1943

SEPTEMBRE - OCTOBRE 1943

Fascicules nos 9 - 10

BULLETIN

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

BIBLIOTEKA GŁÓWNA Gliwice

DOCUMENTATION

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

Chefs de rubriques :
Chimie physique et chimie minérale : **H. P. GUÉRIN**
Chimie organique : **J. Y. 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

Abbott (L. D. Jr) 199
Abernethy (J.-L.) 173
Abrams (R.) 207
Ackermann (D.) 198
Adkins (H.) 179
Adolph (W.-H.) 209
Allen (D.) 208
Allen (I.-J.) 192
Allen (F.-W.) 207
Almquist (H.-J.) 215
Alpert (L.-K.) 214
Altschul (A.-M.) 207
Ammundsen (E.) 201
Anderson (E.) 203, 204
Anderson (R.-J.) 197, 198
Anderson (T.-F.) 195
Anderson (W.-A.) 214
André (H.) C.P.46
Ansbacher (S.) 202
Armstrong (W.-D.) 210
Artom (C.) 212, 213
Aspinall (R.) 175
Atkin (L.) 222
Atwood (F.-C.) 191
Austoni (M.-E.) 210
Autenrieth (W.) 224
Bachmann (C.) 223
Bachmann (W.-E.) 179
Backer (H.) 189
Backer (H.-J.) 176, 180, 189
Badoche (M.) 182, 183
Baer (E.) 198
Baernstein (H.-D.) 209
Bahr (G.) 170
Ball (E.-G.) 208, 210
Ball (J.-M.) 193
Ballou (G.-A.) 205
Balls (A.-K.) 207
Baltzly (R.) 179
Bandlow (K.-H.) 169
Barbier (H.) 180
Barborka (C.-J.) 223
Barker (H.-A.) 204
Barker (S.-B.) 196
Barkovsky (C.) 175
Barner (S.-B.) 222
Barnes (R.-H.) 212, 213
Barnes (R.-P.) 177
Barnum (C.-P.) 199
Barredo (J.-M.) C.P.43
Barriol (J.) C.P.43
Barron (E.-S.) 205, 217
Basinski (D.-H.) 214
Bassett (H.) 169
Bassler (G.-C.) 175
Bastien (P.) C.P.48
Bauer (I.-K.) 224
Baukloh (W.) C.P.47
Baumann (C.-A.) 196, 207, 213
Bazett (H.-C.) 220
Beach (E.-F.) 200, 214
Bear (R.-S.) 205
Beard (D.) 194
Beard (H.-H.) 214, 216
Beard (J.-W.) 194
Beaver (D.-I.) 193
Behre (J.-A.) 221
Behrens (O.-K.) 200, 207
Benneck (H.) C.P.47
Bennett (E.-C.) 203
Benning (A.-F.) 173
Berg (C.-P.) 215
Berger (J.) 207
Bergmann (M.) 206, 207
Bergstrom (S.) 197
Bernheim (F.) 208, 209
Bernheim (M.-L.) 196, 208, 209
Bernstein (S.-S.) 200
Bertrand (G.) 217
Beuschlen (W.-L.) 190
Beuttenmueller C.P.42
Bigelow (L.-A.) 174
Binkley (S.-B.) 202
Bischof (F.) 196, C.P.48
Blacet (F.) 174
Black (C.-K.) 190
Blaker (E.) 193
Blalock (A.) 196
Blanchard (M.-H.) 216
Blatherwich (N.-R.) 211
Bleuer (E.) C.P.41
Bliss (S.) 209
Blix (G.) 194, 212
Block (R.-J.) 222
Block (W.-D.) 221
Bloor (W.-R.) 213, 222
Bock (J.-C.) 221
Bodansky (M.) 200, 216
Bœlter (M.-D.) 196
Bogert (M.-T.) 181
Bohonos (N.) 215
Bolling (D.) 222
Bollmann (J.-L.) 211, 122
