylo-spirane* condensation de la base de Fischer avec l'oxy-2-naphtaldéhyde-1, F. 183°; ses solutions dans les solvants neutres sont faiblement colorées en violet à froid et intensément à chaud. *Triméthyl-1.3.3-indolino-benzo-pyrylo-spirane* condensation de la base de Fischer avec l'aldéhyde salicylique, F. 208°; ses solutions dans C_6H_6, chlorobenzène, $CHCl_3$, alcool et pyridine sont incolores à chaud. Dans l'oxyde de phényle, la solution est violette à chaud et incolore à froid. *Triméthyl-1.3.3-méthoxy-5-indolino-β-naphto-pyrylo-spirane*, condensation de la méthoxy-5-triméthyl-méthylène-indoline avec l'oxy-2-naphtaldéhyde-1, aiguilles incolores F. 151° en donnant un liquide rouge violet. Les solutions rouge violet dans C_6H_6, le xylène et le chlorobenzène foncent par chauffage et s'éclaircissent par refroidissement. *Triméthyl-1.3.3-méthoxy-5-indolino-benzo-pyrylo-spirane* condensation de la méthoxy-5-triméthyl-méthylène-indoline avec l'aldéhyde salicylique, aiguilles incolores F. 122° en donnant un liquide violet. Ses solutions dans C_6H_6, xylène, chlorobenzène, $CHCl_3$ sont incolores à chaud. La solution dans l'oxyde de phényle est incolore à froid et violet-bleu à chaud. *N-méthyl-acridino-méthoxy-8'-benzo-pyrylo-spirane* condensation du méthylsulfate de diméthyl-acridinium avec l'*o*-vanilline, F. 159°; ses solutions dans C_6H_6, xylène, pyridine sont incolores même à l'ébullition. *Triméthyl-1.3.3-indolino-méthoxy-8'-benzopyrylo-spirane* condensation de la base de Fischer avec l'*o*-vanilline, F. 122°; ses solutions dans C_6H_6 et le chlorobenzène sont incolores à chaud. Sa solution dans l'oxyde de phényle se colore en violet à chaud et redevient incolore à froid. *Triméthyl-1.3.3-méthoxy-5-indolino-méthoxy-8'-benzo-pyrylo-spirane* condensation de la méthoxy-5-triméthyl-méthylène-indoline avec l'*o*-vanilline, F. 151°, solutions incolores à chaud dans C_6H_6, xylène, chlorobenzène et pyridine. *N-éthyl benzthiazolino-β-naphto-pyrylo-spirane* condensation de l'iodure de N-éthyl-benzthiazolium avec l'oxy-2-naphtaldéhyde-1 en présence de pipéridine, F. 186°, un peu soluble dans C_6H_6 avec une coloration violette, sa solution dans l'alcool est rouge bleuâtre. *N-éthyl-benzsélénazolino-β-naphto-pyrylo-spirane* condensation de l'iodure de N-éthyl-benzsélénazolium avec l'oxy-2-naphtaldéhyde-1, F. 183°, solution violette dans C_6H_6, ses solutions dans l'alcool ou l'acétone deviennent violet rouge par addition d'eau. *N-méthyl-quinoléino-β-naphto-pyrylo-spirane* chauffage d'une solution de N-méthyl-méthylène-2-dihydro-1.2-quinoléine avec l'oxy-2-naphtaldéhyde-1, F. 233°, soluble dans l'alcool, l'acétone et la pyridine avec une coloration bleue. Si aux solutions dans l'alcool et l'acétone on ajoute H_2O, la coloration devient orangée. *Triphényl-1.4.6-pyridino-β-naphtopyrylo-spiraïne* condensation du sulfoacétate de méthyl-2-diphényl-4.6-pyrylium avec le β-oxynaphtaldéhyde, le sel coloré est isolé sous forme de perchlorate qui chauffé avec l'aniline donne le sel de N-phényl-pyridinium. Ce sel traité par HONa donne le spiraïne F. 267°. Dans les solvants organiques, il donne une solution bleue qui devient jaune par addition d'eau.

(Allemand.)

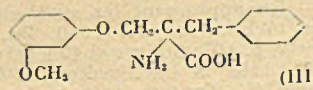
Synthèse du méthoxy-2-μ-amino-chromindane; PFEIFFER P. et SIMONS H. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 83-94). — A partir du monométhylesther de la résorcine et de l'acide monochloracétique, on prépare l'acide *m-méthoxy-phénoxyacétique*, F. 118°, puis son *amide*, F. 109°-110°. En déshydratant cette dernière par P_2O_5, on obtient le *m-méthoxy-phénoxyacétonitrile*, Eb_{15} : 167-168°, qui par traitement avec le chlorure de benzyle-magnésien conduit à la *m-méthoxy-phénoxy-phénylacétone* (I), F. 48°-49°, Eb_{12} : 220°-230° (*semicarbazone*, F. 143°). Sous pression de CO_2 avec $CO_2(NH_4)_2$ + CNK, (I) donne la



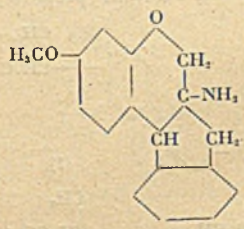
(I)



(II)



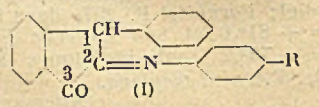
(III)



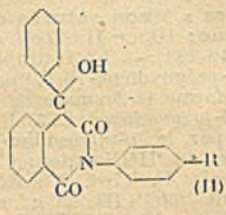
(IV)

(*m-méthoxy-phénoxy*)-*méthyl-5-benzyl-5-hydantoïne* (II), dont la scission alcaline fournit l'*acide β (m méthoxyphénoxy)-β' phényl-α-amino-isobutyrique* (III), F. 195°-200° (*sel de Cu* : cristaux violets). Le *dérivé acétylé* de (III), F. 232°, chauffé avec PO_4H_3 + P_2O_5, donne un mélange de 2 cétones cycliques isomères : *Cétone A* (produit principal) F. 134°-135°; *Cétone B*, F. 156°, dont l'une est la *méthoxy-7-acétylamino-3-benzyl-3-chromanone* et l'autre la (*m-méthoxy-phénoxyméthyl*)-*2-acétylamino-2-indanone*. Les deux cétones sont réduites par l'amalgame de Na en solution hydroalcoolique; chacune des cétones conduit à 2 alcools isomères *cis* et *trans* : *Alcool A_1*, F. 204°; *alcool A_2*, F. 159°; *alcool B_1*, F. 205°; *alcool B_2* F. 168°. Enfin la cyclisation des alcools A_1 et A_2 (les plus abondants) par PO_4H_3 + P_2O_5 donne un seul et même *méthoxy-2-μ-acétyl-aminochromindane*, F. 164°, dont la saponification donne le *chlorhydrate* du *méthoxy-2-μ-aminochromindane* (IV), aiguilles incolores F. 215°-217°. L'amine libre n'a pu être obtenu que sous forme de masse vitreuse non cristallisée.

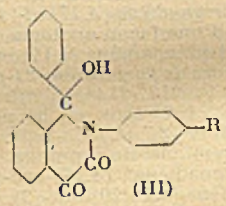
Constitution des produits d'autoxydation des aniles de l'indane-dione; PFEIFFER P. et JAENSCH E. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **159**, 241-263). — Le problème posé est de savoir si, dans l'autoxydation des aniles de formule (I) (Cf. 1D., *Ibid.*, 13-35), l'élargissement du noyau résulte de la migration du N entre les C 2 et 3 (formule II) ou entre les C 1 et 2 (formule III), Pour trancher cette question discutée, on synthétise les isoquinoléines (IV) et (V). On y parvient à partir de l'acide *benzile-o-carbonique*, qui donne par transposition le monohydrate de l'*acide lactone-carbonique* (VI) (lactone anhydre, F. 128°-130°; *méthylester* F. 96°). L'action de NH_3 sur le méthylester donne un mélange de 2 isomères : l'*amide* correspondante, F. 224° et l'*isoquinoléine* (IV), F. 193°. L'action de la méthylamine sur le méthylester de (VI) donne de même un mélange de la *méthylamide* correspondante, F. 168° et de l'*isoquinoléine* (V), F. 107°. On n'a pas réussi à obtenir avec l'aniline, la *p*-aminodiméthylaniline, la *p*-anisidine, des isoquinoléines analogues, même par des moyens détournés. Les composés (IV) et (V) présentent une halochromie caractéristique (coloration violette dans SO_4H_2 conc.). Les produits d'autoxydation des aniles n'ont pas cette propriété (jaune verdâtre dans SO_4H_2), ce qui exclut pour ces corps la constitution (II) et montre qu'ils doivent répondre à la formule générale (III). A l'occasion de cette



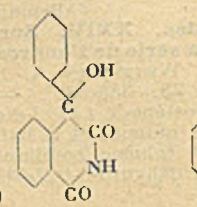
(I)



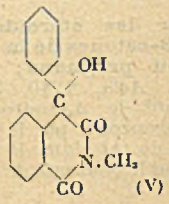
(II)



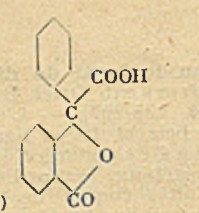
(III)



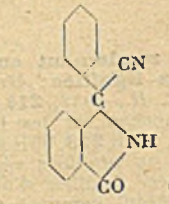
(IV)



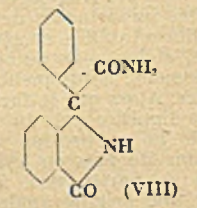
(V)



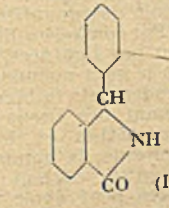
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)

étude, on avait d'autre part essayé de synthétiser (IV) et (V) à partir de l'acide *o*-benzoylbenzoïque, dont le méthylester avait été traité par CNK + $CO_2(NH_4)_2$ dans CO_2 sous

pression. Au lieu d'obtenir l'hydantoïne attendue, on avait eu un mélange du *nitrile* (VII), F. 227° et de l'*amide* (VIII), F. 269°-270°. Cette dernière a été identifiée par traitement à NO_2H, conduisant à l'acide correspondant qui perd facilement CO, en donnant la *phényl-3-phtalimidine* (IX) déjà connue, F. 218°-220°. L'acide *phényl-3-phtalimidinecarbonique-3* instable fournit par traitement au diazométhane un *méthylester* F. 165°, très stable.

Synthèse de l'homo-isophytol et d'un homologue de l'α-tocophérol comprenant un groupe isoprène de plus; KARRER P. et YAP K. S. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 639-645). — Le bromure de phytyle est condensé avec l'ester acétyl acétique; par décomposition cétonique, on obtient la *tétraméthyl-6.10.14.18-nonadécène 5-one-2* $Eb_{0,1}$: 157°. Par réduction (Pt-alcool) on a la ... *nonadécanone-2* $Eb_{0,1}$: 152°-154°, puis par fixation d'acétylène, la *pentaméthyl-3.7.11.15.19-hydroxy-3-eicosine-1-* $Eb_{0,01}$: 160°-164°. Celle-ci est hydrogénée (Pt-alcool) en .. *eicosène-1* $Eb_{0,02}$: 154°-157°; d_4^{20} = 0,8543 que Br_3P transforme en *bromure d'homophytyle* (*bromo-1-pentaméthyl-3.7.11.15.19-eicosène-2*. Ce dernier, en présence de Cl_2Zn sec. se condense avec la triméthyl-hydroquinone en *homo-α-tocophérol* [*tétraméthyl-2.5.7.8-(tétraméthyl-4'.8'.12'.16'-heptadécyl)₂ hydroxy-6-chromane*], huile visqueuse; *allophanate* F. 161°. Inactif à 3 mg, complètement actif à 30 mg.

(Allemand.)

La scission des hydramines; KROHNKE F. et SCHULZE A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1154-1157). — Les bromhydrates du phényl-1-pipéridino-2-éthanol-1 et du (méthylènedioxy-3'.4'-phényl)-1-pipéridino-2-éthanol-1, sont scindés par PO_4H_3 à 95 0/0, aux températures de 100° pour le 1er et 60° pour le 2e, respectivement en aldéhyde phénylacétique et pipéronal.

Action des anhydrides d'acides sur l'acénaphténone, transposition de l'α-naphtyl-γ-pyridylcétoxime; GHIGI E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1316-1318). — L'*α-naphtyl-γ-pyridylcétoxime*:

$C_{10}H_7C(=N.OH)-C_5H_4N$

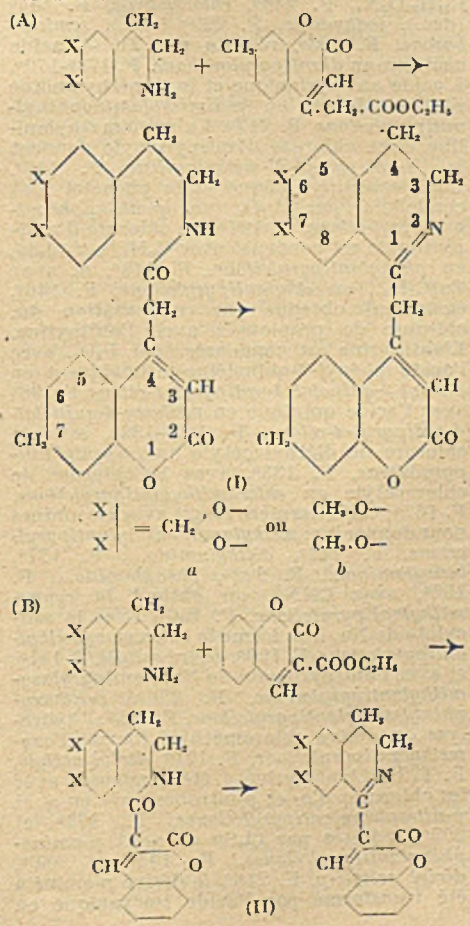
F. 185°-190°, traitée par PCl_5 est transposée dans l'*amide* $C_{10}H_7$-CO-NH-C_5H_4N, F. 70°, déc. à 110°-120°, *picrate*, F. 206°, hydrolysée par ClH concentré, à 160°, en acide α-naphtoïque et amino-4-pyridine. Une petite partie de l'oxime est transposée dans l'amide isomère $C_{10}H_7$-NH-CO-C_5H_4N, car on trouve aussi de l'acide isonicotinique parmi les produits d'hydrolyse.

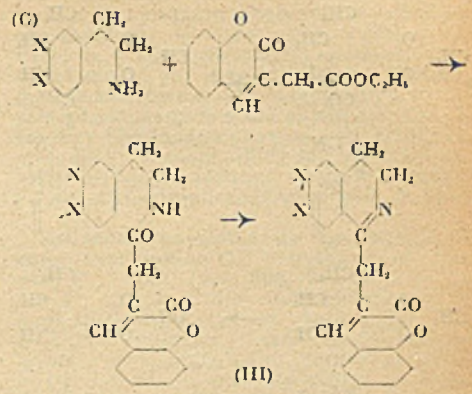
Synthèse de quelques naphtylpyridylcétones; GHIGI E. (*Ber. dtsch. Chem. Ges.*, 1942, **75**, 1318-1323). — La condensation du naphtalène avec le chlorure de l'acide α-picolinique, par Cl_3Al, fournit la *β-naphtyl-α-pyridylcétone*, F. 50°-51°, *picrate*, F. 171°-172°, hydrolysée par HOK à 160° en acide β-naphtoïque, *oxime*, F. 216°-217°; il se forme aussi un peu d'*α-naphtyl-β-pyridylcétone*, *picrate*, F. 151°. L'acide nicotinique et le naphtalène donnent l'*α-naphtyl-β-pyridylcétone*, *picrate*. F. 157°; il se forme aussi un peu de β-naphtyl-β-pyridylcétone. Avec l'acide isonicotinique, on obtient de même l'*α-naphtyl-γ-pyridylcétone*, *picrate*, F. 168°. L'acide isonicotinique est oxydé par H_2O_2 en un *N-oxyde* $C_6H_5O_3N$, F. 266°, et l'acide (pyridine-γ-carboyl-)-8-naphtalène-carbonique-1, en un *N-oxyde* $C_{17}H_{11}O_4N$, F. 265°.

Sur quelques dérivés de l'amide nicotinique; GAUTIER J. A. et LEROI E. (*C. R.*, 1942, **214**, 368-370°). — Le scaractères analytiques de l'amide nicotinique ont été étudiés sur un échantillon F. 128° (bloc. non corr.) et les dérivés suivants ont été préparés: chlorhydrate F. 200°, iodhydrate F. 195° (déc.), nitrate F. 200° (déc.), picrate $C_6H_5N_2O$, $C_6H_3N_3O_7$, F. 182°; chloromercurate Cl_2Hg, 2 $C_6H_6N_2O$, F. 218°; composés d'addition NO_3Ag, 2 $C_6H_6N_2O$, cristaux peu solubles se décomposant vers 190°; periodures instables se transformant en $C_6H_6ON_2I$, poudre cristalline brune, F. 147°, stable à l'état sec, perdant tout son I en milieu aqueux. L'amide donne également des dérivés de la fonction amide par substitution des atomes H du groupement fonctionnel: dérivé mercurique $(C_5H_4N\text{-}CONH)_2Hg$ par dissolution d'oxyde jaune dans une solution concentrée d'amide, cristaux incolores très stables, F. 293°; dérivé monoargentique $C_6H_6N_2OAg$ par addition à la solution d'amide de la quantité calculée de NO_3Ag en présence de HONa en excès. De tous les dérivés d'addition et de substitution on peut régénérer l'amide à l'état de pureté, de sorte qu'ils pourront être utilisés pour sa caractérisation ou sa purification.

Sur la combinaison des bases pyridiques avec les phénols; WILL H. (*Brennst. Chem.*, 1942, **23**, 271-273). — Les phénols seraient susceptibles de se combiner avec la pyridine pour donner des composés d'addition tels que 2 C_6H_5O + C_5H_5N. Ceci expliquerait les difficultés rencontrées pour séparer les phénols des bases pyridiques.

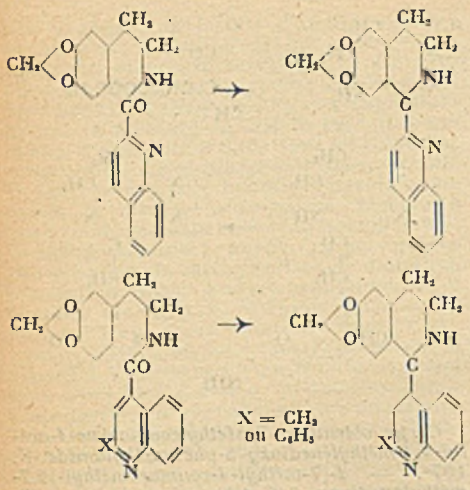
Recherches dans la série de l'isoquinoléine. V; DEY B. et SANKARAN K. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 1-22). — La synthèse des 1-coumarylisoquinoléines à partir de l'homopipéronylamine et de l'homovératrylamine, d'une part, et des acides 7-méthylcoumarine-4-acétique, coumarine-3-carbonique et coumarine-3-acétique, d'autre part, a été effectuée au moyen de la méthode de Bischler-Napieralsky, selon les schémas suivants:





Corps obtenus: *7-Méthylcoumarine-4-acétyl-3.4-méthylènedioxy-β-phénylléthylamide* F. 197°. — *1-(7-méthyl-4-coumarométhyl-)6.7-méthylènedioxy-3.4-dihydroisoquinoléine*, F. 184°; *bromhydrate*, F. 268°; *iodométhylate*, F. 228°; *nitrate*, F. 156°; *picrate*, F. 248°; *chlorhydrate*, F. 265°. — *1-(7-méthyl-4-coumarométhyl-)-6.7-méthylènedioxy-1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine*, F. 175° (déc.); *chlorhydrate*, F. 214°; *picrate*, F. 207°; *dérivé acétylé*, F. 204°. — *7-méthyl-4-coumarine-acétyl-3.4-diméthoxy-β-phénylléthylamide*, F. 174°. — *1-(7-méthyl-4-coumarométhyl-)6.7-diméthoxy-3.4-dihydroisoquinoléine*, F. 181°; *chlorhydrate*, F. 108°; *bromhydrate*, F. 207°; *iodométhylate*, F. 182°; *picrate*, F. 210°. — *1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine* correspondante, huile; *chlorhydrate*, F. 98°; *picrate*, F. 165°. — *1-(3-coumaryl-)6.7-méthylènedioxy-3.4-dihydroisoquinoléine*, F. 94°. — *1-(3-coumaryl-)3.4-méthylènedioxy-β-phénylléthylamide*, F. 214°. — *1-(3-coumaryl-)6.7-méthylènedioxy-3.4-dihydroisoquinoléine*, F. 253°; *chlorhydrate*, F. 221°; *bromhydrate*, F. 214°; *iodométhylate*, F. 218°; *picrate*, F. 213°. — *1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine* correspondante, huile; *chlorhydrate*, F. 196°-204°. — *1-(3-coumaryl-)3.4-diméthoxy-β-phénylléthylamide*, F. 158°. — *1-(3-coumaryl-)-6.7-diméthoxy-3.4-dihydroisoquinoléine*, F. 194°; *chlorhydrate*, F. 204°; *bromhydrate*, F. 212°; *picrate*, F. 238°. — *1-(3-coumaryl-)-6.7-diméthoxy-1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine*, F. 187°; *chlorhydrate*, F. 248°; *picrate*, F. 228°. — *Acide coumarine-3-acétique*, F. 158°; *ester éthylique*, F. 88°. — (*Coumarine-3-acétyl-)3.4-méthylènedioxy-β-phénylléthylamide* F. 202°. — *1-(coumarométhyl-)6.7-méthylènedioxy-3.4-dihydroisoquinoléine*, F. 175°; *chlorhydrate*, F. 224°; *iodométhylate*, F. 225°; *picrate*, F. 213°. — *1-(3-coumarométhyl-)6.7-méthylène-dioxy-1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine*, huile; *chlorhydrate*, F. 110°; *picrate*, F. 187°. — *Coumarine-3-acétyl-3.4-diméthoxy-β-phénylléthylamide*, F. 212°. — *1-(3-coumarométhyl-)6.7-diméthoxy-3.4-dihydroisoquinoléine*, F. 222°; *chlorhydrate*, F. > 360°; *bromhydrate*, F. 240°; *picrate*, F. 222°. — *1-(3-coumarométhyl-)6.7-diméthoxy-1.2.3.4-tétrahydroisoquinoléine*, huile; *chlorhydrate*, F. 236°. Les dihydroisoquinoléines sont des bases faibles de couleur jaune; leurs sels sont incolores. Les tétrahydroisoquinoléines sont des bases fortes, incolores.

Recherches dans la série de l'isoquinoléine. VI; DEY B. et ALAMELA B. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 245-255). — Les acides quinaldine-, méthyl-2 et phényl-2-cinchoniniques ont été condensés avec l'homopipéronylamine. Les amides obtenus ont conduit par cyclisation aux dihydro-3.4-isoquinoléines correspondantes. Ce sont des bases incolores, bien définies, formant avec les acides minéraux des sels de couleur jaune foncé.



Corps obtenus : *α-quinoléyl-β-méthylènedioxy-3.4-phénylèthylamide*, F. 110°; *chlorhydrate*, F. 167°; *picrate*, F. 115°. — *Quinoleyl-1.2'-méthylènedioxy-6.7-dihydro-3.4-isoquinoléine*, F. 118°; *chloroplatinate*, F. 210°; *chlorhydrate*, F. 241°; *picrate*, F. 210°; *iodométhylate*, F. 245°. — *Acide α-méthylcinchoninique*, F. 241°; *ester méthylique*, F. 60°-61°. — *α-méthyl-γ-quinoléyl-β-méthylènedioxy-3.4-phénylèthylamide*, F. 153°; *chlorhydrate*, F. 194°; *picrate*, F. 190°; *iodométhylate*, F. 197°. — *Méthyl-1.2'-quinoléyl-4'-méthylènedioxy-6.7-dihydro-3.4-isoquinoléine*, F. 114°; *chloroplatinate*, F. 250°; *chlorhydrate*, F. 243°; *iodométhylate*, F. 254°; *picrate*, F. 221° (déc.). — *Acide α-phénylcinchoninique* F. 208°-209°; *ester méthylique*, F. 61°. — *α-phényl-γ-quinoléyl-β-méthylènedioxy-3.4-phénylèthylamide*, F. 185°. — *Phényl-1.2'-quinoléyl-4'-méthylènedioxy-6.7-dihydro-3.4-isoquinoléine*, F. 167°; *chlorhydrate*, F. 205°; *chloroplatinate*, F. 290° (déc.); *picrate*, F. 211° (déc.); *iodométhylate*, F. 286° (déc.).

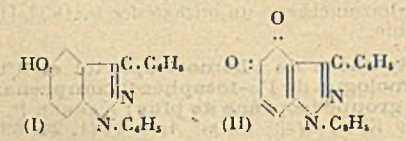
Sur l'acide phényl-1-diméthyl-2.3-pyrazolone-5-carbonique-4 et ses dérivés; Kaufmann H. P. et Huang L. S. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1214-1236). — On a transformé, par condensation avec $COCl_2$, l'antipyrine en *acide phényl-1-diméthyl-2.3-pyrazolone-5-carbonique-4* (*acide antipyrinoïque*), F. 213° (déc.) donnant la *nitro-4-antipyrine*, F. 273°, par action de NO_3H, et l'homoantipyrine en *acide phényl-1-éthyl-2-méthyl-3-pyrazolone-5-carbonique-4*, F. 178°. Le *chlorure d'antipyrinoyle*, F. 171°-174°, est condensé avec CNH, dans la pyridine, en cyanure (Ar-CO-CN), F. 174°, et avec les alcools dans les *esters*, *méthylique*, F. 158°, *éthylique*, F. 152°, *isobutylique*, F. 111°, *isoamylique*, F. 99°, *benzylique*, F. 126°, *phénylique*, F. 198°, *α-* et *β-naphtyliques* F. 175° et 186°, *o-oxyquinolylique*, F. 217°, *β-chloréthylique*, F. 144°, ce dernier est transformé par CNK en *ester β-cyanoéthylique*, F. 230° (déc.), par NH_3 et les amines en *esters β-aminoéthylique*, F. 260° (déc.), *β-méthylaminoéthylique*, F. 208°, *β-diméthylaminoéthylique*, F. 202° (déc.), *β-diéthylaminoéthylique*, F. 135°, *β-anilinoéthylique*, F. 242° (déc.), *β-diphénylaminoéthylique*, F. 134°, *β-éthoxy-4-anilinoéthylique*, F. 186°, *β-carbéthoxy-4-anilinoéthylique*, F. 175°, *o-carbométhoxyphénylique*, F. 138°, *o-carbophénoxyphénylique*, F. 179°, *o-méthoxyphénylique*, F. 163°-165°, de la *quinine*, F. 265°, de la *lactophénine*, F. 160°; la condensation de l'éther β-chloréthylique avec l'urée et avec l'uréthane fournit respectivement la *β-antipyroyloxyéthylurée*, F. 130°, et la *β-antipyroyloxyéthyluréthane*, F. 138°. Le chlorure d'antipyroyle a aussi été transformé en *amide*, F. 242°-243°, *nitrile*, F. 224°, *anilide*, F. 250°, *monométhylamide*, F. 207°, *diméthylamide*, F. 211°, *diéthylamide*, F. 107°, *benzylamide*, F. 141°, *p-phénétidide*, F. 186°, *amide de la p-amino-acétanilide*, F. 260° (déc.), *diphénylamide*, F. 208°, *α-* et *β-naphtylamides*, F. 210° et 230°, *p-toluidide*, F. 208°, *diméthyl-2.4-anilide*, F. 172°, *m-* et *p-nitranilides*, F. 245° et 230°, *pipéridide*, F. 169°, *α-pyridylamide*, F. 197°, *phtalimide*, F. 186° (déc.), *antipyrylamide*, F. 246°,5; *N.N'-bis-antipyroyl-éthylènediamine*, F. 234°, *...p-phénylènediamine*, F. 370° (déc.), *...benzidine*, F. 304°, *...diamino-3.5-pyridine*, F. 298°, *uréide*, F. 251° (*dérivé N-acétylé* de cette uréide, F. 249°, *dérivé N-éthylé*, F. 252°. Le chlorure d'antipyroyle a aussi été condensé avec : *adaline*, $C_{11}H_{12}O_4N_4Br$, F. 182°, *bromural*, F. 135°, *ester éthylique du glycocolle*, F. 128°, *acide o-aminobenzoïque*, F. 228° *anesthésine*, F. 194°, *p-aminobenzoate d'isobutyle*, F. 203°, *sulfanilamide*, F. 261°, *diméthylamide sulfanilique*, F. 188°, la condensation de l'antipyrine avec le chlorure de l'acide N.N-diéthylaminosulfonylcarbanilique, dans la pyridine, donne la *diéthylamide N-antipyroylsulfanilique*, F. 174°. L'acide antipyrinoïque donne, avec l'anhydride acétique, un *anhydride mixte* :

$C_{14}H_{14}O_4N_2$, F. 154°

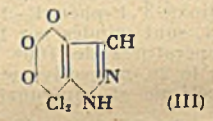
la réaction de divers chlorures d'acides sur l'antipyrinoate de Na a fourni les *anhydrides mixtes* : *antipyrinoïque* et *diéthylacétique*, F. 218° (déc.), *benzoïque*, F. 185°, *benzènesulfonique*, F. 103°, et *p-toluènesulfonique*, F. 102°.

Sur les antipyrylcétones; Kaufmann H. P., Huang L. S. et Buckmann H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1236-1247). — L'acide antipyrinoïque est condensé avec l'antipyrine, par P_2O_5, en *diantipyrylcétone* $C_{23}H_{22}O_3N_4$, F. 246°, *chlorhydrate*, F. 184° (déc.), *iodhydrate*, F. 229° (déc.), *semicarbazone*, F. 263°, réduite par Zn + acide acétique en *diantipyrylméthane*, F. 178°-179°. L'acide antipyrinoïque et la diméthylaniline sont condensés en *p-diméthylaminophénylantipyrylcétone*, F. 217°. La monométhylaniline et le chlorure d'antipyrinoyle donnent la *N-antipyroyl-N-méthylaniline*, F. 147°. L'acide antipyrinoïque et le phénétol sont condensés par P_2O_5 en *p-éthoxyphénylantipyryl-cétone*, F. 194°. Le chlorure d'antipyrinoyle est condensé avec C_6H_6, par Cl_3Al, en *phénylantipyrylcétone*, F. 148°, et avec $Zn(C_2H_5)_2$ en *éthylantipyrylcétone*, F. 146°, également obtenue par condensation du chlorure de propionyle avec l'antipyrine. L'antipyrine est condensée. par P_2O_5, avec l'acide phényl-2-quinoléine-carbonique-4 en *phényl-2-quinolyl-4-antipyryl-4-cétone*, F. 198° avec l'acide quinique en *méthoxy-6-quinolyl-4-antipyryl-4-cétone*, F. 126°-132°, avec le chlorure de diéthylacétyle en *isopentylantipyrylcétone*, F. 133°, avec le chlorure de chloracétyle en *chlorométhylantipyrylcétone*, F. 167°; cette dernière réagit avec les amines pour donner les : *méthylaminométhylantipyrylcétone*, F. 242°, *diéthylamino...*, F. 177°, *benzylamino...*, F. 222°, *phénylamino...*, F. 152°, avec CNNa. on obtient la *cyanométhylantipyrylcétone*, F. 156°, avec le salicylate de Na, il se forme la *salicoyloxyméthylantipyrylcétone*, F. 196°, *dérivé acétylé*, F. 141°, et avec l'antipyrinoate de Na, l'*antipyryloxyméthylantipyrylcétone*, F. 256°, *p-Ethoxyphénylméthylantipyrylcétone*, F. 185°; l'hydrolyse du dérivé chlorométhylé fournit l'*oxyméthylantipyrylcétone*, F. 121°, *dérivé acétylé*, F. 175°. L'antipyrine a été condensée avec les chlorures d'*o-* et *p-*nitrobenzoyle en *o-* et *p-nitrophénylantipyrylcétones*, F. 172° et 209°, réduites par Cl_3Sn en *o-* et *p-aminophénylantipyrylcétones*, F. 144° et 260°, *dérivé acétylé-p*, F. 216°, le dérivé *p*-aminé a été transformé par l'acide isocyanique en une *urée*, F. 223°, et par l'isocyanate de phényle en une *phénylurée*, F. 210°.