Bomke (H.) C.P.41
Bonet (A.) 170
Bonner (T.-F.) 194
Bonnet (F.) 192
Bonsmann (M.-R.) 219
Booth (E.-W.) 193
Borchers (R.) 215
Borsook (H.) 214
Bottcher (C.-J.) C.P.42
Boudreaux (G.) 191
Bowman (D.-E.) 216
Bradley (T.-F.) 191
Bradshaw (P.-J.) 211
Brand (E.) 214
Brand (F.-C.) 204
Brauer (G.) C.P.47
Brautlecht (C.-A.) 190
Brecht (K.) 216
Brenschede (W.) C.P.44
Bridgwater (E.-R.) 193
Brigando (J.) 169
Briggs (G.-M.) 215
Brintzinger (H.) 170
Brooks (B.-T.) 181
Brother (C.-H.) 191
Brown (B.-H.) 210
Brown (G.-B.) 175
Brown (H.) 217
Brown (H.-C.) 172
Broz (J.) 171
Bruni (G.) C.P.42
Buchanan (J.-M.) 210
Buchanan (O.-H.) 221
Buck (J.-S.) 179
Bueckle (H.) C.P.47
Bueding (E.) 204, 211
Buhs (R.-P.) 189
Bulger (H.-A.) 222
Bull (H.-B.) 194
Bungenberg de Jong (H.-G.) 195
Bullen (S.-S.) 222
Bunderholzer (R.-A.) 173
Burckhardt (E.) 178
Burgers (W.-G.) C.P. 47, C.P.48
Burk (K.-E.) 192
Burmann (R.) C.P.44
Burr (G.-O.) 197, 212, 213
Burrows (H.) 173
Buse (A.-F.) 189
Butts (J.-S.) 213, 214
Cahill (G.-F.) 214
Calvin (D.-B.) 196
Campagne (E.-E.) 177
Campbell (H.-A.) 218
Campbell (H.-L.) 209
Campbell (W.-W.) 209
Carlsson (G.-G.) 220
Carman (F.-H.) 193
Carmody (W.-H.) 192
Carne (H.-O.) 211
Carr (E.-P.) 180
Carroll (W.-R.) 204
Cason (J.) 179
Cavallito (C.-I.) 175
Chabrier de La Saulnière (P.) 188
Chaffee (E.) 196
Chaikoff (I.-L.) 212, 213, 215 216,
Chalkley (L.) 172
Chaminade (R.) 217
Chandler (J.-P.) 200
Changus (G.-W.) 212
Chanutin (A.) 210
Chargraff (E.) 195, 196, 198
Chaudron (G.) C.P.47
Chene (M.) 171
Chou (T.-Q.) 192
Christensen (B.-E.) 221, 222
Christensen (H.-N.) 195, 200
Christensen (K.) 196
Christiansen (J.-A.) C.P.44
Chu (T.-T.) 192
Claborn (H.-V.) 175
Clark (G.-L.) 193
Clusius (K.) C.P.41
Cohen (P.-P.) 206, 208
Cohen (S.-C.) 198
Cohen (S.-S.) 195
Coheur (P.) C.P.47
Cohn (E.-J.) 216
Cohn (M.) 217, 200
Cole (V.-V.) 196
Collier (H.-B.) 208
Colowick (S.-P.) 204, 205
Conant (J.-B.) 211
Consolazio (W.-V.) 221
Coons (A.-H.) 217
Cooper (G.-R.) 194
Cori (C.-F.) 204, 205
Cornelus (H.) C.P.48
Corsten-Martin 216
Cotton-Feytis (E.) C.P.42
Cramer (R.-D.) 211
Crandall (L.-A. Jr) 212
Creighton (M.-M.) 197
Crews (L.-T.) 197
Cromwell (N.-H.) 178
Crooks (H.-M. Jr) 184
Crossley (R.-H.) 193
Dahmen (E.-A.) 177
Dalkemus (J.-D.) 174
Dam (H.) 218
Damiens (A.) 169
Damkoehler (G.) C.P.44
Danowski (T.-S.) 210
Darby (H.-H.) 206
Darge (I.) 220
Darkis (F.-R.) 176
Darrow (D.-C.) 196
Daudt (N.-H.) 179
Davis (D.-S.) 173