Recherches dans la série de l'indazole; Fries K., Fabel K. et Eckhardt H. (*Ann. chem.*, 1942, **550**, 31-49). — L'*amino-5-diphényl-1.3-indazole*, F. 123°, est transformé par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque, en *oxy-5-diphényl-1.3-indazole* (I),



F. 196°, *dérivé acétylé*, F. 82°, *dérivé bromé-4*, F. 146°; ce dernier traité par Br dans l'acide acétique, donne un dibromure quinonique (Br_2 à la place de O dans II), qui régénère le dérivé bromé-4 par réduction au moyen de Cl_2Sn, et qui est hydrolysé dans la *diphényl-1.3-indazolquinone-4.5* (II) F. 208° (déc.), *quinoxaline* correspondante $C_{18}H_{14}N_4$, F. 165° en se resolidifiant, puis F. 185°. Le *dinitro-5.6-indazole*, F. 224° (déc.), est réduit en *diamino-5.6-indazole*, F. 275° (déc.), lequel donne, par diazotation le *triazolo-1.2.3-indazole*, F. > 300° (déc.); le diaminoindazole, chauffé avec ClH-2 *n*, à 170°-180°, fournit le *dioxy-5.6-indazole*, F. 235°; *dérivé diacétylé*, F. 143°, bromé en *dibromo-4.7-dioxy-5.6-indazole*, F. 184° (déc.), *bromhydrate*, F. 200° (déc.), *dérivé triacétylé*, F. 162°. La chloruration de la diamine précédente ne donne pas le dérivé dioxo-5.6-tétrachloro-4.7 attendu, mais le dichloro-4-trioxo-5.6.7-*tétrahydro-4.5.6.7-indazole* (III), F. 170°

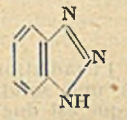


(déc.), réduit par Cl_3Sn en *tétraoxy-4.5.6.7-indazole*, F. 225° (déc.), *dérivé tétracétylé*, F. 181°, oxydé par l'air en *dioxy-5.6-indazolquinone*, F. 290°-300° (déc.), et par NO_3H en *tétraoxo-4.5.6.7-tétrahydro-4.5.6.7-indazole*, puis en acide pyrazole-dicarbonique-4.5. L'indazole, qui est hydrogéné sur Pd en *tétrahydro-4.5.6.7-indazole*, F. 83°, n'est pas hydrogéné sur le catalyseur mixte Ni-Co-Cu; on a hydrogéné de même les méthyl-1- et 2-indazoles en *tétrahydro-méthyl-1-indazole*, huile, *picrate*, F. 148°, et *tétrahydro-méthyl-2-indazole*, *picrate*, F. 169°. L'amino-6-indazole a été copulé avec le chlorure de diazobenzène en *phénylazo-7-amino-6-indazole*, F. 164°, réduit par Cl_3Sn en *diamino-6.7-indazole*, F. 181°, *quinoxaline* correspondante $C_{13}H_{10}N_6$, F. 257°, on a transformé de même les méthyl-1 et 2-indazoles en *phénylazo-7-méthyl-1.2-amino-6-indazoles*, F. 202° et 237° (déc.). Les amino-5 et 6-indazoles ont été transformés en *dérivés benzylidéniques*, F. 196° et 155°, facilement scindés par ClH à la température ordinaire, et transformés dans l'alcool bouillant en *dihydroacridines* correspondantes $C_{20}H_{18}N_2$, F. 360° et 360°.

Spectres Raman et structure des complexes cétoniques de l'antipyrine et de la carvone; Taboury F. J. (*C. R.*, 1942, **214**, 764-767). — Un complexe cristallisé contenant une molécule d'hydrate de chloral pour une molécule d'antipyrine a été préparé par simple évaporation de la solution alcoolique des constituants. La comparaison de son spectre Raman avec celui de l'antipyrine solide montre que la raie 1658 cm^{-1} de l'antipyrine, relative à la double liaison C = O de la fonction cétonique, est profondément modifiée dans le complexe. On retrouve le même phénomène en comparant

le spectre de la carvone avec celui du dérivé d'addition cristallisé qu'elle donne avec SH_2. Ce fait semble indiquer que dans les deux cas la liaison des molécules met en jeu le groupement fonctionnel et non les atomes N. La double liaison C = O paraissant cependant subsister, il faudrait faire appel à l'apparition de nouvelles valences à l'oxygène.

Sur l'absorption ultraviolette des benzotriazols, des pyridones et de leurs sels; SPECKER H. et GAWROSCH H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1338-1348). — La courbe d'absorption du benzotriazol présente 2 maxima à 2750 Å et 2540 Å, son sel de Na ne présente plus qu'un maximum à 2750 Å, la bande 2540 disparaît et la courbe d'absorption est plus étroite. Les courbes d'absorption des méthyl-1 et éthyl-1-benzotriazols sont très voisines de celle du benzotriazol; le méthyl-2-benzotriazol présente un seul maximum à 2750 Å. Les chlorhydrates se comportent de manière analogue. Le spectre du benzotriazol correspond à la constitution (I). L'α-pyridone

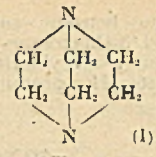


(I)

présente 2 maxima d'absorption à 2970 et 2270 Å; la N-méthyl-α-pyridone donne un spectre presque semblable, maxima à 3000 et 2270 Å; la salification de l'α-pyridone par CH_3ONa ne modifie sensiblement pas le spectre; dans le cas de l'α-éthoxypyridine le maximum d'absorption est déplacé de 300 Å vers l'ultra-violet par rapport à celui de l'α-pyridone, ce qui indique que cette dernière est un composé oxo. La γ-pyridone présente un maximum d'absorption à 2560 Å, la N-méthyl-γ-pyridone à 2625 Å; la salification par CH_3ONa de la γ-pyridone déplace l'absorption vers l'ultra-violet, le spectre d'absorption de la γ-méthoxypyridine est entièrement différent de celui de la γ-pyridone. La courbe d'absorption de la β-pyridone présente un maximum à 2770 Å, à peine modifié par CH_3ONa; l'absorption de la β-méthoxypyridine est assez voisine de celle de la β-pyridone, ce qui indique pour la β-pyridone une structure phénolique.

L'action des complexes ferriques sur la chimieluminescence du luminol; WEBER K., REZEK A. et VOUK V. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1141-1153). — La luminescence du luminol est augmentée considérablement par la présence de catalyseurs ferriques; parmi ces derniers on a examiné l'action du ferricyanure de K (100 fois), de l'éthylènediimine-chloroferrate d'aldéhyde salicylique (140 fois), de la chlorhaemine (700 fois), de la ferritine (879 fois), de la méthémoglobine (420 fois) et de la catalase (136 fois); le catalyseur réagit de manière irréversible; le maximum de la luminescence correspond à une concentration déterminée de HONa de la solution, concentration qui est comprise entre 0,025 et 0,05 mol. HONa par litre.

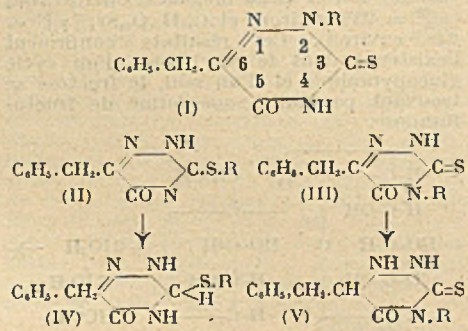
Sur la triéthylènediamine, bicyclo-2.2.2-diaza-1.4-octane; HROMATKA O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1302-1310). — D'après Jones et Burns (*J. Am. Chem. Soc.*, 1925, **47**, 2966), la morpholine est obtenue avec un rendement de 48 0/0 par chauffage du chlorhydrate de diéthanolamine à 200-210°. L'auteur n'a pu obtenir par cette méthode qu'un rendement de 20 0/0 de la théorie. Il se forme, en outre, une forte proportion de substances d'Eb. plus élevée, desquelles il a isolé la *triéthylènediamine* (I), F. 158°-160°, *p-nitrophénolate*,



(I)

F. 183°, *chlorhydrate*, inf. 280°, *oxalate acide*, F. 287° (déc.), *phénolate*, F. 123°, *picrate*, inf. 280°, *styphnate*, déc. > 280°. La triéthylènediamine a aussi été préparée en chauffant à 220°-230° les chlorhydrates de mono- et diéthanolamine, avec un rendement de 55,6 0/0, ou le chlorhydrate de triéthanolamine avec NH_4Cl.

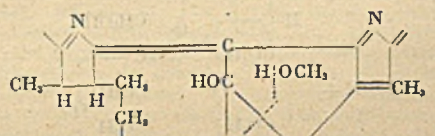
Action de l'amalgame de sodium sur les dérivés monoalcoylés isomères de position de la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4; CATTELAIN E. (*C. R.*, 1942, **214**, 429-431). — Alors que la thiocéto-3 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 soumise à l'action de l'amalgame de Na s'hydrogène en 1.6 après ouverture du cycle en 4.5 par hydratation, ses trois dérivés monoalcoylés isomères de position, traités dans les mêmes conditions, conservent tous la structure cyclique, tout en se comportant différemment les uns des autres. Les dérivés monoalcoylés-2 (I) restent inattaqués. Les



(I) (II) (III) (IV) (V)

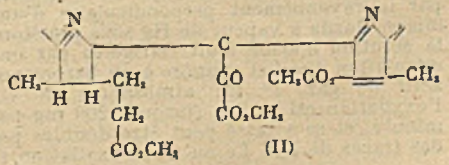
dérivés monoalcoylés-3 (II) fixent 2 H en position 3.4 en donnant les dérivés monoalcoylés-3 de la thiocéto-3 dihydro-3.4 céto-5 benzyl-6 triazine-1.2.4 (IV). Les dérivés monoalcoylés-4 (III) fixent 2 H en 1.6 en donnant les dérivés monoalcoylés-4 (V), nettement plus acides que les dérivés dihydrogénés en 3.4.

Sur l'oxy-10-mésophaeophorbide a et sa transformation directe en mésopurpurine-7; STRELL M. (*Ann. chem.*, 1942, **550**, 50-66). — L'oxy-10-mésométhylphaeophorbide *a* (I), F. 225°, obtenu par



(I)

oxydation du mésométhylphaeophorbide au moyen de MnO_4K dans la pyridine, traité par CH_3OH + 1 0/0 HONa anhydre, ou par CH_3N_2 + CH_3O, dans N_2, à l'abri de l'air, est transformé en *ester triméthylique de la mésopropurpurine-7* (addition de CH_3OH à l'endroit indiqué dans I), suintant à 180°, F. 201°, oxydée par l'air ou par Cl_3Fe en



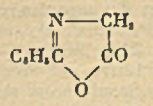
(II)

mésopurpurine-7 (II) laquelle s'obtient directement si la réaction précédente est effectuée en présence de l'air. Par l'action de CH_3ONa + 20 0/0 HONa, (I) est transformée directement en mésochlorine-7, instable, mésorhodochlorine et rodoporphyrine. Le mésophaeophorbide a été oxydé par MnO_4K en oxy-10-phaeoporphyrine a_1. L'oxy-10-mésométhylphaeophorbide est isomérisé par 1H dans l'acide acétique en ester diméthylique de l'oxy-10-phaeoporphyrine a_1, F. 270°.

Synthèse partielle de la formyl-6 méso-isochlorine C_4; FISCHER H. et GERNER F. (*Ann.*, 1942, **553**, 146-165). — Le sel de Cu de l'ester diméthylique de la meso-isochlorine C_4 est transformé par Br_4Sn + chlorure d'urée en un *dérivé bromé* (?) $C_{33}H_{41}O_4N_4Br$, déc. vers 130°, et par l'oxyde de méthyle chloré + Br_4Sn en un *éther méthylique-6* $C_{35}H_{44}O_5N_4$, F. 159°; on a préparé de manière analogue l'*ester méthylique de la méso-bromophyllochlorine*, $C_{33}H_{39}O_2N_4Br$, déc. vers 120°, et l'*ester méthylique de la γ-formyl-bromo-pyrroporphyrine*, $C_{33}H_{39}O_3N_4Br$, F. 224°, les *esters méthyliques* de la *méthoxy-6-mésophyllochlorine* $C_{35}H_{44}O_3N_4$, F. 168°, et de la *méthoxy-6-γ-formylpyrroporphyrine* $C_{35}H_{46}O_4N_4$, F. 279°. Le méthoxy de l'isochlorine a été déméthylé par BrH en *ester diméthylique du carbinol-6 de la méso-isochlorine C_4*, $C_{34}H_{44}O_3N_4$, F. 151°, oxydé par MnO_4K dans la pyridine en *ester diméthylique de la formyl-6-méso-isochlorine C_4*, $C_{34}H_{42}O_3N_4$, F. 159°.

Sur la desvinylphyllochlorine, sa synthèse partielle, et la desvinyl-2-acétyl-2-phyllochlorine; FISCHER H. et BALAZ F. (*Ann.*, 1942, **553**, 166-186). — La mésophyllochlorine synthétique forme les *complexes, ferreux* $C_{31}H_{34}O_2N_4FeCl$, F. 237° et *cuivrique* $C_{31}H_{34}O_2N_4Cu$, F. 150°. Le complexe Fe de l'ester méthylique de la phyllochlorine, chauffé dans la résorcine à 175°, fournit l'*ester méthylique de la desvinylphyllochlorine* $C_{31}H_{36}O_2N_4$, F. 156°, *complexe ferreux*, $C_{31}H_{35}O_2N_4FeCl$, F. 209°. L'*ester de la vinylphylloporphyrine-haemine* $C_{33}H_{35}O_4N_4FeCl$, F. 288°, chauffée dans la résorcine à 200°, donne l'*ester de la deséthyl-2-phylloporphyrine* $C_{31}H_{36}O_2N_4$, F. 214°, *sel de Fe*, F. 290°, lequel traité par Na + alcool amylique, donne l'*ester de la desvinyl-2-phyllochlorine* $C_{31}H_{38}O_2N_4$, F. 147°. L'ester de la phyllochlorine, traité par BrH, donne l'*α-oxy-2-mésophyllochlorine-ester*, $C_{35}H_{40}O_3N_4$, F. 131°, *α-méthoxy* correspondant F. 130°-140°, l'α-oxy... est oxydé par MnO_4K dans la pyridine en *desvinyl-2-acétyl-2-phyllochlorine-ester*, $C_{33}H_{38}O_3N_4$, F. 206°. L'ester méthylique de la desvinyl-2-phyllochlorine a été transformé aussi en *dérivé diacétylé-2.6*, F. 199°, et bromé en $C_{31}H_{36}O_2N_4Br_2$, F. 182°.

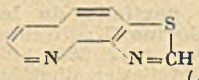
Action du diazométhane sur le chlorure de l'acide hippurique; KARRER P. et BUSSMANN G. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 645-646). — Il se forme un anhydride de l'ac. hippurique, la phényl-2-oxazolone, se condensant avec le benzaldéhyde en *phényl-2-benzal-4-oxazolone*, F. 165°.



(Allemand.)

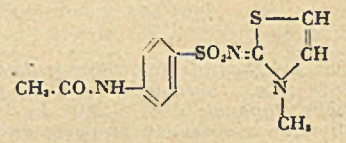
Sur la préparation du pyridino-2'.3':4.5-benzothiazole (quinothiazole); ERLENMEYER H. et UEBERWASSER H. (*Helv. chim. Acta*, 1940, **23**, 328-332). — En traitant la nitro-2-phénylthiourée par Br_2 dans $CHCl_3$ par Br_2, on obtient l'*amino-2-nitro-4-benzothiazole* F. 254°. Ce composé en solution dans PO_4H_3 est diazoté par un

mélange de NO_2H et NO_2Na à — 15°-10°. En remplaçant le groupement diazonium par Cl par la méthode de Gattermann, on obtient le *chloro-2-nitro-4-benzothiazole* F. 169°-170°. En réduisant ce composé par H_2 en présence de Ni Raney, on obtient le *chloro-2-amino-4-benzothiazole* F. 87°-89°. En traitant ce composé par I.H et P, on obtient l'*amino-4-benzothiazole* F. 94°. Par la réaction de Skraup, l'amino-4-benzothiazole est transformé en *quinothiazole* F. 158° de constitution suivante :

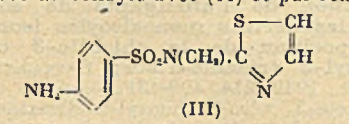


(Allemand.)

Méthyl-3-thiazolone-(p-amino-benzène-sulfonyl-)-imide; Hartmann M. et Druey J. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 536-538). — La méthylation du (*p*-acétylamino-benzène-sulfamido) 2-méthyl-4-thiazol se fait à l'at. N du cycle thiazol et non à celui du groupe sulfamide. On obtient le même produit F. 270° par la condensation du *p*-acétyl-amino-benzène-sulfochlorure (I) avec la méthyl 3-thiazolone-2-imide et par méthylation du (*p*-acétylamino-benzène-sulfamido)-2-thiazol (II); produit saponifié, F. 246°.



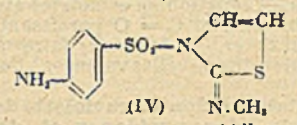
Par contre la méthylation de (*p*-acétylamino-benzène-sulfamido)-2-pyridine se fait à l'at. N du groupe sulfamide. On obtient aussi le même corps, F. 203°, en condensant le chlorure de benzyle avec (II) et par réaction



(III)

de (I) avec la benzyl-3-thiazolone-(2)-imide

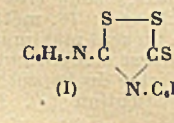
En condensant le méthylamino-2-thiazol avec le *p*-nitro-benzène-sulfochlorure et réduisant on obtient (III) ou (IV), F. 109°-110°; F. du nitro- 108°-109°.



(IV)

(Allemand.)

Isosulfocyanate de phényle à partir de la phénylazide; Borsche W. (*Ber. dtsch. chem. G.*, 1942, **75**, 1312-1313). — La phénylazide est décomposée par Cl_2Al, dans CS_2 avec dégagement de N, et formation du sulfure d'isocyanate de phényle dimérisé ou *phényl-1-phénylimino-2-thio-5-disulfo-3.4-azolidine* (I), F. 155°.



(I)

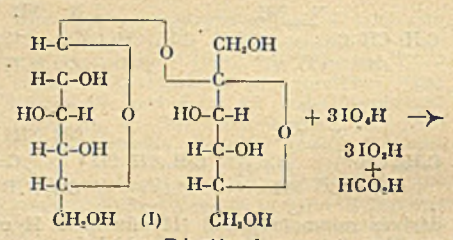
GLUCIDES

Sur les réactions de phosphorylation et de tritylation; Zeile K. et Kruckenberg W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1127-1140). — On a préparé en présence de pyridine : le *tétracétylglucosido-aniline-N-phosphonate d'éthyle*, F. 116°-117°, par action du dichlorure de l'acide aniline N-phosphonique sur le tétracétyl-1.2.3.4-glucose; la *tétranilide pyrophosphorique*, F. 222°, par action du chlorure de l'acide dianilide-phosphorique sur la dianilide phosphorique; le *diphénylamine-N-phosphonate de cholestéryle*, $C_{39}H_{54}O_3NP$, F. 173°, par action du dichlorure de l'acide diphénylamine-N-phosphonique sur 1 mol. de cholestérol, avec 2 mol. de cholestérol on obtient le composé $C_{104}H_{164}O_3P_2 + 2\ H_2O$, F. 208°; le même dichlorure et l'α-méthylglucoside donnent le *diphénylamine-N-phosphonyl-3.6-α-méthylglucoside*, F. 251°, *dérivé diacétylé-2.4*, F. 138°. La réaction du chlorure de triphénylméthyle sur divers glucides, ou leurs dérivés, dans la pyridine, a fourni : le *monotritylyl-d-xylose*, suintant à 80°, F. 98°, et le *ditritylyl-d-xylose*, suintant à 88°, F. 100° *dérivé dibenzoylé* de ce dernier, F. 235°; le *ditritylyl-l-arabinose*, suintant à 86°, F. 93°, *dérivé diacétylé*, F. 73°, *dérivé dibenzoylé*, F. 210°; le *ditritylyl-d-ribose*, F. 211°, *dérivé diacétylé*, F. 285°; le *tritritylyl-d-fructose*, F. 100°-112°, *dérivé diacétylé*, F. 97°-99°; le *tritritylyl-diacétyl-l-sorbose*, F. 100°-103° le *tritritylyl-1-dibenzoyl-2.3-d-xylose*, F. 165°, *dérivé tosylé-5*, F. 165°. La pipéridine réagit, dans l'alcool absolu, avec l'arabinose et avec le xylose pour donner respectivement, le *pipéridine-N-arabinoside*, F. 104°, et le *pipéridine-N-xyloside, chlorhydrate* :

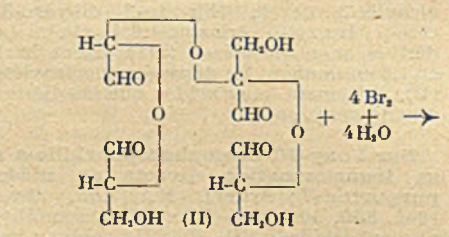
$C_{10}H_{20}O_4NCl + 0{,}5\ H_2O$, F. 125°

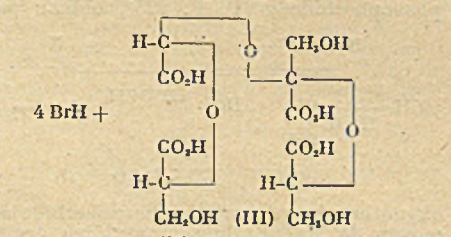
ce dernier réagit avec le chlorure de trityle, dans la pyridine pour donner le *trityl-5-désoxy-1-pipéridino-1-d-xylocétose*, F. 68°, *chlorhydrate*, $C_{29}H_{33}O_4N.HCl + 0{,}5\ HO_2$, F. 148°.

L'oxydation du saccharose par l'acide periodique; Fleury P. et Courtois J. (*C. R.*, 1942, **214**, 366). — Tandis que le maltose réducteur est oxydé par IO_4H comme s'il réagissait sous sa forme linéaire, le saccharose par contre se comporte comme si le blocage réciproque des fonctions réductrices de ses deux constituants stabilisait les cycles pyranique et furanique du fructose. Une molécule de saccharose (I) réduit en 24 heures à 14° trois molécules de IO_4H libre, et le pouvoir rotatoire dextrogyre correspond alors à 35 0/0 de la rotation initiale. Les déterminations analytiques ont permis d'établir l'équation 1. Le tétraldéhyde (II) s'oxyde par Br selon l'équation 2 en tétracide (III) isolable sous forme de ses sels de Ba et Srho mogènes, $C_{11}H_{12}O_{14}Ba_2$ $[\alpha]_D^{20} = 23°$ environ) et $C_{11}H_{12}O_{14}Sr_2$ $[\alpha]_D^{20} = 24°$ environ). Ces résultats confirment l'existence dans le saccharose d'un cycle glucopyranique et d'un seul, le fructose se trouvant par suite sous forme de fructofuranose.



Réaction 1.





Réaction 2.

Sur l'oxydation de l'acide ascorbique et l'irradiation de l'eau par l'ultraviolet; Guillemet R. (*C. R.*, 1942, **214**, 540-542). — L'acide ascorbique était irradié en cuve de silice sous une épaisseur de 1 cm par le rayonnement perpendiculaire d'une lampe Mazda à vapeur de Hg sous pression; la solution d'acide était réfrigérée par une circulation d'eau et soumise à un barbottage actif de gaz. 1° En atmosphère de O_2, l'oxydation est rapide (jusqu'à 200 mg par minute) et sa vitesse peut être doublée par des traces de Mn, Fe ou Cu; l'oxydation se poursuit après l'irradiation beaucoup plus vite que dans une solution témoin non irradiée. L'attaque est due à la présence de H_2O_2, facilement mise en évidence dans l'eau pure chargée de O_2 et irradiée dans les mêmes conditions; 2° En milieu rigoureusement exempt de O_2, l'oxydation ne commence qu'après 20 minutes d'irradiation et semble due à un second processus, car on a pu extraire des solutions d'acide ascorbique et doser des quantités de H_2 de l'ordre du centimètre cube; de l'eau pure irradiée dans les mêmes conditions, contient encore des traces de H_2O_2 mais en quantité plus faible et avec abaissement du *p*H. On aurait donc dans le premier cas une activation de l'oxygène permettant la réaction :

$$2\ H_2O + O_2 = 2\ H_2O_2$$

et dans le second cas une activation de l'eau $2\ H_2O = H_2O_2 + H_2$ avec dégagement de l'hydrogène moléculaire et oxydation de la substance par H_2O_2.

α- et β-glucosamines et pentacétyl-glucosamine; Westphal O. et Holzmann H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1274-1282). — L'*α-glucosamine*, F. 88°, α_D^{20} initial = + 100°, dans H_2O ($c = 1$ 0/0), et la *β-glucosamine*, F. 120°, α_D^{20} initial = + 14 0/0, présentent la mutarotation, α_D^{20} final = + 47°,5 après 30 minutes pour α et β. L'α-glucosamine se transforme dans son isomère β par action de la chaleur sur sa solution dans l'alcool, d'autant plus rapidement que la température est plus élevée, la transformation étant accélérée par les bases secondaires comme la diéthylamine, la pipéridine, la monométhylaniline. Les deux glucosamines ont été acétylées par l'anhydride acétique et la pyridine, respectivement en *pentacétylglucosamines*, α, F. 139°, α_D = + 92°, et β, F. 186°, α_D = + 1°,8. L'acétylation de la β-glucosamine par l'anhydride acétique et la triéthylamine fournit 65 0/0 de pentacétate α et 35 0/0 de pentacétate β.

La teneur en carboxyles des celluloses de fibres et de bois; Husemann E. et Weber O. H. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **159**, 334-342). — Ce travail est le commencement d'une étude sur les différences existant entre les diverses celluloses naturelles. On savait déjà que les celluloses de coton et ramie ont un degré de polymérisation environ double (3000) de celui des celluloses de bois (1500). On cherche à déterminer ici les différences dans les teneurs en -COOH, par la méthode réversible au bleu de méthylène (Cf. Weber-

O. H., *Ibid.*, 1941, **158**, 33-60). De nombreuses sciures de bois ont été purifiées par traitement au ClO_2 et à HONa (pin, hêtre, bouleau, peuplier, etc...). Compte tenu des causes d'erreur dues à la présence d'impuretés (polyoses), les celluloses de bois contiennent réellement 1 COOH pour 103 à 130 restes glucoses. On trouve pour les celluloses de fibres des « indices de glucose » 7 à 10 fois plus élevés. Toutefois les cotons purifiés par ClO_2 ont des teneurs plus élevées en carboxyles, imputables à la présence de traces de pectines. Il résulte de cette étude que les celluloses de fibres sont des acides monocarboniques, dont le COOH proviendrait de l'oxydation du reste glucose terminal. Les celluloses de bois sont des acides polycarboniques dont la macromolécule contient 9 à 12 COOH. Les celluloses des fibres lignifiées (kapok, paille, roseau) sont à rapprocher des celluloses de bois.

Remarques sur un travail de Lachs et Grossmann relatif à la détermination osmotique des poids moléculaires des acétates de cellulose; SCHULTZ G. V. (*J. prakt. Chem.*, 1941, **159**, 130-138). — De la comparaison des mesures osmotiques et viscosimétriques, Lachs et Grossmann (*Bull. Acad. Cracovie*, 3 *A*, 1939, **2**, 220) avaient déduit les constantes Km pour les acétates de cellulose, obtenant ainsi des valeurs d'environ 40 0/0 plus faibles que celles de Standinger et Daumiller (*Ann.*, 1937, **529**, 219). D'après l'auteur, les expériences de L. et G. ne sont pas irréprochables et il ne faut pas accorder d'importance réelle à leurs résultats.

Gélatinisation des nitrocelluloses. Chaleurs d'absorption de l'acétone par des fibres et des films de nitrocellulose; CALVET E. (*C. R.*, 1942, **214**, 716-718). — Les courbes relatives à l'absorption de l'acétone par des films de nitrocellulose à 14 et à 11,5 0/0 de N, confirment l'existence déjà signalée d'un maximum très accusé de l'effet thermique un peu après l'adsorption de 6 molécules d'acétone par chaînon C_6. Ce fait est indépendant du nombre des groupements NO_2 fixés sur la cellulose et se retrouve avec les di et les trinitrocelluloses en fibres ou en films. Il n'y a pas de particularité des courbes correspondant à la fixation d'une molécule d'acétone par chaînon C_6. Les chaleurs de dilution totale trouvées, toutes positives, sont plus grandes pour les fibres que pour les films, et pour les tri que pour les dinitrocelluloses. La chaleur dégagée par gramme d'acétone adsorbé est d'environ 80 cal. g. et ne dépend pas du degré de nitration de la cellulose; le même chiffre a été retrouvé en opérant sur de la cellulose pure non nitrée.

Tensions de vapeur des gels de nitrocellulose à l'acétone; CALVET E. (*C. R.*, 1942, **214**, 767-768). — L'étude des tensions de vapeur des gels de nitro-cellulose à l'acétone a été faite à la température de 16°,3 et une courbe concentration-activité a été tracée, l'activité de l'acétone se mesurant par la valeur du rapport H/H_0 avec H = tension de vapeur de l'acétone dans les tubes contenant la nitroramie et H_0 = tension de l'acétone pure. Cette courbe montre un brusque changement de pente pour la concentration 0,85 correspondant à 6 molécules d'acétone par chaînon C_6: au-dessous, tension de vapeur faible du complexe de solvatation, et au-dessus, tension de vapeur croissant rapidement à cause de l'excès d'acétone. La comparaison de cette courbe avec la courbe tracée par MM. Desmaroux, Mathieu et Mlle Petitpas pour la température de 40° permet de calculer par la formule de Clapeyron toutes chaleurs d'absorption pour les concentrations inférieures à 0,5. Les valeurs calculées sont bien concordantes avec les valeurs expérimentales, mais s'en écartent par défaut au-dessus de cette concentration.

Recherches sur l'amidon. XII. L'arrangement des restes de glucose dans le glycogène; MEYER K. H. et FULD M. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 375-378). — Le glycogène contient 9 0/0 de groupes terminaux; après traitement par la β-amylase, la dextrine résiduaire représente 53 0/0 du glycogène et contient 18 0/0 de groupes terminaux, soit la totalité de ceux-ci. Les auteurs donnent en conclusion une structure très ramifiée du glycogène expliquant son état amorphe; les ramifications extérieures contiennent en moyenne 6 à 7 restes de glucose et les tronçons de chaîne 3 restes entre 2 ramifications.

(Français.)

Recherches sur l'amidon. XIII. Contribution à l'étude de l'amidon de pomme de terre; MEYER K. H., WERTHEIM M. et BERNFELD P. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 378-389). — Les amyloses de pomme de terre et de maïs sont identiques dans leurs propriétés. Le traitement à l'eau surchauffée donne comme produit de dégradation l'érythroamylose colorée en rouge par l'iode. L'amylopectine de pomme de terre contient 0,08 0/0 de P et environ 4 0/0 de groupes terminaux; elle est un peu plus ramifiée que celle de maïs. La viscosité du dérivé méthylé dans l'hydrate d'hydrazine est plus grande, indiquant une masse moléculaire supérieure. L'amidon de pomme de terre a une faculté de cristallisation inférieure à celle des amidons de maïs, de riz et de blé. L'empois à 1,5 0/0, après destruction de la forme des grains, reste limpide après 15 jours de repos; cela semble dû à la présence d'amylopectine de masse moléculaire très élevée.

(Français.)

Recherches sur l'amidon. XIV. La réaction colorée à l'iode de l'amidon et du glycogène; MEYER K. H. et BERNFELD P. (*Helv. Chim. Acta*, 1941, **24**, 389-393). — Il existe une relation entre la nuance de la réaction et la longueur des tronçons de chaîne non ramifiés; la combinaison bleue iode-amidon est formée par des micelles, dans les fissures desquelles l'iode (en présence d'eau) subit une influence qui déplace ses bandes d'absorption de la lumière.

(Français.)

Sur la nature « sphéritique » des grains d'amidon; WIELER A. (*Kolloid. Z.* 1942, **99**, 95-97). — Le grain d'amidon provient d'une gouttelette qui s'entoure d'une membrane formée par la précipitation mutuelle de la solution intérieure et de la solution extérieure. La substance amidon est constituée par au moins deux substances chimiques différentes. La croissance des grains résulte de processus d'intussusception et non d'apposition. La molécule d'amidon est formée, non par une activité du protoplasma mais purement mécaniquement.

Nouvelle étude en vue de déterminer les processus chimiques de la formation de l'empois d'amidon; LEPESCHKIN W.W. (*Kolloid. Z.*, 1942, **101**, 196-198). — La formation de l'empois consiste dans une réaction chimique entre l'eau et les polysaccharides de l'amidon, suivie du gonflement par l'eau des produits de réaction: amylopectine et amylose. L'intérieur du grain d'amidon, insoluble dans l'eau, devient soluble après cette réaction. Après chauffage dans l'huile, l'amidon acquiert la propriété de gonfler dans l'eau froide, s'il contient de l'eau d'imbibition. Les sels catalysent la réaction entre l'eau et l'amidon, les ions se rangeant dans le même ordre d'activité:

$$SCN > I > Br > Cl > SO_4$$

que pour l'inversion du sucre et la dénaturation de l'albumine. Ils ne modifient pas sensiblement le coefficient de température de la réaction.

Bases d'une chimie colloïdale des amyloses; SAMEC M. (*Kolloid. Z.*, 1942, **100**, 106-110). — Indication des problèmes qui se posent pour une étude détaillée des propriétés des amyloses, spécialement du point de vue de la chimie colloïdale.

Mesures sur la sédimentation et la diffusion de polysaccharides solubles dans l'eau, à partir du bois de mélèze; MOSIMAN H. et SVEDBERG T. (*Kolloid. Z.*, 1942, **100**, 99-105). — Par ultracentrifugation, on reconnaît, parmi les polysaccharides solubles dans l'eau du bois de mélèze, deux constituants de poids moléculaires respectifs 16.000 et 100.000, le premier étant un composé défini. L'homogénéité du second est seulement vraisemblable.

Action de la soude sur l'amidon, consolidation des liaisons osidiques intramoléculaires; DUMAZERT C. et MICHEL R. (*C. R.*, 1942, **214**, 645-647). — La dégradation de l'amidon naturel en glucose se poursuit régulièrement sous l'action de l'alcool acidulé par SO_4H_2, tandis que celle des amidons préalablement traités par HONa est bien moins rapide et ne paraît pas se poursuivre après deux heures au bain-marie. De même, la vitesse initiale de l'hydrolyse par l'amylase pancréatique est environ 2 fois moins grande quand les amidons ont été traités par HONa. Celle-ci modifie donc profondément les propriétés chimiques de l'amidon en conférant aux liaisons osidiques intra-moléculaires une stabilité bien plus grande.

Sur le pouvoir rotatoire de la crocine en solution vraie et en solution colloïdale; KUHN R. et LŒW I. (*Kolloid. Z.*, 1942, **100**, 136-137). — Les solutions aqueuses de crocéine, toujours troubles ou présentant l'effet Tyndall ont un pouvoir rotatoire considérable: $[\alpha_{cd}^{20}] = -1760° \pm 40°$. Les solutions claires, dans le méthanol, l'acide acétique, la pyridine ont un pouvoir rotatoire extrêmement faible. Le pouvoir rotatoire semble dépendre de l'état colloïdal.

* **Constitution et synthèse de la linarine et de la pectolinarine;** ZEMPLÉN G., BOGNAR R. (*Math. naturw. Auz. ungar. Akad. Viss.*, 1940, **60**, 802). — La linarine est une rutinosido-7-*e*-acacétine, et la pectolinarine est le rutinosido-7-*e*-méthoxy-6-acacétine. La méthylation de la linarine, suivie d'hydrolyse, a permis d'identifier le biose de la linarine: il s'agit de rutinose. Synthèse des substances acétylées à partir d'α-acétobromorutinose et d'acacétine ou méthoxy-6-acacétine, suivie d'une hydrolyse libérant les glucosides.

* **Constitution définitive du glucoside « robinine »;** ZEMPLÉN G. (*Math. naturw. Auz. ungar. Akad. Wiss.*, 1941, **60**, 814-815). — Priorité accordée aux travaux de Charaux, et rectification des résultats qu'il a apportés. La robinine est la robinobiosido-3-*l*-rhamnosido-7-*p*-oxyphényl-2-hydroxy-5-chromone.

POLYPEPTIDES ET PROTIDES

Détermination, au moyen de titrages par précipitation, des poids moléculaires des produits de dégradation des protéides; JIRGENSONS B. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **159**, 303-312). — La méthode de dosage par précipitation élaborée par Staudinger, Schultz et Jirgensons est appliquée ici aux produits de dégradation de la caséine, de la désaminocaséine et de la gélatine. On dose comparativement des solutions de glycocolle, glycyl-glycine et autres substances inframoléculaires, ainsi que des protéides non dégradés. Sur ces données on trace des droites qui permettent ensuite de déterminer graphiquement le poids moléculaire moyen des produits de dégradation. Comme dans d'autres séries polymères-homologues, la précipitabilité est fonction linéaire du logarithme de la concentration des produits de dégradation.

Sur l'obtention de fibres synthétiques à partir des protéides et de corps analogues. I. Établissement de ponts dans les fibres d'albumine; FRANZ E., RIEDERLE K., FLEISCHMANN F. et WINKLER W. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 133-165). — Dans le procédé Feretti, la caséine textile est filée par les procédés en usage pour les rayonnes; on doit la durcir par un traitement au formol en 2 étapes: à 30°, puis à 70°, ce qui n'est pas sans inconvénient. Les problèmes suivants se posent, pour un développement ultérieur des fibres synthétiques à base de protéides: 1° Choix judicieux des matières premières, conditions que doit remplir un protéide pour être utilisable; 2° recherche systématique de l'influence des modifications chimiques sur la solution de filage, les conditions de filage et le traitement subséquent; 3° suppression du traitement au formol à 70° et ainsi transformation du procédé discontinu en procédé continu; 4° remplacement total ou partiel du formol par des composés chimiques susceptibles de conférer à la fibre de protéide la stabilité à l'ébullition. En ce qui concerne le 1er point, on manque de données sur la valeur relative des 26 amino-acides qui existent dans les molécules d'albumine. On préconise cependant la caséine de présure, dont le P. M. est double de celui de la caséine textile Feretti (d'où meilleures tenacité, souplesse, solidité, etc...). La technique s'efforce de dissoudre les protéides sans attaquer les chaînes peptidiques, mais ne s'inquiète pas des liaisons transversales ni de l'ordonnancement spatial. En réalité la longueur des chaînes d'amino-acides ne constitue pas à elle seule un critérium satisfaisant de l'utilisabilité pour les fibres textiles. Passant au problème (2°) on montre la possibilité d'établir par voie chimique un pont dans la molécule de protéide, entre les chaînes peptidiques individuelles. Un tel pont peut être créé, sur le modèle naturel des protéides fibreux (laine), en ajoutant CS_2 à la solution de filage de la caséine de présure: les amino libres de l'arginine et de la lysine sont reliés par un groupe $>C=S$. La ténacité de la fibre s'en trouve nettement améliorée, mais cette liaison transversale est sans intérêt pratique, parce qu'elle s'hydrolyse dans l'eau chaude. Un pont analogue, mais plus solide, est obtenu avec la *benzoquinone* (on en ajoute 1 0/0 à la solution de caséine de présure). On observe une diminution du gonflement, un accroissement de ténacité et de plasticité du filé sans collage. La fibre est brune; décolorée par l'hydrosulfite elle se recolore à l'air (les groupes $>C=O$ de la quinone sont respectés). C'est uniquement avec les NH_2 de la lysine et de l'arginine que réagit la benzoquinone, car il ne se passe rien avec la désamino-caséine. On établit également un pont, tout à fait semblable, avec le *naphtol-AS* (0,5 à 1 0/0). La fibre ainsi obtenue est solide à l'ébullition; on la colore par traitement avec un diazo. Il est ainsi démontré qu'en créant des ponts transversaux on atteint des ténacités du même ordre que celle de la laine. En ce qui concerne la 3e question, on montre que le traitement par le formol à 30° (fixage à froid) donne seulement une stabilité à l'eau, du fait du bloquage des NH_2 solubilisants des diamino-acides et de l'établissement de ponts $-CH_2-$ entre chaînes amino-acides voisines du N-peptidique. Le traitement par le formol à 70° produit l'effet de stabilité à l'ébullition, par suite de l'introduction de ponts $-CH_2-$ additionnels entre chaînes peptidiques voisines. Le même résultat peut être obtenu en traitant par le tétrazo de benzidine les fibres de caséine préalablement fixées à froid. On admet qu'il y a copulation avec oxyphénylalanine, tyrosine, histidine. On n'a pas cet effet avec un monodiazoïque (diazobenzène), car il ne se forme pas alors de pont. D'autre part, les résultats techniques obtenus avec le formol à 70° peuvent également être atteints par le traitement à la benzoquinone, ou avec des colorants quinoniques réagissant de la même façon: colorants nitrosés, acides anthraquinoniques, colorants d'oxydation d'arylamines (noir d'aniline, ursols D, GG, SC). Des effets analogues peuvent même être obtenus avec des composés cétoniques simples (*o*-diacétylbenzène, acétylacétone, etc...) On peut envisager une méthode générale de teinture des fibres de protéine à l'aide de colorants spéciaux, permettant de réunir en un seul traitement la teinture et le durcissement de la fibre.

DIVERS

Notes sur l'essence absolue de lis (Lilium candidum L.); IGOLEN-SAURIN G. (*C. R.*, 1942, **214**, 772-774). — L'auteur a isolé des fleurs de lis, par extraction à l'éther de pétrole, 2,2 0/00 d'une concrète brun verdâtre, donnant 35 0/0 d'une absolue sirupeuse de même couleur et d'odeur puissante et peu agréable. Y ont été identifiés du *p*-crésol, du linalol, de l'α-terpinéol, de l'alcool phényléthylique primaire, estérifiés par les acides acétique, palmitique et cinnamique.

L'élasticité du type « caoutchouc ». Sa nature et sa signification biologique; WOHLISCH E. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **160**, 217-241). — L'auteur développe des théories nouvelles sur l'élasticité. On doit distinguer deux sortes d'élasticités: 1° *L'élasticité normale* ou élasticité ordinaire des corps solides; 2° l'élasticité *thermocinétique* ou élasticité « caoutchouteuse ». La deuxième se caractérise par une grande extensibilité réversible, une très petite valeur du module E, une anomalie thermoélastique; une forte extension fait apparaître un phénomène de cristallisation établi par le spectre aux rayons X. On a vainement cherché à expliquer l'élasticité du caoutchouc par la constitution chimique spéciale de cette matière; on a perdu de vue qu'il existe des corps chimiquement très différents, dont le comportement élastique est sensiblement identique. On remarque une analogie frappante entre la contraction active d'un muscle et le raccourcissement d'un fil de caoutchouc qui se détend. L'auteur a effectué des mesures mécaniques et thermodynamiques sur divers muscles d'animaux présentant l'élasticité caoutchouteuse, et il a établi sa théorie sur ses observations. Pour les corps à élasticité caoutchouteuse, les forces élastiques doivent être attribuées non à une attraction entre les atomes, mais à la cinétique thermique des molécules (comme pour les gaz). Ce genre d'élasticité ne peut exister que dans des substances à poids moléculaire très élevé.

* **Déshydrogénation catalytique des monooléfines en dioléfines, source de matières pour le caoutchouc et les résines synthétiques;** GROSSE A. V., MORRELL J. C., HAVITY J. M. (*Rubb. Chem. and Tech.*, 1940, **13**, 533-538). — Modes de préparation du butadiène à partir des butènes, et de l'isoprène à partir des pentènes.

* **Hydrogénation destructive de polymères de haut poids moléculaire. Isobutène, butadiène, polymères et caoutchouc naturel;** IPATIEFF V. N., SCHAAD R. (*Rubb. Chem. and Tech.*, 1940, **13**, 849-855). — Hydrogénation sous *p* en présence d'oxydes de Ni et de Mo. Pour l'*iso*butène polymère on obtient seulement des hydrocarbures paraffiniques et de l'isobutane. Pour le butadiène polymère, principalement éthylcyclohexane et un hydrocarbure dicyclique (naphténique). Le caoutchouc naturel donne aussi uniquement des naphténiques, principalement du *p*-méthyl *iso*propylcyclohexane. L'isoprène donne de l'*isopentane* et un hydropolymère de l'isoprène que l'hydrogénation transforme ultérieurement en *p*-méthylisopropylcyclohexane.

Études expérimentales sur les chiste bitumineux du Luxembourg belge; GILLET A. et MAQUET A. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1941, **50**, 173-184). — Les attaques les plus intéressantes de ce schiste semblent être les attaques par les huiles à des températures comprises entre 250° et 350°. 1° L'attaque par l'huile anthracénique à 340° donne une perte au feu de 27 0/0, dont en C 17,3 0/0 du schiste sec; le résidu retient de la matière organique du schiste; la partie dissoute se scinde en deux fractions très différentes, l'une, 5 0/0 du schiste, très riche en H et O et de formule générale C_xH_yO, l'autre, 6,77 0/0 du schiste, de composition très voisine de celle d'une houille grasse; 2° L'attaque à l'acide oléique entre 200° et 360° provoque la dissolution d'une fraction organique importante; l'addition de 10 volumes d'acétone précipite l'oléokérogène. Les proportions de matière organique dissoute et d'oléine combinée au schiste varient avec la température et la durée du traitement, mais pratiquement tout le kérogène du schiste devrait arriver à être dissous dans l'oléine. Le taux de cendres entraînées dans la dissolution est beaucoup plus élevé dans l'attaque à l'acide oléique que dans l'attaque à l'huile anthracénique.

* **Essence tirée du charbon, du goudron et du pétrole. Contribution au développement du ravitaillement allemand en carburants;** PIER M. (*Öl u. Kohle*, 1942, **38**, 1445-1448). — Revue des procédés d'hydrogénation du charbon, de CO, des goudrons de houille ou de lignite, des résidus de pétrole; composition comparée des produits.

CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Une étude de virus purifiés, avec le microscope électronique; Stanley W. M. et Anderson T. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 325-338). — Les microphotographies électroniques de virus de la mosaïque du Tabac isolé par ultracentrifugation montrent principalement des unités de 15 m μ de largeur et de 280 m μ de longueur, représentant probablement des particules isolées de ce virus; il y a aussi des aggrégats formés par l'aggrégation d'unités par leurs bouts et leurs côtés et une petite quantité de baguettes plus courtes et de longueur variable. Les dimensions de l'unité principale sont du même ordre de grandeur que celles estimées précédemment par des méthodes indirectes basées sur des données physicochimiques; cette coïncidence montre que ces dernières méthodes sont bonnes, mêmes pour des particules asymétriques. Comme les particules du virus étudié étaient sensiblement plus grandes que celles de deux souches étudiées par d'autres chercheurs, il semble que différentes souches d'un virus puissent avoir des longueurs de particules différentes. Les micrographies électroniques du virus de la mosaïque du Concombre n° 3 et n° 4 sont semblables; elles montrent une assez grande proportion d'aggrégation par les bouts; les unités sont analogues en taille et en forme à celles du virus de la mosaïque du Tabac. Dans le cas du « tomato bushy stunt virus » les micrographies montrent des particules sphériques d'un diamètre d'environ 26 m μ; le virus de la nécrose du Tabac a des particules essentiellement sphériques avec un diamètre d'environ 20 m μ (nombreuses microphotographies agrandies).

Études sur la chimie de la coagulation du sang. XII. Étude électrophorétique de l'effet d'anticoagulants sur les protéides du plasma humain, avec des remarques sur la séparation du complément d'héparine; Chargaff E., Ziff M. et Moore D. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 383-405). — On a étudié les diagrammes électrophorétiques résultant de l'addition d'héparine et d'autres anticoagulants à du plasme humain, à du plasme dialysé et à diverses préparations d'albumines du plasma humain. La plupart des échantillons d'héparine étudiée et des anticoagulants synthétiques (acide cellulosesulfonique, germanine) provoquent l'apparition d'un nouveau composant électrophorétique (le composant C) qui migre avec une mobilité intermédiaire entre celle de l'héparine et celle de l'albumine. Il y a aussi des signes d'une réaction entre l'héparine et les globulines du plasma. Des substances dépourvues d'activité anticoagulante, comme les acides chondroïtine sulfurique et benzènesulfonique ne changent pas le diagramme normal d'électrophorèse du plasma. L'inhibiteur naturel de la coagulation serait un complexe entre l'héparine et un composant de la fraction albumine du plasma, appelé complément d'héparine. Par séparation électrophorétique, on a montré que ce sont les fractions rapides et moyennes de l'albumine qui contiennent ce complément.

Action du sérum sur l'oxydation de l'hydrosulfite de sodium; Seitz W. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 955). — Les protides du sérum protègent $S_2O_4Na_2$ vis-à-vis de l'oxydation lorsque la quantité d'O_2 est insuffisante. Cette action protectrice peut être considérée comme un pur effet tampon de *p*H. Par contre, si l'on favorise le contact de O_2 par agitation du mélange sérum-hydrosulfite, le sérum agit à la manière des autres protides et des saponines en favorisant l'oxydation par suite de l'activité de surface de ces produits.

Action de la quinine sur les microorganismes. I; Fischer H. et Almasy F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 455-494). — Étude des relations entre l'état de dissociation électrolytique de la quinine et de son action paralysante sur la respiration dans la zone des *p*H de 1,8 à 7,9. Les expériences ont porté sur la respiration d'*Oidium albicans* soumis à l'influence de la quinine.

L'action toxique de la quinine considérée comme un problème physicochimique; Almasy F. et Fischer H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 495-517). — La répartition de la quinine sous forme de ses trois états de dissociation entre les cellules de l'*Oidium* et son milieu est régi par l'équilibre de Donnan, dont on détermine ici le coefficient *r* en fonction du *p*H du milieu pour la zone des *p*H de 4,5 à 6,9. A l'aide d'expériences sur des modèles, on étudie l'action paralysante de la quinine sur la respiration de l'*Oidium* et on démontre que, entre *p*H 5,1 et 6,8, la fonction log $r = f$ (*p*H) manifeste une allure linéaire.

BIOLOGIE GÉNÉRALE

L'importance de l'acide carbonique dans la coagulation sanguine; Widenbauer F. (*Deut. med. Woch.*, 1942, **68**, 1243-1245). — La thrombokinase sanguine, qui est active à la pression que CO_2 possède dans l'atmosphère, devient inactive lorsque la pression de ce gaz monte au-dessus de cette valeur. Cette inactivation est réversible et l'activation de la thrombokinase représente la première phase de la coagulation sanguine. Une tension élevée de CO_2 inhibe également l'activité des extraits tissulaires, tels que celui du cerveau, qui favorisent la coagulation.

Étude statistique du temps de coagulation chez l'homme; Pauwen L. J., Roskam J. et Swalue L. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 239-245). — La moyenne générale de 200 temps de coagulation déterminés *in vitro* par une technique banale chez 25 Hommes et 25 Femmes s'établit à 14 min. 06 sec. Une étude statistique de ces temps a permis de noter qu'en recourant à l'emploi de la technique utilisée, le temps de coagulation moyen (moyenne de 4 temps de coagulation individuels) d'un sujet normal n'est ni inférieur à 11 min. 33 sec., ni supérieur à 16 min. 39 sec.

Études sur la thrombokinase sanguine, Reichel Ch. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1081-1082). — En précipitant l'euglobuline du sérum humain dilué, on a pu obtenir une solution purifiée de thrombine-thrombokinase et par incubation avec les ions Ca, on en a pu préparer une thrombine fortement active. On a ainsi pu démontrer que la thrombokinase sanguine se trouve sous une forme inactive prothrombokinasique dans les protides du sang d'où elle peut être mise en solution. Il est très probable qu'il en est aussi de même dans les vaisseaux.

Sur l'utilisation parentérale du sérum humain; Nissler K. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1075-1079). — Alimentation de nourrissons souffrant de troubles chroniques de la nutrition par injections 1-2 fois par jour de 50 à 100 cm³ de sérum humain.

Phlorhizine et respiration cellulaire. II.; Wetzel R. et v. Zitzewitz R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 52-58). — La combustion des glucides en présence de fragments de foie, après addition de glucose, est totalement inhibée par la phlorhizine. Les essais faits avec des organes intoxiqués par CNK montrent qu'il reste toujours une faible respiration résiduelle qui n'est plus inhibée par la phlorhizine.

Relations physiologiques entre le foie et le métabolisme énergétique du cœur; Rein H. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 873-877). — L'auteur avait constaté antérieurement sur la préparation cardiopulmonaire l'apparition en quelques minutes après l'hépatectomie des signes d'insuffisance du muscle cardiaque. Cette constatation est cette fois-ci confirmée sur l'animal entier. Cette insuffisance cardiaque est surtout manifeste dans l'anoxie. Le foie joue par conséquent un rôle de première importance dans le métabolisme énergétique du cœur. Ces troubles disparaissent sous l'influence du traitement par le strophantoside à faibles doses (10^{-4} g par kg) ou sous celle de l'introduction du foie à nouveau dans l'économie animale.

Augmentation artificielle de la capacité corporelle de travail. I. Introduction; Dennig H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 258-260). — **II. Augmentation de la capacité par le travail répété au cours de l'alcalose provoquée;** Dennig H., Becker-Freyseng H., Rendenbach R. et Schostak G. (*Ibid.*, p. 261-263). — **III. Influence de l'alcalose provoquée sur l'effort sportif des coureurs et des nageurs;** Dorow H., Galuba B., Hellwig H. et Becker-Freyseng H. (*Ibid.*, p. 264-266). — **IV. Capacité corporelle et volume du travail sous l'influence des hypnotiques et des opiacés;** Becker-Freyseng H., Dorow H. et Schroder R. (*Ibid.*, p. 266-269). — Sous l'influence du laudanum, de l'eucodal, du luminal, du médinal et du Br, la capacité organique pour un travail épuisant se trouve augmentée. — **V. Action du cardiazol et du véritol sur la capacité corporelle de travail;** Becker-Freyseng H., Dorow H., Rave O. et Seidlitz W. (*Ibid.*, p. 270-273). — Action positive du véritol, action nulle du cardiazol. **VI. Augmentation de la capacité de travail par la pervitine;** Heyrodt H. et Weissenstein H. (*Ibid.*, p. 273-275). — La pervitine augmente constamment et d'une manière importante la capacité corporelle, mais au prix de malaises généraux ultérieurs.

Action des substances vésicantes

d'origine végétale sur la croissance du carcinome expérimental de la Souris; PUHLMANN H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 413-424). — Il n'a pas été possible de constater une différence quelconque entre les animaux traités par du latex d'*Euphorbia cyparissias* et de *Chelidonium majus* ainsi qu'avec l'essence de moutarde, d'une part, et les animaux témoins (carcinome expérimental au benzopyrène); d'autre part.

Études de perméabilité à l'aide de la cortidyne; RAUCHSCHWALBE H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 425-438). — La cortidyne en solution dans ClNa hypotonique, agit comme hémolysant, tandis qu'en solution dans le glucose, elle inhibe l'hémolyse. La cortidyne ne modifie pas l'état de gonflement du muscle de la Grenouille en solutions hypo, iso et hypertoniques. Elle ne s'oppose pas à l'action toxique de l'acide monoiodacétique, ne modifie pas l'activité normale du muscle isolé. Dans les expériences de perfusion chez la Grenouille, la cortidyne empêche l'absorption du bleu de méthylène, facilite celle de l'éosine et reste indifférente vis-à-vis de la tropéoline.

Sur les rapports qui existent entre la cholinestérase et la contraction musculaire; RUNCAN V. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 439-444). — Par excitation du sciatique d'un Chien, on provoque une tétanisation d'une durée de 2 minutes. Après la fin de cet état, on dose la cholinestérase dans les extraits des muscles gastrocnémien et tibial antérieur et on compare les valeurs trouvées avec celles obtenues par le dosage analogue fait sur les muscles correspondants du côté non excité, ainsi qu'avec les valeurs trouvées dans le sang recueilli de ces mêmes muscles. Ces comparaisons montrent que l'extrait musculaire après contraction tétanique, est plus riche en ferment qu'avant, tandis que c'est l'inverse qui a lieu pour le sang. Il peut y avoir probablement rétention du ferment dans le muscle ayant subi la contraction.

Études sur l'agglutination des plaquettes sanguines; OLLGAARD E. (*Klin. Woch.*, 1943, **22**, 80-82). — Si, après avoir abandonné pendant 3 heures du sang citraté à la sédimentation à 42°, on ajoute de petites quantités de Cl_2Hg, $(CN)_2Hg$, saponine, au plasma surnageant, on observe une agglutination intense des plaquettes sanguines, visible à l'œil nu. L'addition d'héparine supprime cette agglutination par les substances ci-dessus.

Méthode de mesure de la vitesse d'hémolyse des globules rouges; SCHRŒDER W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 706-708).

Sur les conditions de fixation et d'action du colorant acide appelé rouge de Congo brillant sur le muscle cardiaque et sur la mise en évidence des modifications de perméabilité; RUPPERT H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 612-626). — L'urée augmente la fixation du rouge Congo brillant sur le cœur de Grenouille, le tanin et le strophantoside la diminuent. Ce colorant diffère des glucosides digitaliques par l'existence d'un antagonisme entre celui-ci et Ca.

Action de la thyroxine sur la thermorégulation physique; MANSFELD G. et MESZAROS E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 567-572). — L'hypothermie novocaïnique est due à l'augmentation de la thermolyse cutanée. Le traitement préalable des animaux par la thyroxine, en empêchant la vasodilatation cutanée par la novocaïne, contribue au maintien de la température normale.

Transmission humorale de la thermorégulation chimique; MANSFELD G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 573-589). — L'exposition des animaux au froid détermine le passage de la thyroxine dans le sang et, sous l'influence de cette hormone, l'hypophyse secrète une substance activant les oxydations musculaires. La thyroxine elle-même augmente les oxydations dans les organes végétatifs (foie). L'exposition des animaux à la chaleur détermine également le passage dans le sang d'une substance due à l'activité de la glande thyroïde.

Nouvelles études sur la transmission humorale de la thermorégulation chimique; MANSFELD G. et MESZAROS E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 590-597). — Le sérum sanguin des Chiens exposés à une température élevée diminue la consommation d'O_2 du Chien normal de 20-30 0/0. Cette valeur minima est atteinte en l'espace de 3-5 heures. L'action du sérum, bien manifeste chez l'animal hypophysectomisé, n'apparaît plus après thyroïdectomie. Tandis qu'en hiver l'action thermolytique du sérum se manifeste par la diminution de la consommation d'O_2, au printemps cette même action se manifeste par la diminution de la production de CO_2.

PRINCIPES IMMÉDIATS

LIPIDES-STÉROLS ET DÉRIVÉS.

Sur la composition chimique de Cysticercus fasciolaris II. La présence d'un cérébroside contenant de la dihydrosphingosine et de l'hydrolécithine dans les larves de Cysticercus; LESUK A. et ANDERSON R. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 457-469). — La partie des lipides des larves de *Cysticercus fasciolaris* insoluble dans l'éther consiste en un mélange d'un cérébroside saturé et d'hydrolécithine. La partie cérébrosidique consiste principalement en dihydrophrénosine. Après hydrolyse on en a isolé les produits suivants : galactose, acide phrénosinique F. 90°-92°, une petite quantité d'acides gras inférieurs et une base azotée saturée, dont la composition correspond à celle de la dihydrosphingosine. L'hydrolécithine était essentiellement de la dipalmitolécithine. Les principaux produits d'hydrolyse en sont : l'acide palmitique, l'acide glycérophosphorique et la choline.

Sur le constituant azoté de la céphaline; BLIX G. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 471-472). — L'éthanolamine n'est pas le seul constituant azoté de la céphaline; il y a aussi une substance hydroxylée avec un groupe NH_2, probablement la sérine (cf., FOLCH et SCHNEIDER, *ibid.*, 1941, **137**, 51).

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

L'isolement de la l-sérine à partir de la fibroïne de soie; STEIN W. H., MOORE S. et BERGMANN M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 481-482). — On a isolé 34 g de *p*-hydroxyazobenzène-*p'*-sulfonate de sérine (représentant 9 g de sérine) à partir de 100 g de soie, 12 0/0 de l'azote de la fibroïne de soie se trouvent sous forme d'acides hydroxyaminés.