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

Davis (D.)..... 189
Day (H.-G.)..... 211
Dean 209
De Diesbach (H.) 186
Deffet (L.).....223, 224
De Groot (Th.).. 212
Dehlinger (U.). C.P.48
De Jonge (J.).... 189
De Lacombe (J.). C.P.47
Delrépine (H.)...182, 183
Delvin (H.-B.).. 211
Dermer (O.-C.).. 179
De Suto-Nagy (G.)..... 189
Dettwiler (H.). 219
Deuel (D.-J. Jr). 213
Deuel (H.-J. Jr). 204
Deux (Y.)..... 176
Dick (G.-F.)..... 217
Dickel (G.)..... C.P.41
Dijkema (K.-M.). 170
Dijkstra (C.)... 209
Dill (D.-B.).....196, 221
Dimick (K.-E.).. 222
Dohan (F.-C.)... 196
Dohan (J.-S.).... 200
Doherty (D.-G.). 207
Doisy (E.-A.).... 202
Dorfman (R.-L.). 202
Dorfman (R.-I.). 216
Doster-Virtue (M.-E.).....199, 213
Dougherty (G.). 174
Dounce (A.-L.).206, 208
Dow (R.-B.)..... 195
Downs (C.-R.)... 174
Drabkin (D.-L.). 194
Dubois (D.)..... 204
Dubos (R.-J.)... 219
Dubnoff (J.-W.). 214
Duff (V.-B.)....200, 216
Dunlop (D.-P.).. 185
Duval (A.-M.)... 196
Du Vigneaud (V.) 174, 175, 200, 202, 217
Eadie (G.-S.).... 205
Eakin (R.-E.)...200, 216
Eckert (E.)..... 193
Ecker (E.-E.)... 217
Eckstein (H.-C.). 213
Edse (R.)..... C.P.44
Edwards (W.-J. Jr)..... 191
Ehrenstein (M.). 202
Eichelberger (L.).....196, 210
Eiler (J.-J.)..... 207
Eisenman (A.-J.). 210
Eldau (K.-H.)... 170
Eldridge (K.-E.) 184
Elliott (K.-A.).. 207
Elm (A.-C.)..... 191
Elvehjem (C.-A.)206, 215
Emerson (W.-S.) 175, 177, 178
Engel (L.-L.)... 197
Entenman (C.).. 212, 213, 215
Ernst (R.-C.)... 191
Espenan (J.-K.). 214
Euler (H.)..... 215
Evans (E.-A. Jr). 199
Evans (H.-M.)... 216, 217, 218
Evehjem (C.-A.). 216
Everett (M.-R.). 197
Ewing (M.-E.)... 211
Fahlbusch (K.-G.)..... 174
Farr (L.-E.)..... 214
Fauré-Frémiet (E.)..... C.P.42
Fazekas (J.-F.).. 205
Feeney (R.-E.).. 215
Fenn (W.-O.)..... 211
Fenney (R.-E.). 222
Fenton (P.-F.).. 212
Ferrebee (J.-W.) 205
Ferry (J.-D.)... 216
Fichter (F.)..... 169
Field (H. Jr)..... 204
Field (J.-E.)..... 193
Fierz-David (H.-E.)..... 218
Fieser (L.-F.)...179, 218
Finhard (M.)..... 160
Fischer (H.-O.).. 198
Fish (W.-R.)..... 216
Fishman (W.-H.) 205
Fiske (C.-H.)..... 222
Flake (E.)..... 170
Flexner (L.-B.). 209
Flock (E.-V.)....211, 212
Flory (P.-J.)..... 172
Flygare (H.)..... 169
Folch (J.).....199, 221
Fonteyne (R.).. C.P.43
Fordyce (C.-R.). 190
Forster (W.-J.). 216
Fortess (F.-E.).. C.P.42
Fosdick (L.-S.).. 177
Frampton (V.-L.) 206
Francot (P.)..... 219
Franke (W.)..... 169
Franssen (H.)... 223
Fratini (N.)..... C.P.45
Freed (S.)..... C.P.42
Freeman (J.-A.). 213
Frey (C.-N.)..... 222
Frick (R.)..... 224
Frick (W.)..... 224