L'isolement de la lanthionine à partir de cheveux humains, de plumes de Poule et de lactalbumine; HORN M. J. et JONES D. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 473). — Par traitement des substances mentionnées avec CO_3Na_2 à 2 0/0, on obtient le nouvel acide diaminé, la lanthionine (*ibid.*, **138**, 141). HOOC-CH(NH_2)-CH_2-S-CH_2-CH(NH_2)-COOH. Par traitement à la soude *N*, on obtient de la cystine au lieu de lanthionine.

Les acides hydroxy-aminés des protéides de la soie; NICOLET B. H. et SAIDEL L. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 477-478). — On dose les acides hydroxy-aminés par oxydation périodique qui les scinde en aldéhydes et NH_3 suivant l'équation :

$$R.CH.CH.COOH \xrightarrow{JO_4H} R.CHO + NH_3 + OCHCOOH$$
$$OH.NH_2$$

La teneur totale de la fibroïne de soie en acides hydroxy-aminés est de 15 0/0, dont 13,5 0/0 de sérine et 1,4 0/0 de thréonine; les valeurs correspondantes pour la séricine de soie sont : 43,8 0/0, 33,9 0/0 et 8,9 0/0.

Albumine d'œuf phosphorylée; HEIDELBERGER M., DAVIS B. et TREFFERS H. P. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 498-503). — Phosphorylation d'albumine d'œuf cristallisée avec $POCl_3$ dans CCl_4. Les propriétés du produit phosphorylé varient suivant les proportions d'albumine et de $POCl_3$ employées. Des produits avec un rapport N : P de moins de 30 : 1 sont précipités par des acides à *p*H inférieur à 4,5. On étudie l'effet de la phosphorylation sur la viscosité, la courbe de titration, la stabilité envers l'alcali, la réaction avec des cations, la solubilité dans des acides, la coagulabilité, la viscosité, la fluidité et les propriétés immunologiques. La phosphorylation introduit 20 à 30 groupes phosphoryles dans la molécule; cette réaction amène la perte de la coagulabilité à chaud, une augmentation du pouvoir tampon et de la viscosité et un changement radical dans la spécificité immunologique, sans perte des propriétés antigéniques.

Sur l'acide glutamique des tumeurs; WIELAND P. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1001-1007). — L'acide glutamique retiré des tumeurs est l'acide *l*(+)-glutamique sensiblement pur.

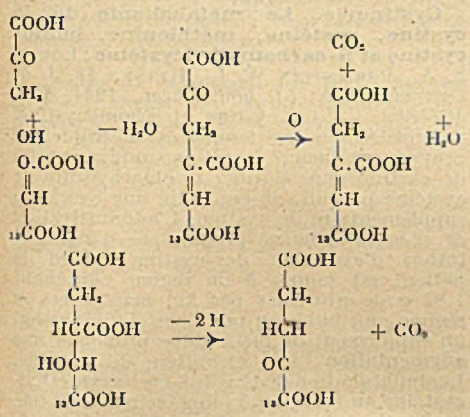
Sur le tétranucléotide de la levure et l'acide thymonucléique; BREDERECK H. et HŒPFNER E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1086-1095). — Le tétranucléotide de la levure, purifié, a pour composition $C_{41}H_{44}O_{31}N_{12}P_4$, *sel de Mg* $C_{41}H_{43}O_{31}N_{12}P_4Mg$ méthylé par le sulfate de méthyle en $C_{42}H_{46}O_{31}N_{12}P_4$. La désamination de ce tétranucléotide donne le composé :

$$C_{41}H_{44}O_{31}N_{12}P_4,$$

dont l'hydrolyse a donné de la xanthine, de l'hypoxanthine et de l'uracile. Parmi les produits d'hydrolyse du tétranucléotide méthylé on a isolé, la 1.N_6-diméthyladénine *picrate*, F. 236°, la 1-N_4-diméthyl-cytosine *picrate*, F. 222°, et la diméthylguanine *picrate*, F. 214°.

DIASTASES-FERMENTATIONS

Mécanisme de fixation du gaz carbonique dans le cycle de Krebs; WOOD H.G., WERKMAN C. H., HEMINGWAY A. et NIER A. O. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 483-484). — On a isolé de l'α-cétoglutarate radioactif, formé par des coupes de foie à partir de pyruvate, en présence de bicarbonate radioactif. On oxyde le cétoglutarate par le permanganate en acide succinique et CO_2; ce dernier contient le $_{13}C$ et ceci prouve que tout le carbone fixé au cours de l'expérience l'a été sur un seul groupe carboxyle du cétoglutarate. Le mécanisme de la formation de cet acide serait le suivant:



Le citrate n'est pas un produit intermédiaire.

Carbone lourd dans l'assimilation hétérotrophe du gaz carbonique; WOOD H. G., WERKMAN C. H., HEMINGWAY et NIER A. O. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 365-376). — CO_2 fixé dans la fermentation du galactose, des acides pyruvique et citrique par *Bact. coli*, se trouve uniquement dans les acides succinique et formique; dans la fermentation du glycérol et du glucose par *Propionibacterium*, CO_2 fixé se trouve dans les acides succinique, propionique et dans le propanol. Les données obtenues par la détermination du $_{13}C$ fixé suggèrent que l'acide succinique est formé par l'union d'un composé à 3 atomes de carbone avec CO_2 et que l'acide propionique est formé par décarboxylation d'un acide dicarboxylique symétrique contenant le CO_2 fixé dans un seul groupe carboxyle. D'après cette théorie, tout le CO_2 fixé le serait par l'union de composés à 3 et à 1 atome de carbone.

La position du gaz carbonique dans l'acide succinique synthétisé par des Bactéries hétérotrophes; WOOD H. G., WERKMAN C. H., HEMINGWAY A. et NIER A. O. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 377-381). — La dégradation de l'acide succinique synthétisé par des Bactéries montre que le CO_2 marqué avec $_{13}C$ se trouve uniquement dans les groupes carboxyles de l'acide. Ceci confirme la théorie d'après laquelle le CO_2 est fixé par union avec l'acide pyruvique.

Isolement d'un nucléotide essentiel pour la croissance de Lactobacillus casei; STOKSTAD E. L. R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 475-476). — Isolement à partir de foie solubilisé, d'un dinucléotide contenant de la guanine et une base pyrimidique, nécessaire pour la croissance de *Lactobacillus*. Le dinucléotide peut être partiellement remplacé par une combinaison de guanine et de thymine. L'adénine, l'hypoxanthine et la xanthine peuvent remplacer la guanine; l'uracile et la cytosine ne peuvent pas remplacer la thymine.

Études d'histochimie enzymatique. III. Distribution d'enzymes dans le rein de Lapins; WEIL L. et JENNINGS R. K. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 421-432). — Tous les éléments structuraux du rein de Lapin exercent une activité cateptique, aminopolypeptidasique et estérasique. La distribution quantitative de ces enzymes varie suivant les différents types de cellules; les cellules des tubuli contournés sont deux fois plus actives au point de vue enzymatique que les cellules des tubuli ascendants et descendants des anses de Henle et 4 fois plus actives que les cellules des tubuli collecteurs. La même distribution a été observée pour la dipeptidase, à l'exception des cellules des tubuli collecteurs, qui n'avaient aucune activité dipeptidasique. L'activité de l'amylase est associée aux cellules proximales et distales des tubuli contournés. Les cellules des anses de Henle n'ont pas d'activité amylasique.

Bleu de méthylène et cholinestérase; RENTZ Ed. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 148-160). — Le bleu de méthylène, même à une concentration infinitésimale, inhibe l'activité cholinestérasique aussi bien *in vitro* qu'*in vivo*.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

ÉLÉMENTS.

L'iode radioactif comme indicateur du métabolisme de l'iode. I. Le métabolisme de l'iode dans les tissus de l'animal normal, avec référence spéciale à la thyroïde; PERLMAN I., CHAIKOFF I. L. et MORTON M. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 433-447). — Après administration de 0,5 mg d'iode radioactif à des Rats, la concentration maxima de cet iode dans la thyroïde entière est de 2 0/0; après une dose de 0,03 mg, 7 0/0 sont retrouvés dans la glande. Après ingestion d'une « trace » d'iode marqué, 65 0/0 en sont retenus par la thyroïde. Ceci montre la capacité de la thyroïde de capter la plus grande partie de l'iode en circulation dans le sang. La glande ne relâche l'iode capté que très lentement; après ingestion de 0,03 mg d'iode, le maximum dans la thyroïde est atteint après 48 heures et ce taux persiste même après 192 heures. La moitié s'y trouve encore après 384 heures. Le taux d'iode radioactif trouvé dans les autres tissus peut s'expliquer par simple diffusion.

L'iode radioactif comme indicateur du métabolisme de l'iode. II. Les vitesses de formation de la thyroxine et de la diiodotyrosine dans la glande thyroïde intacte, normale; PERLMAN I., MORTON M. E. et CHAIKOFF I. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 449-456). — Les essais ont été faits avec des traces d'iode radioactif, dont la quantité est insignifiante par rapport à la quantité d'iode déjà présente dans le corps; les chiffres obtenus sont, de ce fait, caractéristiques pour la formation endogène, normale, des substances étudiées. Deux heures après administration de l'iode radioactif, 1,5 à 3 0/0 en sont déjà retenus dans la thyroïde des Rats sous forme de thyroxine. Quatre heures après l'injection, on en retrouve 0,1 à 0,9 0/0 dans la thyroïde de Moutons. Après 48 heures, 16 0/0 en sont retrouvés, dans la thyroxine de ces glandes. La proportion de diiodotyrosine radioactive est encore supérieure, dans les glandes de Rats et de Moutons. Après 48 heures, 7 à 17 0/0 de l'iode radioactif ingéré se trouvent dans la thyroïde des Rats sous forme de diiodotyrosine. La proportion de l'iode radioactif dans la thyroxine et la diiodotyrosine reste pratiquement constante.

Influence du lobe antérieur de l'hypophyse sur le métabolisme du calcium et du phosphore; SIMONART J. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 17-34). — Chez le Rat normal, l'injection d'extraits préhypophysaires provoque, après une période d'augmentation passagère d'une douzaine de jours, une diminution de l'élimination urinaire de Ca, une baisse progressive de l'excrétion de Ca fécal et de P urinaire. L'excrétion fécale de P reste inchangée. Chez le Rat hypophysectomisé, ce traitement rétablit l'élimination normale de ces éléments minéraux.

Le phosphagène dans le sang des sujets rachitiques; GOBELL O. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 930). — Chez l'homme normal de tout âge, la quantité de P inorganique proprement dit possède une valeur constante de 1,0-1,8 mg 0/0. L'augmentation du P inorganique qui est en rapport avec l'âge chez les nourrissons et les enfants est due à celle du phosphagène. De même, chez les rachitiques en pleine évolution, la diminution du taux de P inorganique jusqu'à un taux correspondant à celui des sujets normaux doit être attribuée à la diminution du phosphagène.

Sur le calcium protidique du sérum; WIDENBAUER F. (*Klin. Woch.*, 1943, **22**, 63). — Après précipitation de la totalité du Ca sérique par l'oxalate d'ammonium, on trouve toujours une certaine proportion de Ca non précipitable, fixé à la globuline qui ne peut être isolé qu'après incinération du sérum ou après précipitation des euglobulines.

Teneur des nerfs en calcium et en potassium au cours du tétanos local; REX-KISS (B.) et LISSAK K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 542-544). — Au cours du tétanos local du muscle gastrocnémien du Chat, on n'a pas pu observer une modification quelconque de la teneur en K par rapport à la teneur normale; par contre, on a noté la diminution du Ca d'environ 16 à 38 0/0.

Détermination de la teneur du foie en plomb (études sur les herbivores intoxiqués par le plomb); GABEL W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 383-388). — La fréquence des intoxications saturniques manifestes chez les herbivores augmente peu à peu en été, diminue légèrement en automne, augmente brusquement en novembre et diminue de nouveau d'une façon importante en hiver.

Expériences sur l'action de l'administration « per os » de la caféine et du chlorogénate de potassium et de caféine sur l'élimination des éléments minéraux et sur la quantité de l'urine; VOLLMER H. et FLOHR K. (*Arch. exp. Path.*

Pharm., 1943, **200**, 600-611). — Par voie sous-cutanée, la caféine augmente l'élimination de K davantage que *per os*. L'action du chlorogénate de K et de caféine sur l'élimination de K est moins importante et moins durable que celle de la caféine.

Expériences chez le Rat soumis à un régime pauvre en potassium sur l'action des injections d'eau et de caféine sur la quantité de l'urine et sur l'élimination des éléments minéraux; VOLLMER H. et PIETSCH G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 583-599). — Le Rat soumis à un régime pauvre en K élimine pendant 16 jours par l'urine une quantité de cet élément en rapport avec le régime. Mais à partir du 17e jour et jusqu'au 46e, on assiste à une élimination considérable de K, provenant des réserves qui s'épuisent ainsi graduellement. Les injections de caféine et d'eau augmentent davantage l'élimination de K.

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

Études sur le métabolisme glucidique du cœur. La teneur du cœur en glucides dans différentes maladies; LIEBIG (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 465-480). — D'une manière générale le ventricule gauche est plus riche en glucides que le ventricule droit. Dans les maladies accompagnées d'un affaiblissement de l'hématose, la teneur du cœur en glycogène subit une augmentation considérable. Il en est aussi de même dans la cachéxie et dans les toxicoses au cours desquelles le cœur semble avoir tendance à augmenter sa réserve glucidique.

Études sur le métabolisme glucidique du cœur. II. Études expérimentales. Influence de l'alimentation sur la teneur en glucides du cœur; LIEBIG H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 617-630). — La teneur en glucides du cœur et des muscles squelettiques dépend étroitement du régime alimentaire, mais le cœur possède à ce point de vue une situation spéciale vis-à-vis des muscles squelettiques en ce sens que cet organe a la tendance de maintenir sa réserve glucidique constante, malgré les changements des conditions alimentaires. Ce fait s'observe nettement pendant le jeûne. D'autre part, le cœur semble éviter une accumulation excessive de glucides.

Études sur le métabolisme glucidique du cœur. II. Études expérimentales. Action des drogues du groupe digitalique sur la teneur en glucides du cœur; LIEBIG H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 137-147). — L'injection intraveineuse de 0,2 mg de digitale sous forme de digalène ou de digipurat provoque chez le Lapin l'augmentation de la glycémie, qui s'accompagne de la diminution de la réserve glycogénique du cœur et des muscles squelettiques, cette diminution étant moins accusée pour le myocarde que pour le muscle squelettique. Sous l'influence de l'injection sous-cutanée de 0,05 à 0,15 mg-kg de strophantoside, on constate également la disparition du glycogène cardiaque, tandis que celui des muscles squelettiques augmente au contraire.

Études sur le métabolisme glucidique du cœur. II. Études expérimentales. Influence du camphre et ses succédanés sur la teneur en glucides du cœur; LIEBIG H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 545-557). — Sous l'influence de l'injection sous-cutanée de faibles doses d'huile camphrée, on note dans le muscle squelettique une teneur glucidique plus élevée que dans le muscle cardiaque. Sous l'influence de doses élevées, on note le phénomène inverse. En moyenne, la teneur en glycogène du muscle est normale, tandis que la réserve glycogénique du muscle ainsi que la quantité glucidique totale du muscle et du cœur sont fortement diminuées. L'administration sous-cutanée d'hexétone ne modifie pour ainsi dire pas la teneur en glycogène du cœur tandis que celle du muscle diminue. Le cardiazol, dans les mêmes conditions, augmente le glycogène cardiaque, mais il amène une diminution du glycogène musculaire plus importante que l'hexétone. L'administration simultanée de glucose par voie intraveineuse ne modifie pas beaucoup l'action du cardiazol. La coramine diffère de tous les analeptiques précédents par la forte diminution qu'elle provoque du glycogène cardiaque.

Pharmacologie de l'huile de Chénopode; ŒLKERS H. A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 315-328). — La présence, à côté de l'ascaridol dans l'huile de Chénopode, de 22 0/0 environ de *p*-cymol exerce sur l'*Enchytraeus albus* et l'*Ascaris megalocephala* le même effet toxique que l'ascaridol seul. Les essais comparatifs ont montré que le thymol est un anthelminthique plus actif que l'ascaridol ou le *p*-cymol, tandis que l'huile de Chénopode est la moins active. Chez les Poissons, le *p*-cymol et le thymol manifestent une toxicité 7-10 fois plus élevée que l'ascaridol. Chez la Souris, l'ascaridol *per os* est d'environ 20 fois plus toxique que le *p*-cymol. Sous forme d'émulsion aqueuse, ces deux substances, administrées *per os*, sont deux fois plus toxiques qu'en solution dans l'huile d'olive.

Régulation physico-chimique de la glycémie; ROLLER M. (*Klin. Woch.*, 1943, **22**, 34-36). — A côté de la régulation humorale de la glycémie, il faut admettre l'existence d'une régulation physicochimique qui dépend de la pression osmotique des tissus.

Accumulation et mobilisation de glucides en rapport avec des changements de *p*H dans le sang; GUEST M. M. et RAWSON R. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 535-542). — Une étude de l'effet de changements de *p*H sanguin, montre qu'il y a une corrélation entre le *p*H et le glucide accumulé et mobile. Il est probable, cependant, que cette corrélation n'a pas une grande importance dans le Rat normal. Le glycogène hépatique varie directement avec le *p*H sanguin jusqu'à un *p*H de 7,3. Avec un *p*H plus élevé, il n'y a plus de corrélation. Le sucre sanguin varie inversement avec le *p*H sanguin. Il n'y a pas de relation entre le *p*H sanguin et la concentration du glycogène musculaire.

LIPIDES-STÉROLS ET DÉRIVÉS.

Étude chimique de trois cas de goutte lipidique dont deux cas familiaux et un apparemment sporadique; FAVARGER P. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 81-94). — Les dépôts lipidiques au niveau du tendon sont caractérisés par la prédominance du cholestérol libre sur ses esters, et aussi sur tous les autres lipides réunis. Les graisses neutres en particulier sont 3 fois moins abondantes que le cholestérol. Les acides gras des phosphatides solubles dans l'éther du type lécithine sont plus saturés que ceux des graisses neutres, alors que le contraire est de règle pour tous les organes normaux.

Lipémie expérimentale chez le Lapin et action des préparations iodées sur cette lipémie; POLANO M. K. (*Arch. int. Pharmac.*, 1942, **68**, 1-16). — L'addition de cholestérol à la nourriture du Lapin ne provoque qu'une augmentation tardive du taux de cholestérol sanguin, tandis que l'administration simultanée de cholestérol et d'huile produit un effet plus rapide. Ce traitement amène en outre l'augmentation des lipides phosphorés du sang de Lapin. Les dérivés iodés organiques et inorganiques, à hautes doses, augmentent également le taux de cholestérol sanguin chez le Lapin.

Un facteur lipotropique : l'inositol; GAVIN G. et Mc HENRY E. W. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 485). — L'inositol empêche la formation de foies gras chez des Rats soumis à un régime contenant une certaine fraction de foie de Bœuf, régime qui, par lui-même, provoque la formation de foie gras avec grande proportion de cholestérol.

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Cystinurie. Le métabolisme de la cystine, cystéine, méthionine, homocystine et S-carbométhylcystéine; LOUGH S. A., PERILSTEIN W. L., HEINEN H. J. et CARTER L. W. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 487-498). — La cystine et l'homocystine, administrées à une femme cystinurique, ne provoquent aucune excrétion supplémentaire de cystine dans l'urine; le chlorhydrate de cystéine produit, au contraire une excrétion supplémentaire de cystine. L'administration de *dl*-méthionine ne produit pas d'augmentation d'excrétion de cystine quand le patient est soumis à un régime contenant 1,87 g de protéides par kg, mais avec un régime plus faible en protéines (1,2 g par kg) un supplément de méthionine provoque une augmentation de l'excrétion de cystine. L'administration de 12 g de S-carboxyméthylcystéine au total, en 3 jours, est suivie d'une diminution de l'excrétion de cystine de 25 0/0 environ et de la disparition des cristaux de cystine après 3 jours. Il n'y avait pas d'indication que la diurèse provoque une augmentation de l'excrétion de cystine.

Le métabolisme du soufre XXIX. S-carboxyméthylcystéine; BLOOD F. R. et LEWIS H. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 407-412). — Le soufre de la S-carboxyméthylcystéine (I) injectée par voie sous-cutanée à des Lapins n'est pas oxydé en sulfate. Il y a bien une légère augmentation du sulfate de l'urine après administration orale, mais on l'attribue à l'activité de la microflore intestinale. Après administration orale de S-carboxyméthylcystéine, il y a dans l'urine une substance soluble dans l'éther, donnant une forte réaction de groupes S-S. Après injection sous-cutanée, cette substance n'a pas été trouvée. On n'a pas pu déceler l'acétylation de I en dérivé N-acétylé, analogue aux acides mercapturiques. On n'a pas trouvé, dans l'urine de Lapin de composé disulfidique contenant l'acide thioglycolique, comme Brand (*Proc. Soc. Exp. Biol. et Med.*, 1936, **35**, 501) l'a trouvé après administration de la même substance à l'Homme.

Le métabolisme du soufre. XXX. Thiourée; BLOOD F. R. et LEWIS H. B. (*J. Biol. Chem.*, 1941, **139**, 413-420). — Après administration orale ou parentérale de thiourée à des Lapins, le soufre n'est pas oxydé en sulfate. La plus grande partie de la thiourée est excrétée telle quelle. On n'a pas observé, chez des Lapins, une augmentation de l'excrétion de cystine, comme MEDES (*Biochem. J.*, 1937, **31**, 1330) l'a trouvé pour l'homme. L'administration de thiourée se traduit par une diminution des sulfates, sans augmentation des sulfates conjugués. Cette diminution ne serait pas due à un effet général sur le métabolisme des protéides. De courtes périodes de jeûne amènent aussi une diminution de l'excrétion de sulfates; l'administration de thiourée diminue encore plus cette excrétion.

La glutathionémie chez le Chien

étudiée dans diverses conditions expérimentales; CACCIALANZA P. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 922-924). — La thyroïdectomie provoque l'augmentation progressive de la glutathionémie, laquelle, après être restée pendant un certain temps à un taux élevé, revient peu à peu à sa valeur normale. La parathyroïdectomie au contraire amène la diminution de la quantité du glutathion dans le sang et dans les tissus et cette diminution persiste jusqu'à la mort de l'animal. Chez les animaux maintenus en survie après l'opération chirurgicale par l'administration de parathormone ou de A. T. 10, cette chute de la glutathionémie prend une importance toute particulière. D'ailleurs, la parathormone peut atténuer partiellement le manque de glutathion dans le sang. L'effet de l'administration du glutathion, bien que du même ordre, est très passager.

Action de la levure sur la teneur en acide urique du sang; HEUPKE W., HARTH V., VÖLKER R. et WEBER G. (*Munch. med. Woch.*, 1942, **89**, 992-995). — Malgré la richesse de la Levure en dérivés nucléiniques, on a pu constater que ce produit, absorbé à la dose quotidienne de 10 à 20 g pendant longtemps, ne provoque aucune augmentation susceptible d'être nuisible, de l'acide urique du sang.

PIGMENTS.

Études sur la formation de la méthémoglobine. XIX. Régression de la méthémoglobine dans diverses espèces animales; GELINSKY G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 460-464). — La vitesse de la reformation de Hb aux dépens de Méthb, par rapport à la concentration de celle-ci est une valeur à peu près constante pour chaque espèce d'animal.

Formation et élimination des verdoglobines; KIESE M. et SEIPELT L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 648-683). — La verdoglobine qui se forme sous l'action de la phénylhydrazine, du diamino-2.4 toluène et sur celle de l'association sulfamide-soufre, se caractérise par son spectre d'absorption et sa combinaison oxycarbonée. Le sulfamide et le prontosil seuls ne produisent qu'une quantité très faible de verdoglobine, mais en association avec S sous forme élémentaire ou sous celle de thiosulfate, ils donnent lieu à une forte production de verdoglobine.

Action de la lumière intense et de la vitamine A sur la régénération du pourpre visuel; DERMAN H. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 230-238). — L'administration de la vitamine A chez l'animal maintenu à l'obscurité ne provoque aucun effet sur la régénération du pourpre visuel, tandis que chez l'animal maintenu à la lumière, ce traitement provoque une forte augmentation, au-dessus même de la teneur normale, de ce pigment.

Une étude de la conversion supposée de la protoporphyrine en coproporphyrine dans le foie; II. Le métabolisme porphyrinique du foie de Lapin; SALZBURG P. et WATSON C. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 593-601). — L'indication de Van den Bergh (*Klin. Wochschr.*, 1932, **11**, 1534) selon laquelle le foie de Lapin transforme la protoporphyrine en coproporphyrine n'a pas été confirmée. Après injection intraportale de protoporphyrine, les Lapins excrètent une quantité accrue d'un membre du groupe des deuteroporphyrines.

RATIONS-VITAMINES.

L'effet de l'absorption de vitamine A sur la teneur en vitamine A de la graisse de beurre; DEUEL J. H. Jr., HALLIDAY N., HALLMAN L., JOHNSTON C. et MILLER A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 479-490). — On a administré à des Vaches des doses de 700.000 U. I. et de 1.400.000 U. I. de vitamine A sous forme d'une huile de foie de Requin. Les témoins avaient 21 U. I. de vitamine A par g de graisse de beurre, les animaux recevant la première dose 72 U. I. et ceux recevant le double, avaient à la fin de l'expérience (20 semaines) 170 U. I. par g. La production de lait des animaux recevant de fortes doses de vitamine A est de 10 0/0 supérieure à celle des témoins; le taux de la graisse dans le lait augmente également.

Modifications histologiques chez le jeune Rat femelle en avitaminose A; KUNCZ D. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1102-1105) — Chez les jeunes Rats femelles soumis à un régime privé de vitamine A, on constate une hypertrophie passagère de l'utérus et une prolifération exagérée de l'épithélium de cet organe. Dans les ovaires, à côté de phénomènes dégénératifs, on observe un état de stimulation des cellules interstitielles.

Le contrôle du métabolisme de la vitamine A; DIENST C., GLEES M. et Van BEBBER H. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1054-1056). — Ni l'essai de l'adaptation, ni l'examen sanguin, pratiqués seuls ou ensemble, ne peuvent renseigner exactement sur l'existence ou la non-existence d'un état d'hypovitaminose A. Pour cela, il faut recourir, avant les examens, à la saturation de l'organisme par la vitamine A. Si, à la suite de ce traitement, les valeurs trouvées par les deux tests augmentent ensemble ou isolément, c'est qu'au cours de la première analyse, l'organisme ne se trouvait pas en état de saturation en vitamine A; il y a par conséquent de l'hypovitaminose.

Sur les relations entre l'aneurine et le métabolisme de l'acétylcholine; v. BRUCKE F. et SARKANDER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 213-225). — L'alimentation des Pigeons au riz provoque une augmentation décuple de la teneur du sérum en cholinestérase. L'administration d'aneurine ramène en quelques jours cette teneur à son taux normal.

La théorie de l'échange appliquée à l'action de la vitamine C dans l'organisme (recherches sur l'utilisation d'une nourriture riche en oxydants de la vitamine C et sur la nécessité physiologique et thérapeutique de l'administration de ces oxydants); WACHHOLDER K. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 893-899). — On trouve d'une manière constante des systèmes puissants de ferments pour l'oxydation de la vitamine C non seulement dans les organes de la respiration des végétaux, dans leurs feuilles vertes, mais aussi dans les organes des animaux, et en particulier dans les muscles et le foie. D'après la théorie de l'auteur la plus grande importance doit être attribuée, non pas à l'existence, chez les végétaux, les animaux et l'Homme, d'une certaine richesse en vitamine C, mais à l'intensité de la transformation réversible acide ascorbique = acide déhydroascorbique, seule valeur qui intervient dans le rôle joué par la vitamine C en tant que catalyseur d'oxydation. Le présent travail apporte des preuves expérimentales à l'appui de cette théorie et écarte certaines objections qui ont été soulevées contre celle-ci. Il montre, en outre, que dans les sucs digestifs de l'homme normal (salive, suc gastrique, suc duodénal) on trouve des substances protectrices qui empêchent la destruction irréversible de la vitamine C dans le tube digestif par les ferments oxydants, ingérés avec la nourriture et devenus libres au cours de la mastication et la digestion. Il prouve, en outre, que les acides ascorbique-oxydases, que les substances alimentaires contiennent, interviennent dans le métabolisme normal de la vitamine antiscorbutique dans l'organisme et que, par conséquent, leur résorption par l'organisme est une nécessité physiologique.

Nouvelles observations relatives au traitement par la vitamine E; SCHAFER L. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 991-994). — L'auteur a traité pendant deux ans par la vitamine E des cas d'avortement imminent ou d'avortement habituel, de prédispositions à l'accouchement prématuré, de stérilité et des troubles menstruels. On ne peut obtenir de succès réels que dans le traitement des avortements, résultat qui s'explique par le mode d'action de la vitamine E, qui supplée dans une certaine mesure à l'insuffisance de l'hormone lutéale.

Teneur en prothrombine des nouveau-nés et la modification de cette teneur par la vitamine K; AIGNER A. (*Deut. med. Woch.*, 1942, **68**, 1211-1214). — La prothrombinémie diminue dans les deux premiers jours de la naissance, et dans les 50 0/0 des nouveau-nés, la tendance à l'hémorragie est la plus grande pendant cette période. L'administration de la vitamine K à l'enfant prévient ce danger. Le passage de cette vitamine à travers le placenta étant assez difficile, l'administration directe à l'enfant doit être préférée à celle de la mère. Le passage de cette même vitamine par le lait maternel ne se fait pas non plus d'une manière satisfaisante.

Action de la vitamine K sur le titre du sérum en complément; BUSING K. H. et ZUZAK H. (*Z. Immunitätsforsch*, 1942, **102**, 401-423). — L'hypovitaminose ou l'avitaminose K provoque la diminution du titre du sérum en prothrombine et en complément.

HORMONES-ANTIGÈNES-ANTICORPS.

Sur l'importance des vitamines pour les glandes thyroïdes ainsi que pour la partie thyréotrope du lobe antérieur de l'hypophyse; SCHULZE E. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1120-1122). — Le lieu d'action des vitamines, à l'exception de la vitamine D qui selon toute probabilité agit directement sur les thyroïdes, est la partie thyréotrope du lobe antérieur de l'hypophyse. Leur action définitive se manifeste par un effet modérateur du fonctionnement de la glande thyroïde, soit par voie directe, soit par l'intermédiaire du lobe hypophysaire. L'aneurine se distingue des autres vitamines par le fait qu'en son absence, qui amène la diminution de la sécrétion de l'hormone thyréotrope, la thyroïde devient inactive.

Essais avec l'extrait de thymus de Bomskov; GEORGIADES G. et UIBERRAK K. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1100-1102). — Les auteurs n'ont pas pu reproduire d'une manière certaine les expériences de Bomskow.

Action de l'hormone du thymus sur la croissance; BOMSKOV Ch., HOLSCHER B. et von KAULLA K. N. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1009-1013). — Les lipides isolés du thymus favorisent d'une manière extraordinaire la croissance des Rats hypophysectomisés. L'hormone du thymus est ainsi caractérisée comme une hormone de croissance. Ces résultats confirment en outre les observations antérieures des auteurs sur

l'existence de l'hormone thymotrope hypophysaire et sur celle de l'hormone du thymus.

A propos de la secrétion endocrine des conduits insulaires de Feyrter; WALLRAFF J. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1056-1058). — Au moyen du tannate de Fe ou du tannate de Fe-azocarmin-bleu de toluidine, on met en évidence dans le pancréas l'existence de trois formes cellulaires: tannophobes, faiblement tannophiles et fortement tannophiles. Ces deux dernières formes sont des cellules à secrétion externe. Les cellules claires de Feyrter sont tannophobes, mais l'existence d'une secrétion endocrine de ces cellules supposée par Feyrter n'est pas démontrée.

Sur l'importance de l'influence des hormones sexuelles sur la toxicité de la nicotine; WINKLER H. et FENNER R. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1034-1037). — L'hormone du corps jaune diminue fortement la toxicité de la nicotine; elle agit donc comme un antidote puissant tandis que la folliculine augmente au contraire cette toxicité. Le prolan A exerce également une action antitoxique bien nette vis-à-vis de la nicotine. Le prolan B se comporte d'une manière inverse.

Les hormones corticosurrénales. Leur importance dans les modifications sexuelles au cours de tumeurs de la corticalité surrénale; ENGELHART E. (*Klin., Woch.*, 1942, **21**, 937-943). — Au cours des tumeurs de la corticalité surrénale amenant la féminisation, on constate dans l'urine des malades la présence de grandes quantités de substances œstrogènes d'origine corticosurrénalienne. Lorsque les tumeurs ont pour conséquence le virilisme, c'est l'androstérone qui se trouve éliminée en abondance par l'urine. En outre, la glande en question produit la désoxycorticostérone et la progestérone et qui, toutes les deux, sont transformées par l'organisme en pregnanediol.

Étude chez l'animal du problème du prolongement de la grossesse à l'aide de l'hormone du corps jaune; EHRHARDT K. et KNEIP P. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 972-973). — Malgré l'opinion de certains auteurs, le traitement des petits rongeurs par la progestérone ne provoque aucune prolongation anormale de la durée de la gravidité. Le poids des animaux nouveau-nés est en moyenne identique à celui des animaux non traités pris comme témoins. La progestérone n'exerce aucune influence défavorable sur la secrétion lactée.

Sur les relations entre le lobe antérieur de l'hypophyse et les thyroïdes en hypervitaminose D; SCHULZE E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 276-279). — Sous l'influence de l'administration de la vitamine D chez le Rat, on constate une tendance des glandes thyroïdes à l'inactivité. La teneur en hormone thyréotrope du lobe antérieur de l'hypophyse ne subit pourtant pas de changement, d'où la conclusion à une action inhibitrice directe de la part de la vitamine D sur la thyroïde.

Sur la présence dans l'urine d'une substance active sur l'utérus et sur sa relation avec l'ocytocine et la vasopressine; BUNDSCHUH H. E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 631-646).

Nouvelles études sur l'antithyréoglobuline et l'antithyroxine; WENT S., PIRIBAUER K. et KESZTYUS L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 721-726). — Dans un échantillon de thyréoglobuline analysé par les auteurs, on a trouvé 0,39 0/0 d'I et dont l'administration *per os* chez les animaux provoque une augmentation de 25-40 0/0 du métabolisme. La sérumglobuline exempte de thyroxine n'a aucune action sur le métabolisme. La consommation d'O_2 des tissus hépatique et musculaire des Rats traités par la thyréoglobuline se trouve diminuée de 25 0/0 par rapport à celle des témoins.

Étalonnage des préparations à base de thyroïdes; DRESSLER E. et HÖLLING K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 266-273). — Les auteurs proposent une unité pour l'étalonnage des préparations thyroïdiennes, appelée « unité métabolique » et représentée par l'activité d'un mg d'une poudre desséchée étalon préparée par eux. Dans les conditions expérimentales indiquées, une dose de 1 unité métabolique par 100 g et par jour, administrée chez des Cobayes de 300-500 g provoque une augmentation de la consommation d'O_2 de 31 0/0 et une augmentation de dégagement de CO_2 de 29 0/0. Cette unité est, au point de vue de son action, équivalente à 6,7 γ de thyroxine par voie sous-cutanée ou à 16,0 γ de la même substance *per os*.

Études pharmacologiques sur l'entéramine. I. L'action des extraits acétoniques de la muqueuse stomacale du Lapin sur la pression sanguine et sur les organes isolés; ERSPAMER V. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 343-365). — L'entéramine dont la présence dans tous les extraits de muqueuse gastrointestinale est très générale, à l'exclusion de tout autre organe, se trouve localisée uniquement dans cette membrane et elle fait totalement défaut dans la couche musculaire. Cette substance possède une action modificatrice sur la pression sanguine, ainsi que sur les mouvements pendulaires de l'intestin et de l'utérus. **II. Sur quelques propriétés de l'entéramine, ainsi que sur sa différenciation des autres extraits tissulaires ayant une activité sur la circulation sanguine;** Id. (*Ibid.*, p. 366-390). — L'entéramine qui paraît être un dérivé di ou polyphénolique, résiste bien au chauffage en milieu neutre. Dans un milieu fortement acide, elle est détruite, mais chauffée pendant une heure avec ClH N, elle conserve encore de 25 à 40 0/0 de son activité initiale. L'ébullition avec HONa N ou 0,1 N augmente d'abord l'activité de l'extrait gastrique de Lapin, mais l'affaiblit ensuite. On en conclut que l'entéramine se trouve dans cet extrait sous deux formes chimiques différentes: la première est active par elle-même et la deuxième ne devient active qu'après traitement par un alcali. **III. Sur la présence dans les extraits spléniques d'une substance analogue à l'entéramine;** id. (*Ibid.*, p. 391-407). — Le principe signalé dans l'extrait splénique possède toutes les propriétés caractéristiques de l'entéramine de l'estomac de Lapin. Cette substance est inactivée par désamination, benzoylation, traitement par les iodates et le formol, copulation avec un sel de diazonium et irradiation ultraviolette. L'extraction à partir de la rate peut être réalisée soit par l'acétone (qui constitue le meilleur solvant de cette substance), soit par l'alcool éthylique soit enfin par ClH dilué. L'entéramine résiste énergiquement à la putréfaction et à l'autolyse.

Action de l'extrait de cœur embryonnaire sur la capacité de travail, ainsi que sur les poids du cœur et des surrénales des rats blancs; KORENYI Z. et HAJDU I. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 641-647). — Les Rats blancs traités par l'extrait de cœur embryonnaire supportent mieux une course qui dure pendant plusieurs jours. Ils ne montrent aucune hypertrophie cardiaque consécutive à l'exercice intense, alors que cette hypertrophie est constante chez les témoins.

Nouvelles contributions à l'étude du facteur antihéparine du foie. Sur le rôle du système d'oxydoréduction dans la coagulation sanguine; V. JENEY A., VALYI-NAGY T. et MAGYARI J. (*Arch. exp. path. Pharm.*, 1940, **196**, 505-520). — L'acide ascorbique, le glutathion et la cystéine favorisent la coagulation du plasma héparine. CNK empêche la coagulation sanguine et la fonction antihéparine du foie. Cette fonction est par contre renforcée par la présence de certaines substances dont la plus active est le bleu de méthylène et les moins actives sont la safranine et le rouge neutre. L'*o*-chlorophénol-indophénol, le phénol-*m*-sulfonate-indo-2.6-dibromo-phénol ralentissent la coagulation.

Séparation de l'acétylcholine et du potassium dans les liquides et les extraits tissulaires; LANCZOS A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 322-327). — En agitant les solutions aqueuses de sels de K en présence de permutite, cet élément se fixe quantitativement sur l'adsorbant, lequel ne retient pratiquement pas l'acétylcholine.

Le principe actif de la fonction inhibitrice des oxydations de la glande thyroïde; MANSFELD G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 598-608). — Par hydrolyses alcalines et précipitations acides plusieurs fois répétées, on a pu préparer à partir de la glande thyroïde un principe soluble à *p*H 5, lequel, administré aux animaux pendant l'hiver, reproduit entièrement l'activité antithyroxinique de la glande thyroïdienne qui apparaît normalement au printemps. La diiodo-3.5 tyrosine et l'iodothyréopeptone n'ont pas la même activité. Ce nouveau principe actif (*thermothyrine*), essayé aussi bien sur les organes isolés que chez les animaux entiers (Rats, Chiens), peut, non seulement empêcher l'augmentation des combustions provoquée par la thyroxine, mais aussi, à dose convenable, abaisser fortement au-dessous de la normale l'intensité de ces oxydations. En traitant la thermothyrine par les acides, on peut la séparer en deux substances antioxydantes, dont l'une est soluble dans les acides (thermothyrine A), tandis que l'autre (thermothyrine B) précipite dans un milieu au-dessous du *p*H 5.

La folliculine et l'image sanguine. Études expérimentales sur la régulation hormonale de l'hématogenèse; FEUCHTINGER O. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 644-670). — Pendant l'œstrus on constate l'augmentation régulière du nombre des érythrocytes chez le Rat femelle. Par administration à des intervalles assez rapprochés de doses fractionnées de folliculine, on provoque l'augmentation du nombre des érythrocytes chez les animaux femelles normaux ou à l'état gravidique (Rat, Lapin, Chien), ainsi que chez l'Homme. La folliculine possède par conséquent une action excitante sur l'hématogenèse. En augmentant 2-3 fois la dose stimulante, on constate au contraire l'apparition d'une anémie passagère, avec modification du nombre des globules blancs et des thrombocytes, ainsi que des temps de saignement et de coagulation.

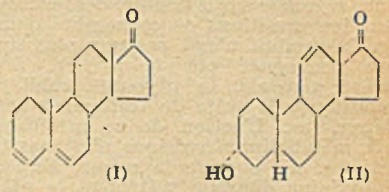
Action de l'acétate de désoxycorticostérone sur le diabète latent provoqué chez l'homme par la préphysone; KÖHLER V. et FLECKENSTEIN A. (*Klin. Woch.*,

1943, **22**, 18-19). — Houssay et ses collaborateurs ont montré que les extraits préhypophysaires provoquent le diabète sucré. Le présent travail montre l'action antagoniste de l'hormone corticosurrénale vis-à-vis de l'effet diabétogène du lobe hypophysaire.

Action des fortes doses de folliculine sur la secrétion lactée des femmes allaitant normalement; Manstein B. (*Deut. med. Woch.*, 1942, **68**, 1002-1005). — La folliculine, même à forte dose (jusqu'à 30 mg), ne porte aucune atteinte à la secrétion lactée des accouchées. Au moyen de dosages du pregnandiol, l'auteur a pu constater que l'administration de la folliculine chez les accouchées ne provoque pas la formation du corps jaune.

Purification par électrophorèse du principe presseur du lobe postérieur de l'hypophyse; Irving G. W. Jr, Dyer H. M. et Du Vigneaud V. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 503-506). — L'électrophorèse d'une préparation titrant 125 unités par mg donne une préparation titrant 200 unités par mg. Description d'un nouvel appareil pour électrophorèse avec des disques en verre poreux. 20 0/0 de la meilleure préparation sont constitués par la tyrosine et la cystine.

Nature des androgènes dans l'urine des femmes atteintes d'une tumeur de la surrénale; Wolff J. K., Fieser L. F. et Friedgood H. B. (*J. amer. chem., Soc.*, 1941, **63**, 582-593). — La partie neutre, contenant les stéroïdes cétoniques de l'urine d'une jeune fille atteinte d'une tumeur corticosurrénale a donné cinq substances. L'androstérone s'y trouve en petite quantité (0,3 mg/l), correspondant au taux normal de l'urine de femme; la quantité de 3-α-hydroxy-etiocholanone-17 (13 mg/l) est 10 fois celle de la normale; la quantité de déhydro-isoandrostérone (88 mg/l) est 100 fois la normale. Au cours de l'hydrolyse acide un tiers de la déhydroisoandrostérone a été transformé en 3-chloro-Δ_5-androsténone-17. Les deux autres stéroïdes isolés n'ont pas encore été trouvé dans l'urine de femmes ou d'hommes normaux. L'un est la $\Delta_{5,7}$-androstadiénone-17 (25 mg/l) (I) précédemment isolée de l'urine d'un homme porteur d'une tumeur de la surrénale; les auteurs pensent que cette substance pourrait se former par hydrolyse acide d'un précurseur comme la Δ_4-déhydro-isoandro stérone ou la Δ_4-déhydroandrostérone. La deuxième substance (8 mg/l) est un nouveau stéroïde: la 3-α-hydroxyandrosténone-17 avec une double liaison en 6.7, 7.8 ou 9.11 ou 11.12



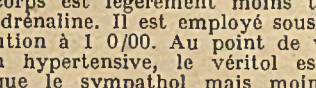
(p. ex. II). Les auteurs discutent la possibilité de la formation de substances cancinogènes du type du cholanthrène par condensation de stéroïdes cétoniques avec d simples composés carbonylés.

Action de la toxine diphtérique sur le cœur isolé des poïkilothermes; Roufogalis S. et Stroder J. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 363-364). — Le cœur des poïkilothermes n'est pas sensible à la toxine diphtérique.

PHARMACODYNAMIE-TOXICOLOGIE

Sur une nouvelle classe de composés ayant une activité spasmolytique et une action analgésique centrale et en particulier sur le méthyl-1-phényl-4 pipéridine-carboxylate-4 d'éthyle (dolantine); Schaumann O. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 109-136). — La dolantine, à la dose de 50 mg-kg par voie sous-cutanée chez le Rat, provoque l'analgésie totale. La morphine produit le même effet à la dose de 7 mg-kg. Cette analgésie n'est nullement accompagnée d'une narcose centrale. La dolantine n'a pas d'action sur la glycémie, ni sur la température du corps. Toutefois, à la dose relativement élevée de 6 mg-kg, elle provoque une légère hyperthermie. Chez le Lapin anesthésié à l'uréthane, la dolantine, à la dose de 3 mg-kg par voie intraveineuse, provoque la diminution du volume respiratoire. A la dose de 10 mg-kg, on voit l'affaiblissement rapide, et à celle de 15 mg-kg, l'abolition totale du reflexe de la toux. La dose toxique pour la Souris se trouve être entre 100 et 200 mg-kg par voie sous-cutanée et 60-80 mg par voie intraveineuse; pour le Lapin elle est de 150 mg-kg par voie sous-cutanée, de 30-40 mg par voie intraveineuse et de 700 mg *per os*. Au point de vue de la relation entre l'action analgésique et la constitution chimique des corps de cette série, la présence de OH, de CH_3 et de NH_2 sur le noyau benzénique diminue l'action analgésique, tandis que le remplacement du radical phényle par le naphtyle la supprime totalement. Quant au noyau de la pyridine, la présence de CH_3 ou de C_2H_5 fixé à N est la condition optima. Avec le radical propyle, l'action analgésique commence déjà à s'affaiblir. Les conditions optima se trouvent également réalisées par l'existence de la fonction ester éthylique (dolantine). Les esters des alcools supérieurs, les esters phénoliques ou d'aminoalcools sont ou bien des corps faiblement actifs ou tout à fait inactifs.

Sur le mode d'action d'un nouveau produit actif sur la circulation périphérique, comparée à celles du sympathol et du véritol chez l'homme, Pohle F. et Sarre H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 408-430). — L'Otrivine est le *chlorh. de phénylaminométhylimidazoline.*



Ce corps est légèrement moins toxique que l'adrénaline. Il est employé sous forme de solution à 1 0/00. Au point de vue de l'action hypertensive, le véritol est plus actif que le sympathol mais moins que l'otrivine. En valeurs absolues, 180 mg de sympathol = 20 mg véritol = 1 mg otrivine. L'otrivine est une substance à action purement périphérique, alors que le véritol agit à la fois sur le cœur et sur la périphérie.

Action du pipéridinométhylbenzodioxane (933 F) sur la réaction adrénalinique du cœur isolé des mammifères; Martin J. et Lissak K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 1-5). — Le pipéridinométhylbenzodioxane exerce sur le cœur isolé de Rat, de Cobaye et de Chat une action dépressive qui augmente proportionnellement à la concentration. Les fortes concentrations de 933 F affaiblissent la réaction du cœur des mammifères vis-à-vis de l'adrénaline et de l'excitation sympathique.

La chimiothérapie expérimentale de la lèpre. Problèmes et résultats; Wagner-Jauregg Th. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 195-198). — Les essais opérés sur des Rats montrent que les dérivés du chaulmoogryle (ou de l'hydnocarpyle) possédant un reste: chaulmoogra-alcoyle (seraient plus actifs que les dérivés des acides chaulmoogrique [ou hydnocarpiques]: composés chaulmoogoyel ou hydnocarpoyle) employés jusqu'ici dans le traitement de la lèpre.

Observations concernant la nouvelle préparation stilbénique; Mathiaschek A. (*Munch. med. Woch.*, 1942, **89**, 1016-1018). — L'action du Gynolett (dihydroxy-4.4' α.β-diéthylstilbène) est tout à fait comparable à celle de la folliculine et son emploi ne provoque aucun effet nocif ni sur la mère, ni sur l'enfant.

Substances œstrogènes synthétiques, possibilité d'une insuffisance hépatique due au dihydroxy-4.4' α.β-diéthylstilbène; Grumbrecht P. et Lœser A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 445-459). — L'administration continue de fortes doses de dihydroxydiéthylstilbène peut devenir mortelle pour une partie des animaux traités. Toutefois, on ne peut pas attribuer ces morts à la formation de lésions hépatiques sous l'influence de ce traitement, puisque ces lésions font défaut. La mort est provoquée plutôt par la péritonite, la pyélonéphrite ou les modifications hypophysaires, c'est-à-dire en somme par les mêmes causes que l'on constate dans les cas de morts provoquées par les hormones œstrogènes naturelles. La sensibilité du foie vis-à-vis de ces corps œstrogènes synthétiques varie suivant l'espèce et elle diminue dans l'ordre suivant: Chat, Rat, Souris. Lapin, Cobaye, Chien.

Nouvelles observations sur l'emploi local des sulfamides en chirurgie; Gœcke C. A. (*Munch. med. Woch.*, 1942, **89**, 1014-1016). — Les résultats obtenus chez 350 malades autorisent l'auteur à conclure que l'emploi local des poudres sulfamidées en chirurgie, et notamment en chirurgie de guerre, présente de très grands avantages. L'action locale de la poudre marfanil-prontalbine est à la fois curative et préventive et en chirurgie, l'emploi local semble même être la méthode la meilleure.

Sur la question de la chimiothérapie de l'œdème gazeux; Ivanovics G., Gieszer G. N., Eollos Z. et Diczfalussy E. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1096-1100). — Parmi les nombreux produits essayés contre l'œdème gazeux expérimental provoqué selon la méthode de Friedrich-Schreus, le sulfaméthylthiazol, employé localement, s'est montré le produit le plus efficace.

Sur l'action bactériostatique du *p*-aminométhylbenzènesulfonamide; Jensen K. A., Schmith K. et Brandt P. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1042). — Le *p*-aminométhylbenzène-sulfonamide (Marfanil, Mésudine) a été préparé en partant de l'acétylbenzylamine que l'on transforme en chlorure de *p*-acétyl-aminométhylbenzène sulfonyle. On transforme ce chlorure en amide et on désacétyle. F. 153°. L'action bactériostatique de ce corps n'est pas inhibée par l'acide *p*-aminobenzoïque ni par l'acide *p*-aminométhylbenzoïque.

Sur le mode d'action des sulfonamides; BRANDIS A. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1037-1040). — La sulfapyridine, à la dose de 1 g par voie intramusculaire, n'a pas une influence régulière sur le nombre des leucocytes et sur les variations de ce nombre dans le sang. Ce produit n'agit pas non plus sur la fièvre provoquée par le pyrifer. D'une manière générale, la glycémie subit une diminution à la suite du traitement par la sulfapyridine. L'action de ce médicament sur le métabolisme hydrique n'est pas bien constante, ni toujours la même. Enfin, la sulfapyridine diminue nettement le pH du suc gastrique et le ramène de 2,0-5,0 à 1,0-2,0.

Traitement de l'angine par la sulfapyridine; EMMRICH R. (*Munch. med. Woch.* 1942, **89**, 1096-1097). — Le traitement de l'angine aiguë, surtout de la forme folliculaire fébrile par la sulfapyridine constitue un progrès vis-à-vis de la méthode utilisée jusqu'ici. Il est très probable que le cibazol et l'eleudron agissent de la même manière, tandis que le prontosil s'est montré peu actif.

Nécroses provoquées par l'emploi intramusculaire de l'eubasinum (sulfapyridine); à propos de l'article d'Arneth; SCHAMONI, REILES M. (*Munch. med. Woch.*, 1942, **89**, 1098-1099). — Aux observations d'Arneth, ces deux auteurs ajoutent leurs propres cas.

Traitement de l'érysipèle par l'eleudron; SCHOLL O. C. (*Munch. med. Woch.*, 1942, **89**, 1069).

Guérison de la septicémie d'un enfant prématuré au moyen des sulfamides; WIEDERMANNN H. R. (*Munch. med. Woch.*, 1942, **89**, 1059-1060). — Un enfant du sexe féminin, né prématurément et âgé de 4 semaines fut atteint au cours de son traitement sulfamidé à cause d'une infection blennorragique, d'une septicémie grave à *Str. viridans*. Soumis aussitôt au traitement sulfamidé (globucid, tibatin), la guérison a été prompte et totale.

Paralysies caudales consécutives à l'injection intrarachidienne d'eubasinum et contribution au traitement de la méningite; ELSASSER G. (*Deut. med. Woch.*, 1942, **68**, 1214-1217). — Rapport sur 3 cas de paralysies caudales consécutives à l'administration intrarachidienne de sulfapyridine.

Les propriétés bactéricides de l'indican et son importance pour l'organisme; KLIEWE H. et RABE K. (*Z. Immunitätsf.*, 1942, **102**, 313-323). — L'indicane, même aux dilutions physiologiques de 0,1 à 0,15 mg 0/0, possède une action microbicide appréciable. Cette propriété joue un rôle dans la protection de l'organisme vis-à-vis des effets nuisibles de la flore bactérienne.

Aérosols médicamenteux. IV. Espace nuisible et espace utile de la respiration. Influence sur le degré d'efficacité de la respiration chez l'homme de médicaments pneumodilatateurs (phénylméthylaminopropane ou pervitine, éther benzylique de la benzyléthylméthylamine ou 202, adrénaline, isopropyladrénaline ou aludrine, novocaïne, cocaïne, atropine, histamine, nitrite sodique) et de médicaments pneumoconstricteurs (choline, pilocarpine, percaïne, F. 883, F. 933, caféïne); DAUTREBANDE L., PHILIPPOT E., CHARLIER R., DUMOULIN E. et NOGARÈDE F. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 117-210). — Si l'on utilise des substances qui, administrées sous forme d'aérosols, engendrent une dilatation des conduits respiratoires, telles que pervitine, 202, adrénaline, aludrine, novocaïne, etc., on observe une diminution sensible de la ventilation pulmonaire horaire, un ralentissement du rythme respiratoire, un accroissement important du volume de chaque respiration, une élévation de la tension de CO_2 dans l'air expiré. Lorsqu'on utilise au contraire des substances pneumoconstrictrices (choline, pilocarpine, F. 883, F. 933, etc.) des phénomènes exactement inverses s'observent; hyperventilation et tachypnée notables, chute du taux de CO_2 dans l'air expiré et dans l'air alvéolaire. réduction du volume de chaque respiration avec augmentation importante de la valeur relative de l'espace respiratoire nuisible et diminution sévère du volume respiratoire utile de chaque inspiration.

Sur la tolérance de l'organisme vis-à-vis des injections intraveineuses des préparations à base de fer; HOLD H. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1040-1041). — Les injections intraveineuses de fortes doses de Fe provoquent chez le Chat une chute notable de la pression sanguine. Chez l'Homme, la préparation Ce-Ferro, à la dose curative maxima, ne provoque au contraire aucune modification de la pression sanguine. Par contre, on observe plutôt un effet hypertensif lorsqu'il est injecté très rapidement dans les veines. La durée optima de son administration est donc d'une minute par cm³.

La question du traitement de la pneumonie dans les conditions optima; STIEGERT K. (*Deut. med. Woch.*, 1943, **69**, 52-56). — L'étude comparative des résultats obtenus dans le traitement de la pneumonie par la quinine et par l'eubasine montre que, malgré la rapidité de la disparition de la fièvre dans la sulfamidothérapie, le pourcentage des mortalités reste la même pour les deux médicaments.

Traitement sulfamidé de la pneumonie lobaire; BURGER M. et ZSCHAUSCH H. J. (*Deut. med. Woch.*, 1943, **69**, 1-7). — D'après les observations faites sur plus de 800 malades, on arrive à conclure que le traitement sulfamidé constitue un progrès énorme par rapport aux procédés classiques anciens. En dehors d'une diminution très nette de la mortalité (5-6 0/0 au lieu de 20 0/0 pour le traitement par la quinine), on note un abaissement frappant du nombre des complications et de la durée du traitement.

Modifications des pigments sanguins provoquées par les dérivés sulfamidés; V. RESTORFF H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 10-24). — La prontalbine, aux doses de 0,1-0,2 g par jour, est parfaitement supportée pendant plusieurs semaines par le Rat normal, tandis que le prontosil jaune, aux doses équivalentes, provoque de graves intoxications et même la mort des animaux. Ces deux produits, administrés *per os*, même à faible dose et pendant un temps trop court, provoquent toujours la formation de la Méthb. et du verdohémochromogène. Le premier pigment disparaît du sang plus rapidement que le second. La cyanose est également très fréquente, mais il n'a pas été possible d'établir un rapport entre le degré de cette cyanose et la richesse du sang en Méthb.

La résorption des sulfamides et les vitamines; RERABEK J. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 692-701). — Tandis que l'administration simultanée d'aneurine facilite le passage du sulfamide dans le sang administré *per os*, la vitamine C l'empêche au contraire. En effet, tandis que la teneur du sang en sulfamide atteint le maximum en 30 minutes dans le premier cas, elle ne l'atteint qu'au bout de 5 heures dans le second cas.

Sur l'importance de la détermination de la résistance des pneumocoques aux médicaments chimiques pour le pronostic des pneumonies traitées par les sulfamides; SJÖTEDT S., VAHLNE G. et BERG N. (*Klin. Woch.*, 1943, **22**, 74-77). — On décrit une méthode de détermination de la sulfamido-résistance des Pneumocoques et on choisit comme mesure de la résistance la concentration en sulfapyridine en présence de laquelle les Pneumocoques manifestent une croissance nette au bout de 20-24 heures. La sulfamidorésistance des Pneumocoques augmente rapidement; aussi, est-il nécessaire de commencer tout aussitôt par les doses maxima des préparations sulfamidées.

L'acide *p*-aminobenzoïque et l'action des sulfamides; KIMMIG J. (*Klin. Woch.*, 1943, **22**, 31-34). — L'acide *p*-aminobenzoïque est absolument indispensable à la vie du Gonocoque et il intervient dans le métabolisme de ce microorganisme d'une manière non encore élucidée. L'acide *p*-aminobenzoïque inhibe totalement l'action gonocide des sulfamides aussi bien *in vitro* qu'*in vivo* dans une proportion telle que 20 mol. de sulfamides sont neutralisées par une mol. d'acide *p*-amibobenzoïque. L'acide sulfopantothénique, dont l'action spécifiquement antagoniste vis-à-vis de l'acide pantothénique a été démontrée par Kuhn, n'a pas d'action inhibitrice sur la croissance des Gonocoques. Par des passages systématiques, on arrive à obtenir des souches de Gonocoques sulfamidorésistantes, apathogènes. L'acide *p*-aminobenzoïque ne peut pas leur rendre leur propriété pathogène.

Biologie du diamino-2.4 azobenzène. V. Expériences avec la base chrysoïdine pure ainsi qu'avec d'autres composés qui en dérivent; RIEDEL H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 295-303). — La toxicité du diamino-2.4 azobenzène n'est pas très élevée; toutefois, la formation de Méthb. sous l'influence de ce corps semble assez importante. L'étude anatomique et microscopique de la rate montre l'importance de la destruction globulaire. L'action nocive du colorant ne se limite donc pas au pigment sanguin, mais elle se porte aussi sur la structure des hématies. On remarque en outre une légère inflammation dans les cellules des tissus sous-cutanés, ce qui est sans doute d'ailleurs en rapport avec sa saveur piquante.

Études sur la teneur en histamine du sang lorsqu'on infuse de l'adrénaline et de l'histamine; Réflexions sur le principe de Le Chatelier; EICHLER O. et BARFUSS F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 245-257). — Après avoir montré que l'injection continue d'adrénaline met de l'histamine en liberté dans l'organisme, les auteurs discutent les rapports de ce phénomène avec le principe de Le Chatelier.

En effet, l'augmentation de l'histamine dans le plasma sous l'influence de l'administration simultanée de l'adrénaline et de l'histamine n'est pas plus importante que celle que provoque l'injection de l'adrénaline seule. Elles sont du même ordre de grandeur. L'histamine semble par conséquent empêcher la formation d'une nouvelle quantité d'histamine, ce que l'on peut considérer comme un effet Le Chatelier local.

Influence de l'ablation mono- et bilatérale de l'écorce cérébrale sur l'intensité de l'action de quelques médicaments mydriatiques; GIRNDT O. et EVERS A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 280-294). — L'opération en question ne provoque aucune modification de l'activité mydriatique de la morphine et de la *l*-pseudoéphédrine. L'atropine seule subit une augmentation importante de son activité par les ablations mono- et bilatérales de l'écorce cérébrale chez le Chat.

Action de la fumarine; BOLM W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 304-314). — La fumarine (protopine) exerce chez la Grenouille, le Chat, le Lapin, le Rat et le Chien, une action convulsivante très forte. L'action sédative de cet alcaloïde est à peine perceptible. Les effets sur les organes périphériques sont caractérisés par la paralysie des nerfs, du muscle et du cœur, paralysie qui disparaît rapidement par des lavages. C'est une substance parasympathomimétique. Elle n'a pas d'action sur la secrétion biliaire. Elle excite l'intestin isolé en augmentant le tonus et en amplifiant les mouvements péristaltiques.

Action de quelques substances cardioactives et vasoactives sur la cholinestérase du sang; ZINNITZ F. et RENTZ E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 329-347). — Action inhibitrice de la racédrine, de l'hexétone, du suprifène, du véritol et du *k*-strophanthoside sur la cholinestérase. Effet faible ou nul de l'adrénaline, du sympathol, du cardiazol et de la coramine. Les injections continues chez le Chat de l'adrénaline, du véritol, du sympathol, du *k*-strophanthoside et du digitoxoside ont montré que chaque modification dans un sens ou dans l'autre de la pression sanguine ou de la fréquence cardiaque a pour résultat la diminution de la teneur du sang en cholinestérase.