Fricke (R.)..... C.P.44
Friedmann (T.-E.)..... 196, 205, 223
Fries (B.-A.)..... 212
Frolich (P.-K.)..192, 193
Fromageot (Cl.). 208
Fruton (J.-S.)...206, 208
Fuchs (P.)..... C.P.41
Fukuhara (N.).. 174
Fuller (C.-S.)... C.P.44
Gabriel (C.-L.).. 174
Gaebler (O.-H.). 216
Galbrath (W.-H.)..... 216
Garry (M.)..... 186
Gavin (G.).....196, 215
Geiger (A.)..... 186
Gelman (S.-D.).. 193
Gerding (H.)..... C.P.43
Gerlach (W.)... C.P.48
Ghigi (E.)..... 178
Gilbert (R.-L.).. 189
Gillette (L.-A.). 204
Gilliland (E.-R.)..... 175
Gilman (H.)..... 172
Girard (M.)..... 187
Gitsels (H.-P.).. 181
Gjaldbaek (J.-C.)..... C.P.44
Glavind (J.)..... 218
Glick (D.)..... 204
Glidden (K.-E.). 190
Goebel (W.-F.).. 196
Gœhring (M.)... 220
Gœffert (G.-J.). 208
Goffin-Octors (T.)..... 220
Goheen (G.-E.).. 181
Goldberg (M.-W.)..... 201
Goldfaden (M.-F.)..... 196
Golumbic (C.)... 191
Goubeau (J.)..... C.P.43
Goudsmit (A.-J.) 210
Gould (S.-P.)... 191
Graeser (W.)... C.P.45
Grand (J.-A.)... 209
Granger (R.)... 181
Grauer (R.-C.).. 223
Graves (N.-R.).. 173
Gray (E. Le B.). 197
Grayman (L.)... 213
Greaves (V.-D.). 196
Green (D.-E.)...201, 208
Greenberg (D.-M.).. 196, 207, 209, 210
Greenberg (M.-M.)..... 196
Greenblatt (I.-J.)..... 199
Greenstein (J.-P.)..... 199, 201, 207
Grevenstuk (A.-B.)..... 189
Griffith (W.-H.) 212
Groggins (P.-H.) 176, 192
Gronwall (A.).. C.P.45
Gross (P.-M.)...174, 176
Grossman (E.).. 210
Grummitt (O.).. 182
Guérin (H.)..... 169
Guerrant (R.-E.).....214, 215
Guest (G.-M.)...205, 210
Guest (M.-M.)... 211
Guthmann (K.).. 223
Guyer (A.)..... 174
Gyorgy..... 202
Haack (N.-H.)... 176
Haagen-Smit (A.-J.)..... 202
Haas (E.)..... 221
Habned (B.-K.).. 196
Hadrogg (J.)..... 196
Haege (L.-F.)... 211
Hahn (O.)..... 171
Hahn..... 205
Hall (J.-L.)..... 194
Haller (R.)..... 190
Hallmann (L.-F.) 213
Halverstadt (I.-F.)..... 194
Hamilton (J.-B.). 202
Handler (P.)..... 208
Harper (H.-A.).. 204
Harris (E.-E.).. 192
Harris (J.-E.)... 221
Hart (E.-B.)..... 215
Harte (R.-A.)... 195
Hartmann (M.).. 203
Hartung (W.-H.) 176
Hastings (A.-B.). 195, 210, 211
Haurowitz (F.)..195, 201
Hawkins (A.-U.). 190
Heard (R.-D.)... 198
Hebber (C.)..... 182
Hecht (F.)..... 220
Heertjes (P.-M.) 177
Hegsted (D.-M.).215, 216
Hein (F.)..... 170
Heller (P.)..... C.P.47
Heller (V.-G.).. 209
Helmer (O.-M.).. 216
Hendrix (B.-M.). 196
Hennig (W.)..... C.P.47
Hennion (G.-F.).173, 184
Henny (G.-C.)... 194
Herbo (Cl.)..... 223
Herz (E.)..... C.P.43
Hess (S.-M.)..... 175
Hess (W.-C.)....175, 214
Hessling (H.)... 171
Heuser (G.-F.).. 215
Hickman (K.-C.). 184
Hicks (B.)..... 173
Hieber (W.)..... 171
Hiers (S.-W.) ... 216
Hill (E.)..... 212
Himwich (H.-E.). 205
Hirschmann (H.) 198
Hitchings (G.-H.)198, 222
Hobbs (M.)..... 174
Hochberg (S.).. 178
Hodge (E.-B.)... 174
Hodge (H.-C.)... 194, 212, 213
Hodge (H.-W.).. 210
Hoeppner (H.).. 170
Hoff (G.-P.)..... 192
Hoffmann (A.-E.) 173
Hoffmann (K.)... 202
Hoffmann (M.-M.) 198
Hoffman (O.-D.). 200
Hofmann (K.)... 174
Hogan (A.-G.)...214, 215
Hogden (C.-G.)..194, 222
Hogness (T.-R.). 207
Hogotoel (L.-E.) 192
Hohn (H.)..... 223
Hoover (S.-R.).. 207
Horecker (B.-L.) 221
Horn (M.-J.)..... 199
Horton..... 174
Hotchkiss (R.-D.) 219
Houdremont (E.) C.P.47
Hubbell (K.-B.). 204
Huber (H.)..... 169
Huebner (C.-F.). 218
Huff (E.)..... 216
Huffmann (M.-N.)..... 202
Hughes (H.-B.).. 213
Huisman (L.-H.). 180
Hunkar (B.)..... 171
Hunt (J.-K.)....184, 192
Hurd (C.-H.)..... 173
Hutchings (B.-L.) 215
Hutchison (I.-W. Jr)..... 191
Huttig (G.)..... C.P.47
Illif (A.)..... 196
Illner (K.-W.).. C.P.45
Inman (O.-L.)... 194
Irving (G.-W. Jr)206, 217
Irwin (C.-F.)...173, 184
Ishikawa (S.)...180, 181
Ivy (A.-C.)..... 216
Iwantischeff (G.)..... 220
Jacob (E.-J.)..... 214
Jacob (J.-P.)..... 203
Jacobi (H.-P.)... 213
Jacobi (O.)..... 186
Jacobsen (C.-F.). 198
Jacquemain (O.). 180
Jadassohn (W.). 218
Jaeger (W.)..... 223
Jagitsch (R.).... C.P.44
Jahn (E.-C.)..... 192
Jander (G.)..... 169
Jansen (E.-F.)... 207
Jaretzky (R.)... 219
Jenrette (W.-V.) 207
Jentschke (W.).. C.P.41
Jirgensons (B.). C.P.41
John (L.)..... 220
Johns (H.-E.)... 222
Johns (I.-B.)..... 172
Johnson (M.-J.).207, 208
Johnson (T.-B.).178, 189
Johnson (W.-S.). 190
Jokigsen (W.-P.) 169
Jolivet (H.)..... C.P.47
Jones (D.-B.)... 199
Jones (H.-C.)... 193
Jung (F.)..... 219
Jungers (J.-C.).. C.P.44
Juza (R.)..... 170
Kabler (M.)..... 193
Kahoveo (L.)... C.P.43
Kalckar (H.-M.). 204
Kalling (B.)..... C.P.46
Kamin (H.)..... 209
Kantzer (M.)... C.P.42
Karrer (P.)..... 186, 201, 202, 218, 223
Karschulin (M.). C.P.46
Kegel (J.)..... 169
Keith (N.-M.)... 210
Keller (H.)..... 223
Kelly (H.-E.)... 192
Kelsey (F.-E.).. 198
Kemp (A.-R.)... 193
Kendall (E.-C.). 196
Kerr (S.-E.)..... 200
Kerr (E.)..... 200
Kesselman (J.).. 203
Ketelaar (J.-A.) C.P.42
Kharasch (M.-S.) 172
Killefer (D.-H.) 190
King (J.)..... 179
Kingsley (G.-R.) 222
Kinsman (G.)... 196
Kinsman (G.-M.). 196
Kirkland (W.-G.) 216
Ki-Wet-Hiong.. 183
Klebsattel (C.-A.)..... 192
Klein (D.).....221, 222
Klein (J.-R.).... 208, 209, 214
Klemenc (A.)... C.P.46
Klemm (W.)..... 170, C.P.45, C.P.47
Klemperer (F. W.).....210, 211
Klose (A.-A.)... 215
Klotzbach (G.).. C.P.47
Klumpner (K.).. 169