L'importance des vaisseaux sanguins et du cœur dans la régulation de la pression sanguine. V. Adrénaline. Actions sur les vaisseaux, sur le cœur et sur la pression sanguine; GOTSEV T. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 348-362). — L'action vasculaire de l'adrénaline dépend du lieu de son injection. Administrée par voie intraveineuse, cette substance provoque le plus souvent la dilatation des vaisseaux de l'intestin grêle et des extrémités et, dans tous les cas, la contraction de la rate et des vaisseaux des reins. Employée par voie intra-artérielle ou intra-aortique, l'adrénaline contracte les vaisseaux des organes dans lesquels elle arrive directement, et dilate ceux où son arrivée a lieu après passage à travers le cœur.

L'importance des vaisseaux sanguins et du cœur pour la régulation de la pression sanguine. VI. Action de l'administration successive ou simultanée de deux substances. Modifications de la pression sanguine et de l'état des vaisseaux sanguins; GOTSEV T. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 491-504). — Etude chez le Chien de l'action des injections simultanées ou successives de substances antagonistes (adrénaline-histamine, adrénaline-acétylcholine, histamine-éphédrine, histamine-véritol, etc.) sur les vaisseaux. On constate que les modifications de la pression artérielle ont lieu indépendamment de l'état des vaisseaux. La contraction vasculaire peut être accompagnée de la chute de la pression; la tension peut même rester sans aucun changement. D'autre part, une vasodilatation peut être observée au cours d'une hypertension sanguine.

Mesure des effets analgésiques et sédatifs chez l'animal et la possibilité d'appliquer ces résultats à l'homme; STRAUB W. et TRIENDL E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 481-490). — Les auteurs estiment que les doses analgésiques déterminées chez l'animal, pour être valables chez l'Homme, doivent être déterminées par des méthodes bien plus précises et sensibles que celles connues jusqu'ici. Ils pensent que la technique de Forst, associée à la méthode d'excitation continue à la base de la queue, répond à ce desideratum. On trouve ainsi que la dose liminaire analgésique et sédative du véronal et du pyramidon est respectivement de 1,9 γ et de 9,4 γ par g; ce qui pour un homme de 60 k correspond à 0,114 et à 0,56 g.

Études pharmacologiques sur les oxyures; ŒLKERS H. A. et ZESSLER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 518-527). — Les larves d'Oxuyres résistent à la plupart des anthelmintiques. Elles ne sont tuées que par l'hexylrésorcinol et le β-naphtol, employés à des concentrations relativement basses. Le *Passalurus ambguus* du Lapin est plus résistant encore que l'*Ixyuris vermicularis*, mais ces deux espèces sont toutefois plus sensibles vis-à-vis des agents chimiques que les larves des Oxyures humains.

Étude de l'action antifibrillaire de quelques dérivés de la spartéine sur le cœur de Grenouille; JACK W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 528-535). — L'α-isospartéine et l'α-didéhydrospartéine n'ont aucun effet antifibrillaire sur le cœur de *Rana temporaria*. Le benzyllupanol exerce un effet antifibrillaire analogue à celui de la spartéine, tandis que la phényldéhydrospartéine est de 10 à 20 fois plus active que celle-ci.

Sur l'α-isospartéine et l'α-didéhydrospartéine; ZIPF H. F. et TRILLER G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 536-550). — La toxicité de l'α-isospartéine chez la Souris est du même ordre de grandeur que celle de la spartéine tandis que l'α-didéhydrospartéine est deux fois moins toxique que cette dernière. Ces deux substances provoquent chez la Grenouille une paralysie musculaire analogue à celle de la spartéine. Par rapport à celle-ci, la paralysie respiratoire provoquée par l'α-didéhydrospartéine est très faible, tandis que le même effet dû à l'isospartéine est à peine diminué. Ces deux produits sont hypotenseurs (Lapin) et ils ont une faible action excitante sur l'intestin grêle isolé du Lapin ainsi que sur l'utérus isolé de la Lapine et du Cobaye femelle.

Sur la phényldéhydrospartéine et le benzyl-lupanol; ZIPF H. F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 551-560). — Le benzyllupanol et la phényldéhydrospartéine provoquent chez la Souris blanche et la Grenouille la même action paralysante périphérique que la spartéine, l'α-didéhydrospartéine et l'α-isospartéine. Ces deux produits agissent comme hypotenseurs. Le benzyllupanol n'a presque pas d'action sur l'intestin grêle isolé de Lapin, tandis que la phényldéhydrospartéine possède sur ce même organe une activité deux fois plus élevée que celle de la spartéine. Sur l'utérus isolé, les deux substances ont une action deux fois plus puissante que la spartéine. Sur le cœur isolé de Grenouille, le benzyllupanol agit comme l'α-didéhydrospartéine, c'est-à-dire que l'effet spartéinique a disparu. Par contre, la phényldéhydrospartéine agit deux fois plus activement que la spartéine.

Les conséquences de l'interruption passagère de la circulation portale dans le foie et les possibilités des modifications de ces conséquences; ŒTTEL H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 561-570). — L'interruption momentanée de la circulation portale dans le foie diminue la diurèse, provoque une chute d'une durée anormale de la pression sanguine et diminue le volume respiratoire. On admet que l'effet antidiurétique de l'occlusion portale est dû à l'arrêt de l'excrétion de l'hépatodiurétine par le foie et les conséquences de cette inhibition peuvent être corrigées par l'administration d'urée, de SO_4Mg, d'extrait hépatique, de thyroxine et d'acétate de désoxycorticostérone. On peut modifier l'action de l'intervention sur la respiration et la pression sanguine par l'administration de phényl-alcoylamines.

Effets cholagogues chez le Rat et le Lapin; FROMHERZ K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 571-582). — Les dialcoylamides et les benzylamides des acides aromatiques qui possèdent une forte action spasmolytique, ont également chez le Rat un effet cholagogue très puissant. L'action cholagogue des aryl-alcoyl-carbinols chez le Rat appartient également aux carbinols tertiaires et aux hydroxy- et céto-carbinols. Les acides cholique, déhydrocholique, dicéto-3.12 cholanique ont une très forte action cholagogue chez le Rat. L'action est également bien nette pour les acides taurocholique et céto-12 cholanique. Chez le Lapin, l'acide déhydrocholique et l'acide dicéto-3.12 cholanique ont une action cholagogue forte et durable. L'effet de l'acide cholique est faible et passager. Les acides taurocholique et céto-12 cholanique sont inactifs. Les dérivés des phényl-méthylcarbinols et les alcoylamides qui ont un effet cholagogue très puissant chez le Rat, sont sans action chez le Lapin.

Observations relatives au traitement de la fièvre de Wolhynie; VAN MEERENDONK P. (*Klin. Woch.*, 1943, **22**, 38). — L'action très favorable de la plasmoquine et de l'atébrine dans le traitement de la fièvre de Wolhynie indique la parenté de cette affection avec la malaria.

Contributions expérimentales à l'étude du problème de l'action parentérale du bismuth; LASZLO G. et DOBY T. (*Klin. Woch.*, 1943, **22**, 59-62). — Par administration d'alcool chez le Lapin on provoque la gastrite chez ces animaux, puis on les traite, avec d'autres Lapins sains pris comme témoins, par des injections intramusculaires de bismuth. L'étude de la répartition du Bi dans les différents organes ne montre pas de différence sensible entre les animaux malades et sains. De même, la teneur de la muqueuse en état d'inflammation n'a rien de particulier pouvant la distinguer de la muqueuse intacte. On en conclut que Bi administré par voie parentérale exerce son action non pas localement par fixation sur l'organe malade, mais sans doute en excitant les réactions de défense de l'organisme tout entier.

Études comparatives sur les propriétés hypothermisante et vasodilatatrice de divers alcools; GENUIT H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 505-515). — L'action hypothermisante et vasodilatatrice des alcools à chaîne normale augmente proportionnellement à la longueur de la chaîne. On peut admettre que, dans le cas de l'alcool amylique tout au moins, l'action hypothermisante est due à la vasodilatation provoquée par cette même substance.

Ester de la choline dans le cœur isolé

de la Grenouille non soumis à l'excitation vagale; RUNCAN V. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 516-522).

Études sur le véritol; KUTTELWASCHER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 540-554). — On démontre par l'étude électrocardiographique l'absence d'une action toxique directe du véritol sur le cœur du Chat.

Contribution à l'étude de l'innervation vasculaire cholinergique; ZINNITZ F. et AMANN A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 592-602). — En excitant le vague à l'aide de courants induits et en assurant une circulation continue d'acétylcholine, on démontre que les phénomènes dynamiques manifestés par le cœur et les vaisseaux dépendent de la quantité de l'acétylcholine administrée ou de l'intensité de l'excitation. Pour de faibles concentrations ou pour une intensité d'excitation peu élevée, on ne constate *in vivo* qu'une simple hypotension, au cours de laquelle l'activité cardiaque reste tout à fait régulière. Lorsque la dose d'acétylcholine est élevée ou que l'intensité du courant d'induction est forte, l'hypotension s'accompagne de troubles de l'activité cardiaque, pouvant aller jusqu'à l'extrasystolie, à la bradycardie, au bloc et à l'arrêt du cœur.

Action des substances vasomotrices sur la fonction de réserve de la rate; DOMENJOZ R. et FLEISCH A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 609-616). — Toutes les substances vasomotrices essayées provoquent la contraction de la rate. Les plus actives sont: l'adrénaline, le *l*-corbasil, le sympathol et aussi en partie le véritol. Ces substances provoquent la splénocontraction à faible dose, sans provoquer d'hypertension. Pour les autres produits étudiés, tels que: suprifène, Ciba 2020, tyramine, pervitine, *l*-éphédrine, la splénoconstriction s'accompagne d'hypertension.

Action intestinale de la pervitine et de la benzédrine; REISER M. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 603-608). — La pervitine et la benzédrine n'ont pas d'action spécifique intestinale. Sur l'intestin grêle isolé préparé selon la technique de Trendelenburg, ces substances à faible concentration provoquent une inhibition passagère des mouvements péristaltiques.

La résorption par la voie digestive du g-strophanthoside et l'action de la digitonine sur cette résorption. II.; SVEC F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 234-244). — La digitonine favorise la résorption du *g*-strophanthoside par l'intestin. Cette résorption n'augmente pas d'une façon linéaire au fur et à mesure qu'on augmente la dose de la digitonine. Lorsqu'on dépasse la quantité de 5,0 et 10,0 mg/kg de celle-ci, la résorption intestinale du strophantoside diminue.

Études expérimentales sur le mode d'action du priscol administré par la voie digestive ou par la voie parentérale sur la secrétion de l'acide chlorhydrique par l'estomac; THIELE W. et SCHUMANN W. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 908-909). — Au point de vue de l'action sur la secrétion de l'acide chlorhydrique par l'estomac, chez l'animal, l'administration parentérale d'histamine manifeste une efficacité à peine supérieure à celle du priscol. D'autre part, le priscol administré par injection dans l'intestin grêle manifeste une action excitante sur cette secrétion, bien plus intense que celle de la caféine. Administré par voie buccale, le priscol agit sur la secrétion de l'acidité gastrique non pas directement, mais, après résorption dans l'intestin grêle, par voie sanguine.

Sur le mode d'action des médicaments végétatifs; JUNG F. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1030-1031). — L'action des substances cholinergiques sur le muscle strié n'est pas ce qu'on appelle « action de poisons potentiels ».

Études quantitatives sur l'excitabilité reflexe au cours de la narcose. IV. Excitabilité reflexe et ventilation alvéolaire dans l'anesthésie mixte; JUUL A. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 49-65). — Dans une série d'expériences d'anesthésie mixte, on a déterminé au point de vue quantitatif l'excitabilité réflexe à l'aide du réflexe cornéen ainsi qu'au moyen de déterminations des seuils des réflexes croisés des extenseurs chez le Lapin. Pour l'association allylpropynal-éther, on constate un synergisme dans l'effet anesthésique et un antagonisme dans l'effet toxique mortel. D'où une augmentation importante de la marge de la sécurité. Pour l'association protoxyde d'azote-O_2-allylpropynal, on note une sommation pure dans l'effet narcotique et une action antagoniste quant à la toxicité. L'éther, aux concentrations allant jusqu'à 6 0/0 en volume dans l'air inspiré, provoque l'augmentation de la ventilation alvéolaire. Les doses plus élevées exercent une influence dépressive. Le mélange O_2-N_2O n'agit pas sur la ventilation alvéolaire, tandis que l'allylpropynal exerce une action fortement dépressive sur la même fonction.

Mécanisme de la prévention et du traitement des thromboses par l'héparine; ROSKAM J. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 66-80). — L'administration chez l'Homme de fortes doses d'héparine (100 à 150 mgr par voie intrav.) n'augmente que très modérément le temps de saignement mesuré par la technique de Duke. L'effet est également peu appréciable chez le Lapin, lorsque ce temps est déterminé par la technique du lavage des plaies. Par contre, déterminé par la technique de Duke, le temps de saignement du Lapin s'est considérablement prolongé. D'autre part, l'héparine n'entrave l'opsonisation et par elle, l'accolement des plaquettes sanguines à des surfaces étrangères qu'à des concentrations plus de 1.000 fois supérieures à celles qui inhibent la coagulation. L'action antithrombosique de l'héparine est donc due à un notable appauvrissement du thrombus en fibrin.

Étude de l'élimination du salicylate de soude par la voie biliaire chez l'Homme; STEENEBRUGGEN A. C. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 217-229). — L'élimination du salicylate de Na par la bile, à l'état libre, est pour ainsi dire nulle. L'action cholérétique de ce sel mise deux fois seulement en évidence, est modérée. L'étude qualitative de la bile, faite dans un cas, après administration *per os* de 1 g de salicylate de Na, montre un enrichissement en sels biliaires.

Les formes de réaction de quelques poisons du sang; HEUBNER W. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 961-963). — Étude du mécanisme de la transformation de Hb en Méthb. sous l'influence de divers poisons méthémoglobinisants. Souvent l'action d'un poison donné est produite par la présence d'une substance intermédiaire qui se forme aux dépens de la première, telle que l'apparition de la phénylhydroxylamine consécutive à l'administration de dérivés nitrés ou aminés de la série aromatique. Ces substances agissent également sur le foie et la moelle osseuse et il est presque certain qu'une même substance peut donner naissance à différents produits intermédiaires dont chacun possède son lieu d'action propre. Malgré cela, on ne sait encore aujourd'hui rien de précis relativement à la nature du radical responsable de la formation de Méthb.

Pharmacologie des phénylalcoylamines; HAUSCHILD F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 647-680). — Étude pharmacologique et toxicologique de 27 phénylalcoylamines de constitutions différentes. L'action excitante sur le système nerveux central est liée à la constitution de la phényl-isopropylamine. Toutes les substances étudiées ayant la configuration $R.CH_2.NH_2$ sont peu actives *per os* et, *in vitro*, elles sont rapidement rendues atoxiques, tandis que les produits de la forme $RR'.CH.NH_2$ étant plus stables, peuvent agir par voie gastrique. Il y a peu de différence d'activité entre les amines primaires et secondaires, tandis que les tertiaires sont beaucoup moins actives.

Action des ions calcium sur l'excitabilité du vague et du sympathique; SCHRŒDER W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 691-705). — Une teneur élevée en Ca du sang et des humeurs diminue la perméabilité cellulaire et agit ainsi sur le tonus du système nerveux végétatif. Cette modification a lieu en deux phases: dans la première phase, on constate l'augmentation de l'excitabilité vagale et dans la seconde, la diminution de celle-ci avec augmentation concomittante de l'excitabilité sympathique. Une teneur élevée en Ca sanguin inhibe également l'activité de l'acétylcholinestérase.

Contribution à la différenciation des actions des substances du groupe digitalique. I. Actions comparatives de la digitoxigénine et de la digitoxine sur l'électrocardiogramme du Chat; WALTHER R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 709-720). — L'étude électrocardiographique de la digitoxigénine montre une action digitalique type de celle-ci. Toutefois, au point de vue de l'apparition des diverses modifications de l'activité cardiaque, on note des différences nettes dans l'action de la digitoxigénine et de la digitoxine.

Action de l'histamine sur le tonus vasculaire chez la Grenouille perfusée; MARTIN J. et LISSAK K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 6-9). — L'histamine provoque chez la Grenouille d'hiver et d'automne de la vasoconstriction et reste sans influence chez la Grenouille du printemps; tout au moins, on obtient chez celle-ci une faible vasodilatation. Chez la Grenouille de printemps thyroïdectomisée on obtient sous l'influence de l'histamine de la vasoconstriction exactement comme chez les animaux d'hiver, mais administrée consécutivement à un traitement thyroxinique, l'histamine reste de nouveau inefficace sur les vaisseaux ou bien provoque une légère vasodilatation analogue à celle obtenue chez la Grenouille printanière.

La β-phénylisopropylamine dans l'organisme du lapin. I. Dosage de la β-phénylisopropylamine dans les tissus et les organes; GAD I. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 25-33). — L'organe est soumis à l'entraînement à la vapeur, l'amine entraînée dans le distillat est transformée en benzène; on ajoute ensuite de l'acide picrique et on mesure l'intensité de la coloration obtenue au moyen du colorimètre à échelon. **II. Répartition dans les organes et élimination chez les animaux normaux;** JACOBSEN E. et GAD I.

(*Ibid.*, 34-42). — Le Lapin peut éliminer en l'espace de 6 heures une quantité de 10-20 mg par kg de phénylisopropylamine. La répartition de la β-phénylisopropylamine dans les différents organes n'est pas régulière. Une partie de cette substance, administrée par voie parentérale, est éliminée par l'estomac. **III. Destruction de la β-phénylisopropylamine dans les organes isolés du Lapin**; LARSEN V. (*Ibid.*, p. 43-50). — Les expériences faites avec des organes perfusés montrent que le lieu principal de la destruction de la β-phénylisopropylamine est le foie qui, en 7 heures, peut détruire 200 mg de cette amine sur une quantité totale de 600 mg.

L'élimination de la β-phénylisopropylamine chez l'Homme; GAD I. et JACOBSEN E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 280-289). — On trouve 15-60 0/0 de la β-phénylisopropylamine administrée dans l'urine à l'état intact. Sa présence est décelée dans ce milieu pendant 3 jours consécutifs, après son administration. L'administration quotidienne de 5 mg de cette substance pendant un mois ne montre aucun effet cumulatif.

Traitement pharmacologique de l'inflammation causée par l'essence de moutarde; HOFMANN H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 87-100). — Les hypnotiques employés comme anesthésiques généraux, tels que évipan, rectidon, eunarcon, aux doses analgésiques, empêchent l'inflammation due à l'application d'essence de Moutarde sur la peau dorsale du Lapin. L'administration sous-cutanée de cardiazol favorise au contraire cette inflammation. On constate d'ailleurs un antagonisme entre le cardiazol et les hypnotiques quant à cet effet antiphlogistique.

Sur le mode d'action de la santonine et de l'huile de chénopode; ŒLKERS H. A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 161-163). — L'étude sur le muscle de Sangsue dépourvu de nervation montre que la santonine et l'huile de Chénopode, à des concentrations convenables et après un temps de latence prolongé, provoquent des contractions rythmiques de la préparation.

Action des injections continues de nicotine chez le Canari; GAEDE D. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 164-170). — La dose toxique moyenne de la nicotine pour le Canari est de 29 γ par g. L'administration continue de nicotine par voie sous-cutanée amène l'accoutumance.

Action des injections prolongées de tyramine chez le Chien; ENGER R. et LAMPAS H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 171-200). — L'injection quotidienne de 3000 mg de tyramine chez le Chien produit des phénomènes d'intoxication aiguë et en particulier l'œdème de la face. On décrit les autres modifications, tant organiques qu'humorales, que provoque ce traitement.

Étude de la différenciation des actions pharmacologiques des substances digitaliques. II. Étude comparée de l'action de la gitoxigénine et de la désacétylolé-andrine sur l'électrocardiogramme du Chat; WALTHER R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 201-212). — La gitoxigénine et son dérivé la désacétylolé-andrine montrent, sur l'électrocardiogramme du Chat, une action digitalique typique.

Études sur le mode d'action des sympathomimétiques. I. Action sympathicolytique de fortes doses de véritol; ORZECHOWSKI G., GRONEMEYER W. et MALORNY G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 237-244). — Par administration de fortes doses de β-(*p*-hydroxyphényl)-isopropylméthylamine (véritol) chez le Chat décapité, on obtient le blocage des terminaisons sympathiques et, par suite, leur insensibilisation vis-à-vis de l'action du sympathol et de l'adrénaline. Dans certaines conditions, l'action du véritol peut même présenter de grandes analogies avec le phénomène de l'inversion adrénalinique. **II. Études comparatives sur la modification des effets adrénaliniques par des substances ayant la constitution de l'éphédrine**; MALORNY G. et ORZECHOWSKI G. (*Ibid.*, p. 245-252). — L'administration fréquente de fortes doses d'éphédrine ou d'autres produits ayant la même constitution (benzédrine, pervitine) finit par provoquer un effet sympatholytique. **III. Sur l'action éphédrinique des alcaloïdes de l'ergot, ergotamine et ergométrine**; MALORNY G. ET ORZECHOWSKI G. (*Ibid.*, p. 253-259). — Dans certaines de leurs actions typiques, l'ergotamine et l'ergométrine présentent de grandes analogies avec l'éphédrine. La tachyphylaxie provoquée par les substances éphédriniques se manifeste également sur l'organe isolé (utérus de Chatte) et la nature de l'action dépend de l'état de l'organe intéressé. **IV. Anesthésiques locaux et leur action sympathomimétique**; MALORNY G. et ORZECHOWSKI G. (*Ibid.*, p. 260-265). — Les auteurs signalent les effets vasculaires de la novocaïne, de la pantocaïne et de la cocaïne chez le Chat décapité, effets qui se rapprochent singulièrement de ceux des substances dites sympathomimétiques.

Le poumon est-il sensible aux actions chimiques? RICHTER H. et AMANN A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 274-279). — La nicotine, la lobéline, SNa_2 et HCOH n'ont aucune action directe sur le poumon. La vératrine, introduite dans le poumon, exerce un effet dépressif.

Sur le mode d'action des substances cholinergiques. I; JUNG F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 302-309). — L'action vagomimétique de la carbaminoylcholine sur le cœur isolé de Grenouille, excité par le courant électrique, dure pendant plusieurs heures. Cette action n'est modifiée ni par l'absence de Ca, ni par le traitement au tanin, ni par la présence de l'urée.

La chimie des principes actifs du gui; ENDERS A., FEUCHTINGER O. et JANSSEN S. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 290-301). — On a caractérisé dans le Gui la présence d'une substance active sur le cœur et celle d'une autre, active sur la glycémie. Le principe cardioactif qui n'est pas soluble dans les solvants organiques usuels, se dissout facilement dans l'eau et l'acide acétique. Le principe agissant sur la glycémie est soluble dans l'eau, l'alcool, l'acétone, l'acide acétique et l'éther aqueux. Toutes les deux substances sont stables en solution acide, mais elles sont sensibles aux alcalis. Le principe cardioactif peut être précipité de sa solution acétique au moyen de benzène.

Pharmacologie du principe cardioactif du gui; ENDERS A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 328-342). — La substance cardioactive du Gui, qui est inefficace *per os*, et qui exerce une action paralysante sur le muscle squelettique de la Grenouille, ne possède pas de propriétés digitaliniques. Son lieu d'action est le muscle cardiaque.

Pharmacologie du principe de gui actif sur la pression sanguine; FEUCHTINGER O. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 431-445). — L'étude pharmacologique comparée des principes actifs sur le cœur et sur la pression sanguine a montré qu'il s'agit de deux produits totalement différents. Le principe hypotensif du Gui n'est pas actif *per os*. Ses réactions biologiques rappellent celle de l'ester de la choline.

La sensibilité du cœur aux digitaliques sous l'influence du principe actif thyroïdien; HILBING R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 310-321). — Étude des modifications de la sensibilité du cœur, traité par des doses variées de thyroxine. Pendant les 8 premiers jours, on ne constate que peu de modification de cette sensibilité. Passé ce délai, on constate l'augmentation de la résistance du cœur aux digitaliques sous l'influence du traitement par de petites doses de thyroxine, tandis que sous l'action des fortes doses, on note plutôt la diminution de cette résistance.

Étude quantitative de l'action du véritol sur la dynamique du cœur; MULLER E. A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 455-468). — Sur la préparation cardiopulmonaire du Chien, le véritol provoque la diminution du volume cardiaque. Pour les doses de 0,13 à 0,45 γ-g de cœur, l'effet est proportionnel à la dose employée. Le véritol diminue également l'élasticité du cœur en diastole. Les formiate, sulfate et citrate de véritol, ainsi que les formes *d* et *l* de cette substance, ont pratiquement la même activité cardiaque.

Études sur le mode d'action des sympathomimétiques. V. L'action de quelques acides aminés sur les récepteurs sympathiques; MALORNY G. et ORZECHOWSKI G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 469-472). — La tyrosine exerce chez le Chat décapité une action souvent très analogue à celle de l'éphédrine. La cystine et l'alanine produisent seulement une sensibilisation vis-à-vis de l'adrénaline. **VI. L'action de quelques sympathomimétiques sur les fibrocytes du cobaye**; NIESSING K. et ORZECHOWSKI G. (*Ibid.*, p. 473-480). — Le sympathol, l'éphédrine, la benzédrine, le véritol, la pervitine, l'ergobasine, la tonéphine et peut-être aussi la cocaïne ont sur les fibrocytes du Cobaye la même action qualitative. Les alcaloïdes de l'ergot du type de l'ergotamine manifestent par conséquent une activité sympathomimétique typique.

A propos de la spécificité de l'action métabolique des glucosides digitaliques sur les muscles du cœur et du squelette du Rat et du Cobaye; GENUIT H. et HAARMANN W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 481-492). — Les résultats des expériences des auteurs ne permettent pas de tirer une conclusions relative à une action spécifique des glucosides digitaliques sur le métabolisme du muscle broyé.

Sur la détoxication des anesthésiques locaux notamment par l'adrénaline; ŒLKERS H. A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 493-504). — Le cardiazol, la coramine, la lobéline et la caféine, à faibles doses, diminuent légèrement la toxicité de la novocaïne et du mélange novocaïne-adrénaline (expériences chez la Souris). Les produits spasmolytiques tels que la papavérine, l'octine, les hypnotiques comme le paraldéhyde, l'hydrate de chloral, le trional, le luminal, à faibles doses, diminuent les effets convulsivants de la novocaïne, sans pouvoir empêcher cependant la mort des animaux intoxiqués par cette substance. La toxicité augmente d'ailleurs par l'asso-

ciation des succédanés de la cocaïne avec l'adrénaline, à l'exception de la percaïne dont la toxicité diminue faiblement par cette association ainsi que de la pantocaïne dont la dose mortelle devient deux fois plus grande par l'adjonction de l'hormone surrénalienne.

Action de la strychnine sur le muscle de la Grenouille; WEIGMANN R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 521-534). — Le traitement du muscle sartorius de la Grenouille par la strychnine exagère la contraction de ce muscle sous l'influence de l'excitation par un courant alternatif sinusoïdal, sans modifier cependant le seuil. Le muscle curarisé se comporte vis-à-vis de la strychnine d'une façon analogue au muscle non curarisé. Le curare seul augmente le seuil de l'excitabilité musculaire, mais ne modifie pas l'amplitude de la contraction.

Action de l'ergotoxine, du 933 F, de la cocaïne et de l'aminopyrocatéchol sur la consommation d'oxygène du tissu de Lapin; PIRIBAUER K. et KESZTYUS L. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 535-541). — En présence de faibles concentrations d'ergotoxine et de 933 F, la consommation d'O_2 d'émulsions de muscle et de foie de Lapin augmente considérablement. La cocaïne reste sans influence. L'aminopyrocatéchol augmente également la consommation d'O_2 des suspensions d'organes.

Sur le mode d'action de l'atropine; LISSAK K. et MARTIN J. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 558-565). — L'atropine inhibe l'action de l'acétylcholine sur les terminaisons nerveuses.

L'importance des vaisseaux sanguins et du cœur pour la régulation de la pression sanguine. VII. Nicotine et fumée de tabac. Action sur les vaisseaux sanguins, sur le cœur et sur la pression du sang; GOTSEV T. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1941, **197**, 1-11). — La nicotine et la fumée de Tabac ont la même action sur la pression sanguine et les vaisseaux chez le Chien : les faibles doses provoquent l'augmentation et les fortes doses la diminution de la pression sanguine. Ces deux substances agissent directement sur le cœur, lequel, suivant la dose employée réagit soit d'une manière négative soit positive. En définitive, le rôle principal dans les modifications de la pression sanguine sous l'influence de la fumée ou de l'alcaloïde du Tabac est joué par le cœur. Les vaisseaux ne jouent qu'un rôle passif.

Action préventive du A.T. 10 vis-à-vis de l'intoxication par la curarine; WIRTH F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 564-566). — L'augmentation de la calcémie chez le Rat par le traitement préalable au moyen du produit A. T. 10 amène la diminution de la mortalité de ces animaux sous l'action de la dose mortelle absolue de 0,65 mg-kg de curarine.

Action préventive de l'hormone parathyroïdienne vis-à-vis de l'intoxication par la curarine; KELBLING W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 567-572). — L'augmentation de la calcémie chez le Rat par l'injection préalable de l'hormone parathyroïdienne exerce une action préventive vis-à-vis de la dose mortelle de la curarine. Cette action est due à la modification de la perméabilité des tissus par les sels de Ca.

Inhalation chronique d'hydrogène sulfuré chez le Chien; MOSER P. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **196**, 446-454). — On fait respirer tous les jours pendant 7 heures aux Chiens, de l'air contenant 0,01 0/0 de SH_2, correspondant à une teneur de 0,15 mg-litre. Après une durée de deux mois de ce traitement, on note chez ces animaux des phénomènes d'irritation des muqueuses des voies respiratoires, mais pas de signes d'une intoxication chronique.

Sur la relation entre la durée et la vitesse d'injection des doses mortelles des poisons; GEPPERT M. P. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 627-636). — Étude mathématique.

L'action de l'intoxication saturnique expérimentale sur la teneur des organes en acides ascorbique et adénosinetriphosphorique; LANG S. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1943, **200**, 637-640). — L'intoxication saturnique provoque la diminution de la teneur en acide ascorbique du cerveau, du foie et surtout des glandes surrénales. Elle diminue également la teneur des muscles en acide adénosine-triphosphorique.

Action des acides et des alcalis sur l'intoxication du muscle par le phénol et le thymol; LUTZ H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 681-690). — Tandis que les acides n'ont pas d'influence sur la toxicité du phénol et du thymol pour le muscle, les alcalis agissent en diminuant cette toxicité. Cette action antitoxique peut s'expliquer par la solubilité élevée de ces phénols dans les alcalis, ce qui a pour conséquence la diminution de la fraction phénolique dissoute dans les autres solvants ou fixée par les substances organiques du muscle.

Un cas de triple perforation utérine avec péritonite streptococcique, traité par la tibatine; GEISSLER J. (*Deut. med. Woch.*, 1942, **68**, 1009-1010). — La malade en question a pu être guérie après avoir subi l'ablation de l'utérus et après avoir été traitée par le sérum et par une dose totale de 10 g de tibatine.

Résultats du traitement comparatif de la pneumonie croupeuse par la quinine et l'eubasine; BREDNOW W. (*Münch. med. Woch.*, 1942, **89**, 955-956). — L'auteur a étudié chez 70 malades atteints de pneumonie croupeuse l'effet thérapeutique comparé de la solvoquine et de l'eubasine. Le premier a donné une mortalité de 20,8 0/0, tandis qu'avec le second on n'a eu que 6,5 0/0 de mortalité. Cette différence énorme de la mortalité mise à part, l'eubasine amène une amélioration rapide de la fièvre. Le nombre des complications est toutefois le même pour les deux médicaments.

Apparition de nécroses par l'emploi intramusculaire d'eubasine (sulfapyridine); ARNETH J. (*Münch. med. Woch.*, 1942, **89**, 888-889). — La nécrose en question s'observe exclusivement chez les Femmes, sans doute à cause de la couche graisseuse qui est beaucoup plus développée chez ces dernières. Pour éviter la nécrose, l'auteur conseille d'introduire plus profondément l'aiguille de façon à pouvoir atteindre le muscle.

Sensibilisation de la peau par les sulfamides; PFEIFFER H. (*Deut. med. Woch.*, 1942, **68**, 1074-1076). — D'après les expériences effectuées sur 120 malades, l'auteur montre qu'aux doses habituelles employées, le prontosil, la tibatine, l'eubasine et le cibazol ne provoquent pas la sensibilisation de la peau à la lumière solaire ou ultraviolette.

Sur l'azorhodan; GESSNER O. et HAACK H. J. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 221-225). — L'azorhodan (monosulfocyanate du diamino-2.4-azobenzène) diffuse rapidement à travers une membrane de cellophane et de la peau de Grenouille. Sa résorption dans l'organisme est également très rapide. Il n'exerce aucune action irritante sur l'œil du Lapin. Les injections sous-cutanées ou intramusculaires peuvent être pratiquées sans donner lieu à des phénomènes d'irritation locale. Le Lapin peut supporter *per os* une dose de 0,2 g/kg. Sa faible solubilité ne permet pas une détermination exacte de sa toxicité par les autres voies d'administration.

Relations entre la constitution chimique et l'action bactériostatique des sulfonamides; JENSEN K. A. et SCHMITH K. (*Z. Immunitätsforsch.*, 1942, **102**, 261-298). — La présence d'une fonction aminée directement fixée au noyau benzénique en position para semble être la condition indispensable pour l'obtention d'une action sulfanilamidique. Les composés qui ne répondent pas à cette condition sont ou bien inactifs ou bien possèdent une activité non inhibée par l'acide *p*-aminobenzoïque, c'est-à-dire qu'ils agissent selon un mécanisme différent. En dehors des sulfamides, les sulfones peuvent également manifester une action sulfanilamidique typique. Par contre, les sulfures et les sulfoxydes sont inactifs. Pour les substances étudiées jusqu'ici, la présence d'un groupe sulfoné en para par rapport à la fonction aminée s'est montrée absolument indispensable. Toutefois, on peut admettre théoriquement que le groupe sulfoné peut être substitué par des groupements contenant Se, As ou P. Les substitutions dans le groupe sulfamidé ne peuvent amener une augmentation de l'activité que si ces substituants sont aptes à la mésomérie. Les dérivés sulfamidés déplacent l'acide *p*-aminobenzoïque d'un enzyme par suite de la fixation de leur fonction aminée sur l'apoenzyme. L'activité des groupes sulfones semble être due à leur action inductive sur la fonction amidée en para, ce qui amène la modification de la constante de dissociation du complexe apoenzyme-sulfonamide.

Traitement de la méningite épidémique; STRAUCH F. W. (*Deut. med. Woch.*, 1942, **68**, 1150-1151). — Le traitement doit être immédiatement commencé par l'administration *per os* et en cas d'intolérance gastrique, par voie intramusculaire, d'eubasine. Si, au cours d'une semaine, on ne constate pas d'amélioration des signes psychiques et nerveux, on doit recourir à l'injection intramusculaire du sérum antiméningococcique.

La diphtérie traumatique; KILLIAN H. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 36-37). — L'action de l'hydroxyquinoléine (quinosol) dans trois cas de diphtérie traumatique s'est montrée comparable à celle des sulfamides en amenant la destruction des germes pathogènes par lavage des plaies infectées au moyen d'une solution de ce médicament.

Sur l'emploi de l'huile de germes de blé (vitamine E) dans le traitement des troubles neuro-musculaires; VOGT-MOLLER P. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 49-53). — La vitamine E semble être un adjuvant précieux dans le traitement de certaines affections amenant la dystrophie musculaire. En particulier son emploi a été très utilement poursuivi dans l'anémie pernicieuse pour la prévention de la myéolopathie du type Biermer.

Influence de l'histaminiontophorèse

sur le sang; FRIESZ J. et V. GORKA T. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 62-63). — Sous l'influence de l'iontophorèse histaminique, on constate dans le sang la diminution du nombre des leucocytes. Cette action est expliquée par la dilatation des veines de la région splanchnique et ainsi par l'accumulation d'une partie des leucocytes dans les organes de l'abdomen.

La formation du cancer considérée comme une action pharmacologique; DRUCKREY H. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 559-564). — Étude des substances cancérigènes et du mode de leur action. A ce dernier point de vue, on peut les diviser en deux groupes : ceux qui agissent après résorption et ceux qui manifestent leur effet cancérigène par une action endogène. Les produits les plus importants du premier groupe sont sans doute le diméthylaminoazobenzène (jaune de beurre) et l'*o*-aminoazotoluène. Leur administration *per os* ou sous-cutanée, au lieu de produire un cancer local, produit le cancer hépatique. Les produits endogènes sont les résultats du métabolisme des divers organes. Le traitement local ou l'intervention chirurgicale reste sans efficacité sur le cancer dû aux agents de ce deuxième groupe, car la cause de leur formation, qui est endogène, reste toujours présente dans l'organisme.

Nos résultats sur le traitement de la tuberculose pulmonaire par le sympathol d'après Lauer et Hildebrandt; LEMBERGER A. (*Münch. med. Woch.*, 1942, **89**, 854-856). — Les observations de l'auteur faites sur 56 malades n'ont pas montré une amélioration nette.

Traitement de la blennorragie aiguë de l'homme par le cibazol; SPATZ K. W. et DEIKMANN K. (*Münch. med. Woch.*, 1942, **89**, 856). — Rapport sur 200 cas dont 152 terminés par un succès (76 0/0) et les 48 autres par un échec (24 0/0).

Nouvelles études comparatives sur l'action pharmacologique des corps appartenant à la classe de l'adrénaline et de l'éphédrine; RIECHERT W. et GULDIN H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 244-257). — Le véritol provoque de la tachyphylaxie, exactement comme l'éphédrine et la pervitine.

La formation enzymatique de l'hydroxytyramine dans l'organisme et l'importance physiologique de la dopadecarboxylase; HOLTZ P., CREDNER K. et KŒPP W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 356-388). — Les expériences faites sur le Cobaye, le Lapin et le Chat, ainsi que l'autoobservation montrent que l'administration de la dioxyphénylalanine provoque l'apparition dans l'urine de grandes quantités d'hydroxytyramine (sous forme libre active ou sous celle de sulfate, sans doute, inactive). Par rapport à l'adrénaline, la dose hypertensive de l'hydroxytyramine chez le Chat et le Chien est de 30 à 40 fois plus élevée et chez le Lapin et le Cobaye de 800 à 1.000 fois. La cause de la faible activité hypertensive de l'hydroxytyramine chez ces derniers est l'action hypotensive que les faibles doses de cette même substance provoquent chez ces animaux. Cette action est due sans doute à la rapidité avec laquelle le produit hypertensif se transforme en aldéhyde dioxyphénylacétique sous l'influence de l'aminoxydase qui est particulièrement active chez le Cobaye et le Lapin. C'est un caractère distinctif important vis-à-vis de l'adrénaline. Il est probable que l'hydroxytyramine est un constituant normal de l'urine.

Action de la morphine sur la respiration de la Souris blanche; BLUME W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 389-407). — A faible dose, la morphine augmente la fréquence respiratoire de la Souris, et à forte dose, elle diminue cette fréquence.

Étude de l'action des salicylates sur le métabolisme des corps gras; HINDEMITH H. et KAHLE H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 419-427). — Le salicylate de Na par voie sous-cutanée est bien plus toxique chez le Rat que *per os*. Sous l'influence du traitement par le salicylate de Na, l'acide acétylsalicylique et le salicoside, la teneur du foie en lipides diminue. Le salicoside n'influe que sur la quantité des graisses neutres. Ces substances n'ont par contre aucune action sur le poids sec du foie, sur l'indice d'iode des graisses neutres et des lipides.

Études cliniques de l'action des poisons dits potentiels sur le système nerveux végétatif (acétylcholine, doryl, sympathol, insuline); WEGEMER E. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 428-454). — Les substances parasympaticotropes (dérivés de la choline) provoquent la baisse systolique et diastolique de la pression sanguine; sur le cœur, elles exercent une action chronotrope, inotrope et dromotrope négative. Le sympathol, qui est une substance sympathicotrope, provoque surtout une hypertension systolique et, au début de l'expérience, une bradycardie. L'administration du mélange sympathol + doryl supprime l'action hypertensive systolique, mais laisse persister l'effet diastolique. Dans la narcose, l'action du sympathol augmente davantage. Le doryl et l'acétylcholine modifient le métabolisme de base dans les deux sens opposés, mais le doryl, administré à l'homme en même temps que l'insuline, provoque l'augmentation du métabolisme de base.

Action des divers narcotiques et de l'urée sur l'activité de la cholinestérase du sang; HEIM F. et FAHR A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 59-70). — L'urée, à toutes les concentrations utilisées, active la cholinestérase. Quant aux narcotiques, à l'exception de l'hydrate de chloral et de l'évipan sodique, ils activent le ferment à faible concentration et l'inhibent au contraire à forte concentration. Cette action est comparée par les auteurs à celle que ces mêmes produits exercent sur les colloïdes.

Sur le mode d'action antiseptique des divers dérivés benzéniques et surtout de l'action spécifique des salicylates; IVANOVICS G. (*Z. Immunitatsforsch.*, 1942, **102**, 238-258). — L'action antiseptique du salicylate est d'une nature très particulière en ce sens que cette action est neutralisée par la présence de l'acide pantothénique. Ce phénomène est absolument spécifique et particulier à l'ion salicylate. En dehors des salicylates, les acétylsalicylates ainsi que le salicylate de phényle et l'ion benzoate se comportent de la même manière, mais la spécificité pour ce dernier ion n'est pas aussi rigoureuse. Cet antagonisme ion salicylate-acide pantothénique doit être rapproché de l'antagonisme sulfamide-antisulfamide (acide *p*-aminobenzoïque).

Action des substances cardioactives et vasomotrices sur la température cutanée; SCHEURER O. et HUGO W. (*Münch. med. Woch.*, 1942, **89**, 907-911). — Le strophantoside provoque l'augmentation constante de la température cutanée, augmentation qui est plus accusée chez les cardiopathes. Les substances vasomotrices, telles que le sympathol, le cardiazol, la coramine et la caféine provoquent également une hyperthermie cutanée plus ou moins manifeste; cette hyperthermie, qui souvent est précédée d'une phase d'hypothermie, est due à l'intensification de la circulation cutanée. Dans le cas du sympathol, les hommes semblent agir différemment des femmes.

Traitement de l'angine de poitrine et des affections du myocarde au moyen des hormones sexuelles; WESTPHAL K. et KIRCHNER E. (*Deut. med. Woch.*, 1942, **68**, 1065-1071).

Étude chez la sangsue du lieu d'action de la santonine et des autres excitants musculaires; v. BRUCKE F. Th. et SARKANDER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 79-88). — La santonine agit chez la Sangsue exclusivement sur le système nerveux. Par contre, l'aconitine est une substance à action purement musculaire dont les effets sur le muscle dénervé de Sangsue se traduisent par des contractions rythmiques absolument semblables à celles que provoque le système nerveux normal.

Action des substances vasomotrices sur la circulation périphérique de l'Homme; GÖPFERT H., GROSS F. et MATTHES K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 93-116). — L'adrénaline provoque chez l'Homme la diminution de la circulation sanguine dans l'oreille. La consommation d'O_2 ne subit pas de changement. Dans les doigts et les orteils, à cette même diminution de l'irrigation sanguine correspond une augmentation de l'utilisation de l'O_2. Le véritol augmente dans l'oreille la circulation cutanée, diminue la teneur en sang, et ne change pas le taux de l'utilisation de l'O_2. L'histamine et le doryl augmentent également la circulation sanguine dans l'oreille. Dans les doigts, la circulation diminue au début, puis augmente. Les actions du sympathol, de la pervitine, de la tonéphine, du nitrite d'amyle sont également étudiées.

Sur la biologie du diamino-2.4 azobenzène. III. La chimie de l'azorhodan « R »; RIEDEL H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 75-78). — Lorsqu'on essaie de prendre le p. f. de la base obtenue en décomposant les sels du commerce du diamino-2.4 azobenzène, on obtient des chiffres qui varient entre 80° et 150°. L'auteur a donc préparé par la méthode habituelle cette base à l'état très pur et après deux cristallisations dans l'eau. Il trouve qu'elle fond à 117° (non corr.). L'azorhodan a été préparé en traitant le diamino-2.4 azobenzène par un léger excès d'une solution à 5 0/0 de SCNH. Ce corps suinte à 180° en noircissant. La solubilité dans l'eau est de 1 : 1500 à 25°. Soluble dans les alcools méthylique et éthylique et l'acétone; insoluble dans $CHCl_3$. — **IV. Expériences sur l'action germicide de l'azorhodan R et observations sur les autres effets de ce produit;** RIEDEL H. (*Ibid.*, p. 194-198). — L'action antiseptique de l'azorhodan R (*monosulfocyanate du diamino-2.4 azobenzène*) est un peu plus élevée que celle de l'ancien azorhodan. Les Rats peuvent supporter de ce produit jusqu'à la dose de 1 g/kg *per os*. Les Chats et les Lapins en ont pu supporter jusqu'à la dose de 0,1 g/kg. On constate sa présence dans l'urine 1 h. 1/2 après son administration. — **V. Expériences avec la base de chrysoïdine pure ainsi qu'avec des composés qui en dérivent;** RIEDEL H. (*Ibid.*, p. 295-303). — En diazotant le chlorhydrate d'aniline par NO_2Na à 0° et en copulant ensuite le sel de diazonium obtenu avec la *m*-phénylènediamine, l'auteur a préparé le diamino-2.4 azobenzène (chry-

soïdine), recristall. l'eau, F. 117°. Cette base, traitée par l'anhydride acétique donne la diacétylchrysoïdine, F. 250°,5. La toxicité de la chrysoïdine pure est de 50 mg pour la Souris en administration *per os* ou sous-cutanée. D'une manière générale, la toxicité de ce produit est assez faible.

Nouvelles recherches sur la cholinestérase; RIECHERT W. et SCHNARRENBERGER C. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 225-234). — L'activité cholinestérasique de l'extrait de sangsue ne diminue pas par l'exposition à l'air ou par la putréfaction. La quantité de substrat restant constante, on trouve une relation quantitative entre la quantité relative du ferment et la quantité de CO_2 développé. L'activité cholinestérasique des noyaux gris centraux est beaucoup plus grande que celle des autres régions du cerveau humain. La novocaïne et la tucocaïne, à la dose de 100 γ, inhibent la cholinestérase, inhibition qui n'est pas neutralisée par addition de l'acide *p*-aminobenzoïque. La sulfanilamide, la sulfapyridine et le sulfathiazol employés à la même dose, ne modifient pas l'activité de la cholinestérase.

Essais sur les rapports de la cholinesterase avec l'acétylcholine et la pression sanguine; RIECHERT W. et FRISCH W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 235-243). — Sous l'influence de l'injection continue et lente d'acétylcholine et de doryl on constate une diminution modérée de l'activité cholinestérasique, activité qui n'augmente d'ailleurs pas par les injections de substances hypertensives. Il n'a pas été possible de constater l'existence d'une relation entre l'activité cholinestérasique et la valeur de la pression sanguine pouvant être considérée comme l'expression d'un mécanisme de la régulation de la circulation sanguine.

Action du tétrachlorure de carbone sur la circulation; ŒLKERS H. A. et FIEDLER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 117-120). — L'inhalation de mélanges d'air et de CCl_4 provoque une chute rapide et importante de la pression sanguine, chute due principalement à une paralysie vasculaire d'origine centrale. Pour les doses plus élevées de CCl_4, l'atteinte subie par myocarde contribue à augmenter davantage l'importance de cette hypotension.

Nicotine et secrétion interne. I. Action nocive de la nicotine sur le fonctionnement des glandes endocrines; ERRACHER K., GRUMBRECHT P. et LŒSER A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 121-142). — La nicotine à faible dose (5 et 25 γ) ne produit aucune action toxique chez le Rat des deux sexes, en dehors de petits troubles dans le processus de la maturation folliculaire, qui se manifestent par des irrégularités dans le cycle œstral. Les doses plus élevées (50 γ) sont nuisibles pour l'état général des animaux. Les glandes génitales femelles ne montrent aucune lésion anatomique, mais chez les mâles on constate l'atrophie testiculaire. On observe également des lésions dans les thyroïdes et le pancréas. **II. Y a-t-il une intoxication professionnelle de la femme travaillant dans l'industrie du tabac?** GRUMBRECHT P. et LŒSER A. (*Ibid.*, p. 143-151). — L'intoxication professionnelle de la Femme travaillant dans l'industrie du Tabac (troubles ovariens et thyroïdiens) ne semble pas être plus fréquente que celle des ouvrières de l'industrie textile.

Étude de la relation qui existe entre la teneur du plasma sanguin en histamine et la respiration; EICHLER O. et SPEDA G. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 152-163). — Les expériences chez le Chat ont montré que l'histamine se détruit dans les poumons, cette destruction étant proportionnelle à l'intensité de la ventilation.

Contribution à l'étude de la dégradation des acides α-aminés. Sur le comportement de l'acide mandélique dans l'organisme; MONTENBRUCK D. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 164-174). — L'acide *d*-α-phénylaminoacétique, administré *per os* à l'homme, se transforme presque quantitativement en acide mandélique lévogyre (forme relativement stable), benzoylformique et benzoïque. Dans les mêmes conditions, l'acide *l*-α-phénylaminoacétique ne donne qu'une très petite quantité d'acides *d*-mandélique labile, benzoylformique et benzoïque.

Quelques remarques sur les spasmolytiques; JUNKMANN K. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 175-183). — L'emploi des chlorhydrates d'éthylamines alcoylées comme spasmolytiques est rendu difficile à cause de l'irritation intense que provoquent ces substances. En choisissant leurs sels β-naphtoldisulfoniques-3.6, cet inconvénient disparaît. Parmi les produits de cette série le β-naphtol-disulfonate-3.6 de tri-*n*-butyléthylamine s'est montré comme un corps d'une puissance spasmolytique très élevée et ne possédant aucune action irritante. Il est très bien supporté et son administration prolongée ne donne lieu à aucun phénomène de cumulation. L'action spasmolytique de ce sel sur les muscles lisses des viscères est d'origine périphérique. Par contre, son action hypotensive semble être due à une vasodilatation d'origine centrale. Il n'a pas d'action parasympatholytique.

Sur l'intoxication par l'hydrogène phosphoré (expériences sur l'animal). I. Intoxications aiguë et subaiguë; MULLER W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 184-193). — La toxicité élevée de l'hydrogène phosphoré s'explique en partie par ses effets cumulatifs. C'est un poison qui, surtout à haute concentration, paralyse les centres vitaux, notamment ceux de la respiration et de la circulation; il attaque en outre gravement les poumons, le foie et les reins.

Chimie du constituant du gui (Viscum album) abaissant la pression sanguine; WINTERFELD K. et KRONENTHALER A. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 103-115). — Le gui contient un mélange de choline et d'acétylcholine. Cette dernière substance a été isolée à l'état de chloroplatinate double de choline et d'acétylcholine, F. 259°-261°, suivant la méthode de Dale et Dudley, après concentration de la fraction abaissant la pression sanguine, 5 microphotos.

Étude du problème de la porphyrinurie saturnique (études sur l'urine des herbivores); GABEL W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 365-382). — L'urine normale de Cheval contient en moyenne 6,3 γ de porphyrine éthérosoluble dans 100 cm³; l'urine de Bœuf 2-4 γ; celle de Lapin 2,4-3,7 γ. Il semble que l'organisme cherche à maintenir constante la concentration urinaire de la porphyrine, si bien que l'augmentation de la porphyrine s'accompagne d'une augmentation de la diurèse. De toute façon, l'auteur conclut que la porphyrinurie ne constitue pas un signe certain d'une intoxication saturnique chez les herbivores.

Facteur de conversion des unités Cobaye en unités Grenouille pour le K-strophantoside; REISER M. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 199-202).

Sur la prétendue action antitoxique des eaux minérales vis-à-vis de la spartéine; HINTZELMANN U. et DAIBEY A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 203-207). — Les auteurs n'ont pas pu confirmer les affirmations de Glaser et de ses collaborateurs sur l'existence d'une action antitoxique exercée par certaines eaux minérales vis-à-vis de la spartéine.

Études sur la formation de la méthémoglobine. XVIII. Sur le cycle phénylhydroxylamine-nitrosobenzène; JUNG F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 208-217). — La production de Méthb chez le Chat et le Lapin traités par la phénylhydroxylamine et le nitrobenzène a lieu suivant un processus cyclique, au cours duquel la phénylhydroxylamine se transforme en nitrobenzène ou *vice versa*. L'action catalytique de petites quantités d'aniline ou de dinitrobenzène sur la transformation de l'Hb en Méthb et la grande toxicité des corps de cette nature peut être expliquée par l'existence d'un processus cyclique analogue.

Sur l'augmentation de l'action de l'acétylcholine sur le muscle de sangsue par l'aneurine; V. BRUCKE F. et SARKANDER H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 218-220).

Sur l'augmentation de la toxicité par les changements des modes et des lieux d'administration des médicaments; BARKE A. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 408-413). — Lorsqu'on pratique des injections sous-cutanées, à des endroits différents, d'une dose déterminée de novocaïne, la toxicité de celle-ci augmente proportionnellement à l'augmentation du nombre des injections. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la surface de la résorption de l'anesthésique.

Sur le saturnisme non professionnel dû à l'eau potable: son importance clinique, son danger au point de vue de la politique de repopulation et les moyens de l'éviter; KOLLATH W. (*Münch. med. Woch.*, 1942, **89**, 927-931). — L'auteur estime que l'intoxication saturnique par l'absorption de l'eau potable n'est pas un fait rare et négligeable. Le saturnisme porte atteinte à l'activité génitale et il constitue par conséquent un danger de dépopulation. On évitera ce danger en interdisant totalement l'emploi de tuyaux de plomb pour les canalisations d'eau potable.

Études sur la formation de la méthémoglobine. XXIII. Action des esters nitriques aliphatiques sur le sang; WILHELMI H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 305-323). — La toxicité chez le Chat du dinitroglycol est 4 fois plus élevée que celle du nitroglycérol et de 10 à 20 fois plus forte que celle du mononitroglycol ou du nitrate d'éthyle. Le dinitroglycol détermine une destruction irréversible des globules rouges qui, à l'état chronique, conduit à l'anémie. Le nitroglycérol, même à forte dose, ne provoque qu'une faible destruction des érythrocytes. A peine 20 minutes après l'injection de dinitroglycol on a remarqué l'apparition des corpuscules de Heinz, ce qui indique que l'action porte non pas sur la moelle osseuse, mais sur le sang périphérique.

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

Un réactif d'actualité : l'acide perchlorique; Birckel J. (*Ann. Chim. anal.*, 1943-[4], **25**, 18-19). — Applications de ClO_4H à l'analyse des métaux ferreux, non ferreux et des matières minérales diverses.

L'acide *o*-chlorobenzoïque comme substance étalon en acidimétrie; Murgulescu I. G. et Alexa V. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 260-267). — Indicateur : rouge de méthyle; virage : 4,4-6,2; emploi d'une solution 0,1 *n* d'acide o-chlorobenzoïque.

L'acide *o*-chlorobenzoïque comme substance étalon en iodométrie; Murgulescu I. G. et Latin E. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 267-268). — Emploi de l'acide *o*-chlorobenzoïque pour le titrage des solutions de $S_2O_3Na_2$; dosage basé sur la réaction :

$$IO_3' + 6H' + 5I^- \rightleftharpoons 3I_2 + 3OH_2$$

Emploi de la dithizone en analyse microchimique; Fischer H., Passer M. et Leopoldi G. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1943, **30**, 307-328). — Revue des travaux effectués au moyen de ce réactif depuis quatre ans.

Contribution à l'estimation et à l'exécution des méthodes de dosage gravimétrique; Schulek E. et Boldezoar I. (*Z. anal. chem.*, 1942, **124**, 391-429). — Ensemble de documents très divers concernant l'analyse gravimétrique et plus particulièrement les précipités les plus usuels : SO_4Ba, SO_4Pb, $ClAg$, $C_2O_4Ca.OH_2$: dessiccation, perte à la calcination, précipitations fractionnées, précipitations aux dilutions extrêmes, digestion des précipités avec la liqueur-mère, choix et nettoyage des creusets à plaque filtrante en verre fritté, lavage et pesée suivant la méthode de Winkler, calcul des résultats de l'analyse.

Réactifs et indicateurs d'adsorption; Charlot G. (*An. Chim. anal.*, 1942, **4**, 24-198-200). — Revue de documentation.

Dosage du fluor dans le fluorure d'aluminium à l'état de FClPb par précipitation avec une solution d'acétate de plomb; Specht F. et Hornig A. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 161-168). — *Principe* : Fusion alcaline de F_6Al avec $SiO_2 + CO_3Na_2 + CO_3K_2$, dissolution de la masse fondue dans l'eau, addition de ClH *n* (10 cm³ pour 0,20 g de F_6Al), neutralisation avec NO_3H et précipitation à 55° avec une solution de $(CH_3COO)^2Pb$ à 10 0/0. Suite du mode opératoire. Specht (*Z. anorg. Chem.*, 1937, **231**, 181).

Nouvelle microméthode pour le dosage des halogènes dans les molécules organiques d'après le principe de A. Stepanow; Irimescu I. et Chirnoaga E. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **125**, 32-37). — La macrométhode de Stepanow (*Ber.*, 1906, **39**, 4056) repose sur l'équation : $RCl + C_2H_5OH + 2Na = RH + C_2H_5ONa + ClNa$. Transformation par l'auteur en microméthode et dosage de l'halogénure d'Ag par gravimétrie ou volumétrie.

Procédé précis et rapide de dosage des chlorures dans les eaux et les eaux résiduaires, en présence de substances gênantes; Sturz O. (*Chem. Ztg.*, 1943, **67**, 57-58). — On modifie la méthode de Votocek-Trtilek, en ajoutant de l'éther à l'eau à analyser. La réaction utilisée est :

$$Hg + 2Cl' = Cl_2Hg.$$

On ajoute une solution de nitrate mercurique à l'échantillon et les ions mercuriques en excès donnent dans la couche éthérée une coloration rouge avec la diphénylcarbazone. La présence au fer ne trouble pas la réaction, mais peut donner à l'eau une coloration propre gênante. On l'élimine au préalable par formation de complexe avec l'acide oxalique. Les sulfates, les oxydants, ne gênent pas. Les nitrites, sulfites, sulfures sont à éliminer par oxydation au moyen de O_2H_2 et éventuellement NO_3H.

Réaction d'identité de l'ion bromique; Denigès G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1943, **81**, 5-7). — Principe : Si l'on ajoute quelques gouttes de solution bromique à quelques centimètres cubes de solution sulfurique de SO_4Mn (réactif = mélange à volumes égaux d'une solution aqueuse à 1 0/0 de $SO_4Mn.4OH_2$ et de SO_4H_2), il y a formation d'une coloration rouge violacé. Mn^{II} passant à l'état de Mn^{III}. Possibilité d'un dosage colorimétrique de l'ion bromique.

Recherche sur la teneur en iode de l'air; Jesser H. et Thomae E. (*Z. anal. chem.*, 1943, **125**, 89-93). — De la teneur en I_2 de l'atmosphère de la ville de Stuttgart suivant les conditions atmosphériques. Teneur : 0 γ 6 à 6 γ pour 100 mètres cubes.

Sur le dosage volumétrique des iodures; Kainrath P. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **125**, 1-5). — Dosage en présence de Cl^- + Br^- Transformation de I_2 en IO_3, par addition d'un excès d'eau bromée en présence de $CH_3COONa + CH_3COOH$, élimination de l'excès de Br, par addition de $HCOOH$, libération de I_2 par addition de $IK + SO_4H_2$ et dosage volumétrique avec une solution de $S_2O_3Na_2$ 0,10 *n*. Application au dosage de I_2 dans les émulsions photographiques.

Le dosage conductimétrique des iodates à l'aide des acides forts; Murgulescu I. G. et Latin E. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 256-260). — Dosage conductimétrique avec une solution titrée de $S_2O_3Na_2$ après addition de $IK + ClH$, la réaction s'effectuant suivant l'équation :

$$IO_3' + 6H' + 6S_2O_3'' \rightleftharpoons I' + 3S_4O_6'' + 3OH_2$$

Sur le comportement thermique de quelques combinaisons importantes dans la pratique analytique II. S_2As_2, S_2Bi_2, SHg; Krustinsons J. (*Z. anal. Chem.* 1943, **125**, 98-101). — 1° S_2As_2 : peut être chauffé à 120° sans perte de poids; 2° S_2Bi : aucune perte de poids à 120°; 3° SHg : dessiccation sans perte de poids à 175°.

Réaction spécifique de l'acide sélénique avec l'ion argent et séparation possible de l'acide sélénique d'avec l'acide sulfurique; Ripan R. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **125**, 38-40). — A une solution neutre d'un séléniate on ajoute 4-5 gouttes d'une sol. de $AgNO_3$ 0,1 *m*; un précipité indique la présence de l'ion $SeO_4^{=}$: $2Ag^+ + SeO_4^{=} = SeO_4Ag_2$. En l'absence de précipité, on sensibilise la réaction par addition de 1-2 gouttes de solution de CH_3COONa 2 *n* +2-3 cc acétone (pour 8-10 cc de solution). Possibilité de séparer SeO_4Ag_2 d'avec SO_4Ag_2.

Titrage potentiométrique des séléniates; Ripan R. et Dragulescu C. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 104-107). — *Principe:* $SeO_4H_2 + 6IH = Se + I_2 + 4OH_2$. On utilise une solution de IK 0,5 *n* et l'on opère le titrage en solution chlorhydrique, à 90°, avec une électrode au calomel et un fil de Pt.

Titrage conductimétrique des sélénocyanures avec l'acide chlorhydrique; Ripan R. et Dragulescu C. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 101-103). — Principe : $SeCNK + ClH = Se + CNH + ClK$. On utilise une solution de ClH 0,5 *m*.