Knauer (F.)..... C.P.41
Knopf (B.-N.)... 196
Knox (W.-E.)....201, 208
Kochendoerfer (A.)..... C.P.48
Koehler..... 176
Koehler (A.-E.).. 212
Koehn (C.-V.).... 222
Köler (A.)..... 219
Koenig (H.)..... 201
Kohlrausch (K.-W.)..... C.P.43
Kohn (H.-I.)..... 214
Kolb (J.-J.)..... 200
Kollath (W.)... 215
Kolmer (J.-A.).. 217
Kordes (E.)..... C.P.45
Koven (A.-L.)... 214
Koven (L.)..... 214
Kramer (B.)..... 221
Krant (A.)..... 170
Kraus (G.)..... 221
Kraybill (H.-R.) 184
Kreulen (O.-J.). 220
Kröger (C.)..... C.P.45
Kruse (A.)..... 219
Kubaschewski (O.) C.P.45
Kuether (C.-A.). 196
Kuiken (K.-A.).. 208
Kumler (W.-D.). 194
Kurnick (N.-B.). 210
Lacey (W.-N.)... 173
Lacroix (A.)..... 171
Lahally (A.)..... 171
La Mer (V.-K.).. 178
Landee (F.-A.).. 172
Landsteiner (K.) 195
Lanford (C.-S.).. 209
Lang (E.-H.)..... 217
Lange (H.)..... 223
Langevin (P.)... C.P.41
Langhlin (K.-C.) 173
Langley (W.-D.) 214
Lankelma (H.-P.) 192
Larson (H.-W.).. 211
Laskowski (M.).. 208
Lassieur (A.)..... 220
Lavender (H.-M.) 173
Lauffer (M.-A.). 194
Laurs (L.)..... C.P.48
Lebbink (F.-J.).. C.P.44
Lecomte (J.)..... C.P.42
Lecoq (H.)..... 187
Leludre (R.)..... 220
Lemarchands (M.) 169
Lepeschkin (W.-W.)..... C.P.43
Lesuk (A.)..... 198
Letonoff (T.-V.). 221
Leva (E.).....205, 210
Levene (P.-A.)..196, 199
Levin (L.)..... 216
Levy (D.)..... 223
Lévy (M.).....206, 221
Levy (S.-R.)..... 210
Lewis (G.-N.)... 178
Lewis (H.-B.)....199, 210
Lewis (R.-A.)... 197
Lewis (R.-C.)... 196
Lewis (W.-K.)... 175
Li (C.-H.).....216, 217
Liang (C.)..... 209
Libet (B.)..... 207
Lichtenecker (K.)..... C.P.41
Lifschitz (I.)... 170
Lightbown (I.-E.)192, 193
Lindblad (A.)... C.P.46
Linderstrom-Lang (K.)..... 198
Lindstrom (H.-V.) 200
Lineweaver (H.) 207
Link (K.-P.)..... 218
Linschitz (H.)... 174
Lipkin (D.)..... 178
Lippmann (F.)... 219
Lipton (M.-A.)... 206
Lischer (C.-F.).. 219
Livingood (J.-J.). 216
Lochet (R.)..... C.P.44
Lockhart (E.-E.) 208
Lockwood (L.-B.) 190
Lofouist (H.)... C.P.46
Logan (M.-A.)... 216
Loiseleur (J.)... 217
Long (L.)..... 196
Longenecker (H.-E.).....198, 215
Longstreth (B.). 193
Looney (J.-M.).. 213
Lowe (C.-S.)..... 193
Luck (J.-M.)..... 206
Luckey (F.)..... 196
Ludewig (S.)..... 210
Lueg (W.)..... 223
Lukas (R.-V.)... 175
Luke (C.-L.)..... 220
Lukens (D.-W.).. 211, 212, 213
Luszczak (A.)... C.P.42
Lyman (C.-M.)... 217
Lyons (W.-R.)...216, 217
Ma (T.-S.)..... 221
Mac Bride (J.-J.) 211
Mac Carthy (T.-E.).....192, 222
Mac Clellan (P.-P.)..... 189
Mac Clendon (J.-F.)..... 216
Mac Collum (E.-V.).....211, 214
Mac Coy (E.)..... 222
Mac Coy (R.-H.). 215