Sur le dosage de l'ammoniaque au moyen de réactif de Nessler; Geiger E. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 1453-1469). — La réaction est une réaction d'équilibre, la formation du complexe coloré est favorisée par addition de HOK et défavorisée par addition de IK. Aucune réaction ne se produit au-dessous de *p*H = 12. Entre 18° et 70° et les alcalinités 2 et 12 *n* HOK, il se précipite un iodure d'oxydimercuriammonium :

$$IO\left<\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right>NH_2$$

En solutions 0,01 à 1 *n* HOK, il se précipite en outre une combinaison du corps précédent avec I_2Hg, de formule $(IOHg_2NH_2)_2I_2Hg$ Entre 0,01 et 0,1 *n* HOK, la précipitation n'est pas quantitative. Pour les dosages colorimétriques, on ajoute la solution d'iodomercurate après avoir amené l'alcalinité entre 0,105 et 0,135 *n* HOK ou HONa La solution d'iodomercurate employée contient un excès de I_2Hg. Elle donne, après réaction une solution colorée mais optiquement vide. (Allemand.)

Sur la détermination des « gaz nitreux »; Beyer K. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **250**, 321-330). — Description de deux procédés de dosage des gaz nitreux (c'est-à-dire pratiquement du peroxyde d'azote NO_2) dans l'air :

a) Détermination titrimétrique à l'état d'ammoniac après absorption dans de la soude contenant de l'iodure de potassium;

b) Absorption par une lessive de soude, puis détermination photométrique du nitrite formé par l'emploi du réactif : acide sulfanilique + α-naphtylamine.

Les deux procédés permettent le dosage du peroxyde d'azote à concentration élevée. L'approximation atteint environ 1 0/0.

Sur l'analyse du phosphure d'hydrogène; Beyer K. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **250**, 312-320). — Nouvelle méthode de dosage du phosphure d'hydrogène dans l'air. Ce procédé repose sur l'absorption du gaz dans une solution de chlorure mercurique, puis sur l'oxydation du phosphochlorure de mercure formé par une solution d'iode titrée :

$$PH_3 + 3Cl_2Cg = P(HgCl)_3 + 3ClH$$

$$P(HgCl) + 4I_2 + 4OH_2 = PO_4H_3 + 3I_2Mg + 2IH + 3ClH$$

La précision est supérieure à 1 0/0. Exé-

cution simple et rapide. Cette méthode convient pour la détermination de quantités faibles ou assez fortes de phosphure d'hydrogène. Pour le contrôle, on a utilisé comparativement le dosage du phosphure d'hydrogène par oxydation à l'aide de la solution bromate-bromure.

Sur la recherche de l'ammoniaque dans les eaux au moyen du réactif de Nessler; NAU A. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1942, **80**, 120-121). — L'adjonction de réactif de Nessler à une eau fortement minéralisée et riche en bases alcalino-terreuses provoque l'apparition d'un précipité blanc parasite qui diminue considérablement la sensibilité de la réaction. L'auteur propose, comme agent de défécation, PO_4Na_2H en solution à 10 0/0 (soit X gouttes pour 10 cc d'eau).

Appréciation du degré de tendreté des phosphates naturels; MEURICE R. (*Ann. Chim. anal*, 1942[4], **24**, 214). — Appréciation du degré de tendreté d'un phosphate minéral par le dosage de P_2O_5 soluble dans un acide faible approprié (acide lactique).

Sur une méthode simple pour déceler les falsifications des scories de déphosphoration par des phosphates minéraux; MEURICE R. (*Ann. Chim. anal.*, 1943, [4], **25**, 20-21). — *Principe* : Comportement différent des scories d'une part, des phosphates minéraux de l'autre, en présence d'acide lactique et de lactate de Ca. Dans le cas des scories, le tamponnement n'a guère d'influence sur la solubilité de P_2O_5.

Séparation de l'acide phosphorique à l'état de phosphate de bismuth en analyse quantitative; KESCHAN A. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **6**, 22-125). — Comme l'ont signalé Bougault et Cattelain (*J. Pharm. Chim.*, 1931[8], **14**, 417) la solubilité de PO_4Bi dans NO_3H dilué ne permet pas un dosage gravimétrique. Il serait néanmoins possible d'effectuer une précipitation quantitative à condition d'utiliser un grand excès de solution bismuthique (NO_3BiO : 0 g 65 dans 100 cm³ de NO_3H 0,5 *n*).

Dosage de l'antimoine; HALLE F. et CASTELLIZ K. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 186). — Le précipité de S_3Sb_2 est traité dans une fiole de Kjeldahl par SO_4H_2 concentré; après dissolution à l'ébullition, refroidissement, addition d'une petite quantité de SO_3Na_2 pour achever la réduction, on dilue avec ClH à 50 0/0, on fait bouillir pour chasser SO_2 et on effectue un titrage suivant la méthode habituelle avec une solution de BrO_3K, 0,10 *n*.

Nouveau réactif pour la recherche du vanadium, en particulier dans l'acier; TREPKA-BLOCH E. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 276-278). — Réactif : solution phosphorique de phosphate de benzidine. Réaction : coloration jaune clair. Réaction très sensible mais non spécifique.

Anhydride carbonique exempt d'air à partir de l'appareil de Kipp pour le dosage de l'azote d'après Dumas; BRINTZINGER H. (*Z. anal. Chem.*, 1942, **125**, 5-6). — Le marbre utilisé est soumis, pendant plusieurs heures, avant d'être placé dans l'appareil de Kipp, à l'action du vide (trompe à eau), dans une fiole à succion remplie d'eau distillée ou d'une solution de Cl_2Ca.

Précipitation rapide de l'acide silicique par coagulation spontanée; FUCHSHUBER H. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 93-98). — La précipitation de l'acide silicique primaire ne dépend pas de l'addition d'un électrolyte, mais de la présence d'eau.

Sur une méthode rapide, pratiquement utilisable pour le dosage du silicium dans les ferrosilicium à teneur moyenne et à haute teneur; DÖRING T. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 168-179). — Modifications apportées à la méthode de LUCCHÈSE (*Ann. Chim. anal.*, 1904, **9**, 452), pour la rendre plus rapide et éviter l'emploi d'un creuset et d'un entonnoir en Pt.

Sur la filtration du sulfure de manganèse et de zinc; SARUDI I. (v. STETINA), (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 110-111). — A 20 cm³ d'une solution de $S_2O_3Na_2$ à 10 0/0 on ajoute 4-5 gouttes d'une solution saturée de Cl_2Hg et on porte à ébullition; il y a formation d'un précipité de SHg; on acidule par addition de 10 à 15 cm³ de ClH 2 *n*; il y a précipitation de S; après ébullition de 10 minutes, on recueille le mélange de SHg + S dans un filtre Schleicher et Schull n° 589 puis on lave à l'eau chaude : formation d'une couche filtrante qui permet d'obtenir un filtrat clair quand on verse une suspension de SMn ou SZn fraîchement précipités.

Dosage acidimétrique du sodium; HURKA W. (*Mikrochemie Mikrochim. Acta*, 1942, **30**, 297-306). — Principe : Une solution saturée de $Sb_2O_7K_2H_2$, est titrée avec ClH 0,10 *n* en présence du mélange d'indicateurs diméthyljaune + bleu de méthylène; le virage (Ph. : 2,8) est déterminé avec un ionomètre. En présence de sels de Na, une quantité déterminée de $Sb_2O_7Na_2H_2$ précipite. Un nouveau titrage acidimétrique permet de connaître la teneur en Na.

Dosage photométrique du baryum; CHRISTOW S. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 278-286). — Principe de la colorimétrie par reste (Restcolorimétrie) des solutions de $CrO_4(NH_4)_2$. La méthode permet de doser 1 mm de Ba à 1 0/0 près.

L'analyse du corindon électrothermique à 95-98 0/0 d'alumine; RAFFIN J. (*Ann. Chim. anal.*, 1943 [4], **25**, 56-57). — Réduction de l'échantillon en poudre fine, séparation des produits magnétiques par triage fractionné à l'aimant, puis dosage de Fe, Ti, Ca et Mg, parfois de Mn, Vd, B, Br, K et Na. Utilisation de la méthode au métaborate ou de celle à SO_4HK.

A propos du dosage du zinc et du cadmium par l'acide anthranilique; WENGER P. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 1499-1500). — Pour le dosage microgravimétrique du zinc par précipitation au moyen de l'acide anthranilique, il n'est pas nécessaire d'opérer à 100° comme l'indique H. FUNK (*Z. anal. Chem.*, 1942, **123**, 241); les précipitations à froid donnent des résultats convenables. Par contre, avec le cadmium, la précipitation doit être faite à 100°. (Français.)

Oxydes supérieurs de manganèse dans l'analyse des silicates naturels; HACKL O. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 81-89). — Technique ne fournissant que des résultats approchés pour doser Mn aux divers degrés d'oxydation en présence de OFe + O_3Fe_2.

Recherche de faibles quantités de nickel en présence de beaucoup de cobalt; SCHNEIDER H. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 185). — *Principe* : Dissolution de SNi + SCo dans quelques gouttes d'eau régale, dilution et filtration. Addition au filtrat de HONa pour le rendre alcalin puis, après une agitation, d'un excès d'eau de Br ou de ClONa pour amener $(HO)_3Ni$ et $(HO)_3Co$ à l'état de $(HO)_3Ni$ et $(HO)_3Co$; addition de $ClNH_4$ + NH_3 et agitation : $(HO)_3Ni$ passe en dissolution à l'état de sel de Ni^{++}-tétramine. Caractérisation de Ni dans le filtrat par addition, à chaud, de 1 goutte de solution de diméthylglyoxime. Avec le résidu noir de Co resté sur le fil, on effectue l'essai à la perle au sel de P.

Étude critique des réactifs des cathions. VII. Réactifs des cathions du cérium; WENGER P. et DUCKERT R. (*Helv. Chim. Acta*, 1942, **25**, 1547-1552). — On indique les conditions les plus favorables de passage du cérium III au cérium IV et réciproquement. Des tableaux sont relatifs aux réactifs dont l'emploi est déconseillé comme peu sensibles, ou insuffisamment spécifiques, et aux réactifs recommandés, avec indications bibliographiques, caractéristiques d'emploi, limite de sensibilité, limite de dilution et spécificité. (Français.)

Caractérisation microchimique du chrome dans les couleurs minérales; AUGUSTI S. (*Mikrochem.-Mikrochim. Acta*, 1942, **30**, 273-275). — Caractérisation de Cr dans CrO_4Pb basique. CrO_4Zn, CrO_4Sr, CrO_4Ba et Cr_2O_3 au moyen d'une solution de strychnine à 1 0/0 dans SO_4H_2 concentré.

Propriété du cuivre précipité par le sulfate de chrome. II. Application au dosage volumétrique de l'ion Cu^{++}; DOMANGE L. (*Ann. Chim. anal.*, 1943-[4], **25**, 5-6). — Cu, préalablement amené à l'état de sulfate ou de chlorure, est précipité instantanément à froid à l'état métallique par un excès de $(SO_4)_3Cr_2$. On dissout à froid Cu dans un excès de $(SO_4)_3Fe_2$ et SO_4Fe formé est titré avec une solution de $MnO_4Kn/20$. Les ions Fe, Al, Cr, Zn, Ni, Co, Mg, Sn et As ne troublent pas le dosage.

Dosage du plomb, du thorium et de l'uranium dans les allanites en vue de la mesure du temps géologique; HECHT F. et GRUNWALD A. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1943, **30**, 279-296). — Emploi de la méthode au plomb. La modification essentielle concerne le dosage de U (notamment l'éthérification du nitrate d'UO_2 avec une solution faiblement nitrique contenant NO_3NH_4); résultats plus précis et technique plus rapide.

Dosage conductimétrique des ions halleux avec des pseudohalogénures alcalins; RIPAN R. et POPPER E. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 269-276). — Titrage conductimétrique de Tl. 1° *En solution aqueuse* : avec une solution de sélénocyanure de K (concentration : 0 mol. 25 à 0 mol 50) ou de sulfocyanure de K (concentration : 1 à 2 mol.); 2° *En solution alcoolique* : avec une solution de $Fe(CN)_6K_4$.

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE

Contribution à la microanalyse quantitative organique. Microméthode générale de dosage simultané du carbone, de l'hydrogène, des halogènes et du soufre; LACOURT et CHANG C. T. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1941, **50**, 135-152). — Les auteurs ont étudié et résolu systématiquement toutes les questions pratiques intervenant dans l'établissement d'une méthode parfaite de dosage simultané de C, H, halogènes et S dans les matières organiques. Nature des absorbants: le meilleur pour l'eau est $(ClO_4)_2Mg$ anhydre (anhydrone), pour CO_2 l'amiante sodé (ascarite de Merck). Forme des absorbeurs: on a adopté les modèles de Friedrich, plus petits que ceux de Pregl et qui ont l'avantage de ne pas comporter d'étranglements capillaires. Technique des pesées: elle est établie de telle sorte que la précision est de l'ordre du gamma. Principe de la combustion et contenu du tube analytique: l'emploi du Pt comme catalyseur simplifie à l'extrême le contenu du tube, son remplissage, sa dessiccation, son entretien et son contrôle. Nature, emmagasinage, purification des gaz d'entraînement des produits de combustion: les gaz d'entraînement sont purifiés par passage à 500° sur du CuO ou de l'amiante platinée; l'emploi de O_2 électrolytique est préférable à celui de l'air, mais rend obligatoire à la fin de l'analyse une purge des absorbeurs où O_2 est remplacé par de l'air sec et décarbonaté. Captation des éléments singuliers: Cl, Br, S sont captés par une toile de Ag chauffée à 350° pour les halogènes, à 450° pour S; au cas de la présence d'azote dans la substance à analyser, on emploie PbO_2 chauffé à 180°. Les réactifs: tous les produits employés aussi bien pour le lutage des joints que pour le remplissage du tube et des absorbeurs sont des produits purs pour analyse, au besoin purifiés à nouveau. Les joints en caoutchouc: ils sont préparés sur place, mais leur présence, même s'ils ne sont pas très purs, n'affecte pas sensiblement les résultats analytiques. L'article donne la description détaillée et le schéma de l'appareil analytique et du dispositif de purge des absorbeurs; il expose la technique analytique de l'opération à blanc et de la combustion proprement dite. Un tableau donne enfin les résultats des microdosages effectués sur $C_6H_6Cl_6$, CBr_3CH_2OH, le sulfonal $C_8H_{16}O_4S_2$ et la chloroacétamide.

Le dosage électrométrique des groupes carbonyles; EITEL A. (*J. prakt. Chem.*, 1942, **159**, 292-302). — On reprend l'étude du dosage des groupes carbonyles à l'aide des sels d'hydroxylamine. Ce dosage préconisé par de nombreux auteurs laissait à désirer lorsqu'on utilisait des indicateurs colorés (bleu de bromophénol). Mais l'emploi de l'électrode de verre permet de mettre au point un dosage électrométrique précis.

* **Étude critique des méthodes de dosage des phénols et de la naphtaline dans les goudrons et créosotes de houille;** VERHULST A. (*Ingén. Chim.*, 1941, **25**, 1-43). — Analyse rapide du phénol par la méthode ancienne: absorption par NaOH et lecture de la diminution de volume de l'huile surnageante; méthode exacte proposée, permettant de distinguer entre phénols inférieurs et résineux: traitement par la soude, lavage des phénates à l'éther, libération par HCl, distillation de l'éther et pesée des phénols purs. Pour la naphtaline, traitement à l'alcool et refroidissement à — 10°.

* **Sur le dosage des phénols par chromatographie. III;** BIELENBERG W., FISCHER L. (*Brennst.-Chem.*, 1942, **24**, 283-285). — Extension des recherches précédentes (*id.*, 1941, **22**, 278-280), à toute une série de phénols (26); on indique la coloration des anneaux obtenus, sur une colonne d'alumine, avec les dérivés azoïques fournis par ces phénols et la paranitrine.

* **Sur la détermination de la teneur en phénol et en crésol dans les crésols techniques contenant du phénol, destinés à la fabrication de résines artificielles durcissables. II.** BETTELHEIM L. *Svensk Kem. T.*, 1942, **53**, 219-223). — Généralisation, au cas de mélanges contenant des crésols divers, de la méthode décrite précédemment (*ibid.*, 1942, **54**, 194).

Sur la détermination de la teneur en phénol et en crésol dans les crésols techniques contenant du phénol destinés à la fabrication de résines artificielles durcissables. II.; BETTELHEIM (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1942, **54**, 219-223). — On généralise la méthode indiquée (*Svensk Kemisk Tidskrift*, 1942, **54**, 194) au cas de mélanges contenant divers crésols, en ajoutant à l'échantillon son volume de *p*-crésol et en comparant les résultats à ceux qu'exprime une courbe établie pour les mélanges contenant au moins 50 0/0 de *p*-crésol. Erreur maximum sur la teneur en phénol: 3 0/0 en volume.

Résines amino-aldéhydiques; SCHEIBER J. (*Kolloid Z.*, 1942, **101**, 87-98). — Revue de la documentation scientifique et technique (113 références).

Sur le titrage par précipitation de l'acétylcellulose; TAKEI M. et ERBRING H. (*Kolloid Z.*, 1942, **101**, 59-64). — On représente la « précipitabilité » par:

$$\gamma = \frac{v}{v + a}$$

(v = volume du liquide précipitant la totalité de l'acétate, a = volume de la solution initiale). Si on précipite par le méthanol, γ est pratiquement indépendant du solvant. Si on précipite par le benzène, γ varie avec la nature du solvant, il est le plus grand avec les solvants (acide dichloracétique) qui produisent une forte solvatation et une faible association, il est le plus bas dans le cas contraire (acétone, acétate de méthylglycol, dioxane), il a des valeurs intermédiaires pour le lactate d'éthyle, l'anhydride acétique, l'aniline. L'influence « désassociatrice » du méthanol est rendue visible par les courbes de trouble. Les indices de viscosité

$$\lim_{C \to 0} (\eta_{sp}/C)$$

varient avec le solvant en sens inverse de l'association, et baissent dans l'ordre: acide dichloracétique, lactate d'éthyle, acétone.

* **Sur un procédé de dosage de très petites quantités d'hydrocarbures dans l'air;** LUSZCZAK A. (*Œl u. Kohle*, 1942, **38**, 1103-1105). — Ce procédé comporte l'adsorption des hydrocarbures par le charbon actif, le lavage du charbon à l'alcool et l'examen des extraits alcooliques par analyse spectrale. Il permet de doser 0,001 à 0,0001 0/0 en volumes d'hydrocarbures.

CHIMIE ANALYTIQUE BIOLOGIQUE

Application du clivage sulfitique de la thiamine pour la méthode de dosage par fermentation de la Levure; SCHULTZ A. S., ATKIN L., FREY C. N. et WILLIAMS R. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 632-633). — Pour le dosage de la vitamine B_1 par l'augmentation de la fermentation de la levure, on mesure la fermentation avant et après clivage de la vitamine par le sulfite; les produits de clivage, l'acide 2-méthyl-6-amino-pyrimidine-5-méthyl-sulfonique et le 4-méthyl-5-(β-hydroxy)-éthylthiazole n'agissant pas sur la fermentation.

Une méthode de dosage bactériologique de la nicotinamide et de substances apparentées dans le sang, l'urine et le liquide spinal; ISBELL H., WOOLEY J. G., BUTLER R. E. et SEBRELL W. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 499-510). — On utilise *Shigella paradysenteriae* (Sonne) comme organisme de test. L'effet de croissance avec cet organisme est obtenu avec l'amide et l'acide nicotinique et d'autres dérivés qui sont aussi actifs dans la guérison de la pellagre. On exprime les résultats en « équivalents de nicotinamide ». La sensibilité de la méthode atteint quelques centièmes de γ de nicotinamide et on retrouve l'amide ajoutée à ± 10 0/0 près. Onze hommes normaux excrétaient de 1800 à 4000 « γ équivalents de nicotinamide » par jour. Neuf femmes saines excrétaient 1090 à 4970 « γ équivalents ». Douze Chiens normaux avaient une excrétion quotidienne de 335 à 1095 « γ équivalents ». Le taux sanguin de 66 femmes en bonne santé, variait entre 590 et 930 pour 100 cm³. Le taux sanguin de 11 Chiens normaux variait entre 649 et 1240 γ. Le sérum de 6 Chiens normaux avait une teneur de 12 à 35 γ. Le taux du liquide spinal de 10 femmes variait entre 8 à 12 γ. Pour 6 Chiens normaux, ces chiffres étaient de 12 à 35 γ (résultats pour 100 cm³).

Méthode pour l'étude de la digestion du fer alimentaire « in vitro »; TISTHOUD P. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 211-216). — On fait digérer du sang frais oxalaté durant 1 heure à l'étuve à 37°. Ensuite, on défèque au moyen de CCl_3COOH, et on filtre. Le filtrat recueilli, légèrement trouble, est réchauffé à l'étuve et refiltré, neutralisé au moyen d'acétate d'ammonium, puis filtré une nouvelle fois. Fe est réduit à l'état ferreux en présence d'hydroquinone. On ajoute alors de l'*o*-phénanthroline et on lit l'intensité de la coloration au photomètre de Pulfrich. Pour connaître la quantité de Fe libéré par l'action de la digestion, on prend un tube témoin dans lequel on verse CCl_3COOH au sang avant d'y ajouter le suc gastrique. On connaît ainsi la quantité de Fe libre se trouvant dans l'ensemble du matériel d'expérience.

Méthode de dosage séparé des bilirubines directes et indirectes; BUNGENBERG DE JONG W. J. H. (*Klin Woch.*, 1942, **21**, 885-886). — Lorsqu'on fait agir pendant quelques minutes sur le résum à *p*H 1.5-2 le réactif à l'acide diazosulfanilique (acide

sulfanilique, 1 g; ClH à 25 0/0, 15 cm³, eau, q. s. pour 1.000 cm³. A 10 cm³ de cette solution on ajoute 0,15 cm³ de ClH à 25 0/0 et 0,3 cm³ de solution de NO_2Na à 0,5 0/0), la bilirubine « directe » entre en réaction. Si maintenant, on ramène le *p*H du liquide à 6-6,5 par addition d'acétate, la bilirubine totale entre dans la réaction. La différence des deux opérations fournit la quantité de la bilirubine « indirecte ».

Le dosage de l'hormone folliculaire à l'aide du photomètre graduel; WINKLER H. (*Klin. Woch.*, 1942, **21**, 1080-1081). — Dosage des formes libres et combinées de l'œstrone et de l'œstriol dans l'urine à l'aide du photomètre de Pulfrich et au moyen de la réaction colorée de Kober.

Le dosage photométrique des sulfamides; DEROUAUX G. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 35-48). — L'application à la photométrie en lumière monochromatique de la réaction de diazotation en présence de thymol en milieu alcalin constitue une méthode sûre et précise de dosage des sulfamides dans les milieux biologiques. Cette réaction est d'une exécution simple et rapide, et elle ne réclame que l'emploi de réactifs courants. La coloration obtenue atteint immédiatement sa valeur maxima et reste à ce niveau pendant 24 heures au moins. La zone de concentration en dessous de 0,1 mg par prise d'essai est la plus favorable pour le dosage des sulfamides. Pour ces concentrations il existe une proportionnalité directe entre le taux de sulfamide et l'intensité de la coloration. Ce fait permet d'utiliser un coefficient numérique simple et d'éviter l'emploi des courbes d'étalonnage. La coloration jaune-orange qu'on obtient paraît caractéristique des sulfamides.

Le dosage de l'alcool dans le sang, l'urine et les tissus; son application en médecine légale; CASIER H. et DELAUNOIS A. L. (*Arch. intern. Pharmac.*, 1942, **68**, 95-115). — Parmi les nombreuses méthodes préconisées pour le dosage de l'alcool dans le sang et les tissus et qui sont mentionnées dans ce travail, très peu répondent aux exigences d'une méthode médico-légale. Les méthodes physiques sont généralement trop grossières et trop peu spécifiques. Les méthodes chimiques sont en général mieux appropriées au dosage de l'alcool dans le sang, l'urine et les tissus, quoique certaines méthodes exigent une trop grande quantité de liquide à examiner et que d'autres, très spécifiques, sont trop compliquées pour la pratique courante. C'est aux méthodes chimiques, se basant sur l'oxydation de l'alcool par Br, MnO_4K et CrO_3, qu'on donne la préférence en médecine légale; ces méthodes sont plus simples et leur spécificité s'avère suffisante.

Dosage de l'acétone dans le sang et dans l'urine au moyen du colorimètre photoélectrique de R. Havemann; KRAUTWALD A. (*Klin. Woch.*, 1943, **22**, 17-18).

La détermination de la teneur et la teneur en vitamine D des huiles de foie de morue du commerce; FEUCHTINGER O. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 573-591). — Discussion des méthodes de détermination de la vitamine D connues; détermination de la teneur en vitamine D de 4 échantillons commerciaux d'huile de foie de Morue, dont deux sous forme d'émulsions, à l'aide d'un test curatif rœntgenologique, avant et après traitement de ces huiles par O_2.

Sur le dosage des suppositoires à la digitaline; HOFMANN H. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1940, **195**, 555-563). — Description d'une méthode de dosage des glucosides digitaliques dans les suppositoires, basée sur la réaction colorée de Baljet.

BIBLIOGRAPHIE

Praktikum der qualitativen chemischen analyse, einschliesslich Mikro- und Tüpfelreaktionen; STREBINGER R., 1 vol. 14 × 21, 160 pages, 23 figures, certaines en couleurs et 5 tableaux hors texte, 2e édit. 1943. Édit. Franz Deuticke, à Vienne. Prix 4,5 R. M. — Utilisé à la Technische Hochschule de Vienne où l'auteur est professeur, ce manuel de travaux pratiques est conçu à la façon considérée comme classique depuis les multiples éditions du Treadwell : résumé des principales propriétés de l'élément étudié; examen des réactions ioniques simples et complexes; enfin, marche systématique de l'analyse scolaire.

Aux réactions habituelles des ions clairement condensées, l'auteur n'a pas manqué d'ajouter celles provenant de la mise en œuvre de réactifs organiques plus récemment apparus dans le système dit à la touche, codifié par Feigl, ainsi que diverses caractérisations à l'aide du microscope, bien entendu il fait un choix raisonnable et judicieux de ces stilliréactions, compatible avec l'entendement du débutant en analyse.

La détermination systématique des ions comporte plusieurs étapes résumées en cinq tableaux dont trois se rapportent aux cations et deux aux anions. La recherche des cations se fait avec l'emploi de l'hydrogène sulfuré, en l'absence d'éléments assez rares (Tableau I) ou en présence de Tl, Mo, Ti, U (Tableau II) ou encore, selon Vortmann (1919), au moyen du sulfure de sodium et en présence en outre de Au, Pt, Gl, V et W (Tableau III). La séparation de l'acide phosphorique est réalisée par adsorption à l'aide de l'acide métastannique. L'identification des anions se fait soit d'après les groupes de Vortmann (Tableau IV) selon qu'ils précipitent par l'acétate de baryum, l'acétate de nickel, l'acétate mercurique mélangé à de l'acide formique, soit sur les principes établis par Bunsen : anions précipitables par le nitrate de baryum, par le nitrate d'argent ou non précipitables par ces deux réactifs. R. D.

Praktikum der quantitativen Chemischen Analyse, STREBINGER R., 2e partie. Volumétrie, analyse élémentaire, colorimétrie, 1 vol. 14 × 21, 11 pages, 38 fig., 2e édit., 1943. Édit. Franz Deuticke, Vienne. Prix 2,1 R. M. — Ce volume fait suite à la première partie comprenant la gravimétrie, l'analyse électrochimique et l'analyse des gaz dont une 3e édition a paru l'an dernier.

Les deux premiers tiers de l'ouvrage comprennent les généralités très précises sur les *méthodes de la volumétrie* auxquelles font suite la description de celles-ci : méthodes anciennes et largement diffusées de la manganimétrie, de l'iodométrie, de l'argentimétrie, etc., et aussi de bons exemples des procédés plus nouveaux parfois bien utiles tels que la cérimétrie, utilisant le complexe ferreux de la phénanthroline comme indicateur Redox, la titanométrie, l'emploi des indicateurs d'adsorption.

L'auteur a décrit la *macro-analyse élémentaire* estimant que les élèves doivent d'abord se familiariser avec ses techniques un peu désuètes, avant d'entreprendre la micro-analyse maintenant irremplaçable. On reconnaît que l'initiation à la micro-analyse organique reste délicate et que des petites mains de la chimie bien spécialisées après un laborieux apprentissage y réussissent mieux qu'un chimiste réputé abordant ce « style » pour la première fois. Mais il existe le moyen terme : on gagne beaucoup de temps et de place en travaillant selon le mode semi-micro en outre plus économique, et l'adaptation est tout aussi facile que celui de la technique macro sur laquelle elle marque de sérieux progrès.

Enfin, de la *colorimétrie* qui connaît de plus en plus la vogue, des manipulations sont décrites dans les douze dernières pages : dosages de IK dans les sels de cuisine iodés, du cuivre dans les conserves de légumes et de fruits, du manganèse, de l'ammoniaque dans l'eau, du titane dans la bauxite, du plomb dans l'eau alimentaire et en dernier lieu la détermination du *p*H.

R. D.

Analyse des vins; JAULMES P., 1 vol. in-8° carré, 396 pages et 63 figures; Dubois et Poulain, éditeurs, 5, Grand'Rue, à Montpellier (Hérault), 225 francs (franco 235 francs en France; 245 francs pour l'étranger). — Les œnologistes connaissent l'expérience humoristique d'un propriétaire algérien que l'auteur de cet ouvrage n'a pas hésité à rappeler : un mouillage à 10, 20 et 25 0/0 d'un vin authentique de la région de Bougie fut pratiqué devant huissier et des échantillons furent envoyés à sept experts réputés; les vins mouillés à 10 et 20 0/0 furent reconnus normaux; seul le mouillage du dernier fut dépisté, mais dans la proportion de 8 0/0 contre 25 0/0 en réalité.

Est-ce à dire qu'il faut renoncer à l'analyse du vin? Bien au contraire : les armes contre la fraude sont encore insuffisantes, il s'agit de les perfectionner, d'en découvrir de nouvelles. Précisément le livre de M. Jaulmes a été écrit dans ce but.

Un simple exposé des méthodes suivies n'eut été que la redite d'ouvrages classiques. L'auteur, élève de Fonzes-Diacon de notoriété reconnue en la matière, lui-même à présent expert et professeur de Chimie analytique et de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie de Montpellier, a procédé à un examen critique approfondi des déterminations proposées et indique clairement la voie à suivre, les écueils à éviter dans les moindres détails techniques. Et combien d'utiles références bibliographiques, dont plusieurs rappellent les travaux originaux sortis de son laboratoire. Nous sommes loin de la compilation non sanctionnée par l'expérience et nous sommes certains que cet ouvrage très spécial et très personnel n'en restera pas à cette première édition.

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. RÉMOND. Autorisation S. 7