Mac Daniel (L.-E.)..... 222
Mac Gavack (J.). 192
Mac Gillavry (C.-H.)..... 175
Mac Harness (R.-C.)..... 173
Mac Henry (E.-W.).....196, 215
Mac Kay (E.-M.).199, 211
Mac Kee (R.-W.). 202
Mac Kinney (L.-L.)..... 191
Mac Kinney (M.-G.)..... 200
Mac Lachlan (P.-L.)....210, 212, 213
Mac Vicar (R.).. 209
Mackinney (G.). 194
Macy (I.-G.).....200, 214
Makower (B.)... 192
Malm (F.-S.)..... 193
Mangun (G.-H.). 214
Manly (M.-L.)... 210
Manning (P.-D.). 215
Mantzell (E.)... C.P. 46
Marker (R.-E.).. 184
Markus (R.)..... 203
Martens (P.)..... 169
Martin (G.-J.)...218, 219
Martin (H.)..... 170
Masing (G.)..... C.P.45
Masket (A.-W.).. 210
Mason (H.-L.)... 223
Mathieu (K.)..... 223
Matuszeski (J.-F.)..... 173
May (F.)..... 216
Mayfield (F.-D.) 173
Mayfield (H.-M.) 211
Mason (M.-M.).. 196
Mecchi (E.)..... 215
Medes (G.)..... 208
Meek (W.-J.)..... 213
Meer (C.)..... 195
Mehler..... 205
Meinhard (Th.).. 221
Meister (H.)..... 201
Meldahl (H.-F.). 202
Melnick (D.)..... 204
Melnick (J.-L.).. 204
Melville (D.-B.).174, 202
Mendive (J.-R.).206, 208
Menzel (H.)..... 169
Menzer (G.)..... C.P.43
Merner (R.-R.).. 178
Meuwsen (A.)... 220
Meyer (C.-E.)... 211
Meyer (K.)..... 196
Meyer (L.-W.-A.) 190
Meyers-Rassler (E.)..... C.P.48
Michel (S.)..... 169
Mider (G.-B.)... 207
Mikusch (J.-D.). 190
Milas (N.-A.)... 182
Miller (E.-S.)... 197, 212, 213
Miller (G.-L.)... 200
Miller (H.-C.)... 196
Miller (T.-R.)... 189
Mills (R.-C.)... 215
Minguzzi (C.)... 171
Mirsky (I.-A.)... 213
Miskusch (J.-D.). 190
Mitchell (H.-S.). 196
Mohler (H.-L.).. 224
Mönoh (J.)..... 169
Monod (J.)..... 217
Montgomery (M.-L.).....212, 213
Moore (B.)..... 215
Moore (J.-K.)... 192
Moreau (L.)..... C.P.47
Moritz (H.)..... 220
Morris (H.-P.)... 215
Morrison (D.)... 194
Morrisson (D.-B.) 214
Morton (M.-E.).. 216
Moss (A.-R.)..... 199
Moulton (R.-W.) 174
Moundres (T.-P.) 177
Mousseron (M.). 181
Moyer (A.-J.)... 190
Muelle (R.)..... C.P.46
Mueller (F.)..... C.P.46
Mulford (D.-J.). 212
Muller (E.)..... 198
Müller (E.)..224, C.P.44
Müller (U.)..... 170
Murphree (E.).. 193
Murayama (M.).. 209
Muus (J.)..... 217
Myers (V.-C.)... 214
Neore (Ed.)..... 219
Nelson (C.)..... 213
Nelson (N.)..... 213
Neuhaus (A.)... C.P.43, C.P.44
Neumann (F.-W.) 177
Neurath (H.)... 194
Nicholson (D.-G.) 191
Nickerson (R.-F.) 192
Nicolet (B.-H.).200, 222
Niven (C.-J. Jr).. 217
Nokmant (H.)... 185
Nolan (L.-S.)... 204
Nolte (A.-J.)... 191
Norris (E.-R.)... 215
Norris (F.-A.)... 197
Norris (L.-C.)... 215
North (H.-B.)...198, 202
Novelli (A.)..... 176
Nowotny (H.)... C.P.47
Noyes (W.-A. Jr.) 175
Nylen (P.)..... 224

CHIMIE MINÉRALE

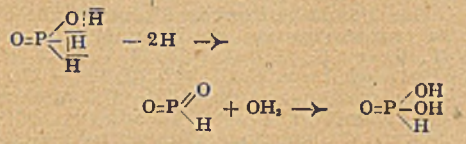
Règles relatives à la nomenclature des composés minéraux; union internationale de Chimie; rapport de la Commission de Réforme de la nomenclature de Chimie inorganique; 1940. JORISSEN W. P. (président), BASSETT H., DAMIENS A., FICHTER F. et RÉMY H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 889-897). — Voir le même rapport (*Bull. Soc. Chim. France*, 1941 (8), **8**, 814-830).

Les bases de la chimie des substances en solution ou en suspension dans l'iode liquide; JANDER G. et BANDLOW K. H. (*Z. phys. Chem. A.*, 1943, **191**, 321-338). — L'iode liquide pur a une conductibilité électrique faible attribuable à la dissociation : $2I_2 = I^+ + (I.I_2)^- = I^+ + I^-_3$. Certaines substances dissoutes augmentent fortement la conductibilité. Les unes, analogues à des bases (par exemple les iodures), en libérant des ions I^-_3, les autres, analogues à des acides (par exemple, les chlorures ou bromures d'iode), en libérant des ions I^+. La réaction de substances de ces deux groupes différents est analogue à une neutralisation, par exemple IMe + I.Hal = I_2 + Hal. Me, Me étant un métal monovalent, Hal étant Cl ou Br. Ces neutralisations peuvent être suivies par potentiométrie ou conductométrie. Comme dans l'eau et les solvants analogues, on observe aussi une « solvolyse », par exemple sur les cyanures : CNMe + I_2 = IMe + ICN. Il existe aussi des substances amphotères dans I_2 liquide et des complexes tels que $[I_2Pb]K$, formé par Cl_2Pb et IK en excès. Les solvates, analogues aux hydrates ou ammoniacates, sont représentés par des polyiodures.

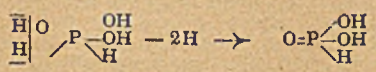
Purification du soufre; WARTENBERG H. v. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 166). — Il est très difficile d'éliminer toute trace de carbone du soufre, même par distillation à 200° dans le vide. Pour y parvenir, il faut laisser séjourner le soufre dans le vide ou dans l'azote à cette température pendant 48 heures et distiller puis recommencer cette opération une deuxième fois.

Action des métalloïdes sur les oxydes basiques; LEMARCHANDS M. et SCHWARTZ L. (*C. R.*, 1942, **214**, 982-983). — L'action de S sur les oxydes basiques de Ag, Hg, Pb se produit au mieux soit dans un solvant approprié (CCl_4), soit par absorption directe de la vapeur de S par la surface des oxydes porphyrisés. A partir de OAg_2 on a obtenu le composé $OSAg_2$, solide gris d'acier, $d = 6,08$, insoluble dans l'eau, dissocié à 300°-350° en SAg_2 et SO_2Ag_2; non réduit par H_2, même à 170°; réduit quantitativement en SAg_2 par CO; se différenciant de OAg_2 et de SAg_2 par son spectre de rayons X et par son volume moléculaire.

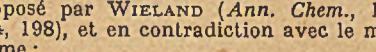
Étude du mécanisme de la décomposition de l'acide hypophosphoreux au moyen du deutérium comme indicateur; FRANKE W. et MÖNCH J. (*Ann.* 1942, **550**, 1-31). — Étude du mécanisme de la réaction $PO_2H_2 + OH_2 = PO_3H_2 + H_2$, en opérant dans OD_2 pour reconnaître si H_2 dégagé provient de PO_2H_2 ou de OH_2, en totalité ou en partie. Le mécanisme n'a pu être élucidé dans le cas des solutions homogènes d'hypophosphite alcalin, car en solution fortement alcaline H lié au P n'est pas échangeable. Dans les solutions neutres, en catalyse hétérogène au moyen d'un métal, l'échange est très faible à la température ordinaire; H_2 dégagé provient, en majeure partie, pour moitié de H_2 lié à P, pour l'autre moitié de OH_2 ou du groupe OH de l'acide hypophosphoreux, ce qui est en accord avec le mécanisme suivant :



ou déshydrogénation d'un hydrate :



proposé par WIELAND (*Ann. Chem.*, 1923, **434**, 198), et en contradiction avec le mécanisme :



admis par BACH (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1909, **42**, 4463). Il se produit en outre, une réaction accessoire par laquelle les deux H liés à P sont dégagés; cette dernière réaction est favorisée par l'augmentation de la concentration en hypophosphite, et probablement par l'eau lourde. Le mécanisme de la décomposition catalytique des formiates par les métaux correspond à la réaction principale de décomposition des hypophosphites.

La solution d'acide citrique à 2 0/0 saturée avec du citrate de sodium et son action dissolvante sur les engrais phosphatés; MARTENS P. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 243-256). — Par la nature de son acide et par son acidité ce réactif possède les propriétés caractéristiques du réactif de Wagner (solution d'acide citrique à 2 0/0).

Sur la connaissance des acides boriques et de leur sels alcalins. XI. Le système BO_2Na-OH_2; MENZEL H. et SCHUL H. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 167-200). — Étude des métaborates de sodium dihydraté et tétrahydraté. Description de la préparation. Le borate $BO_2Na.2OH_2$ a pour densité à 25° : 1,743; celle du borate BO_2Na, 4 OH_2 est 1,909. Détermination des paramètres cristallins.

Étude de l'équilibre :

$$BO_2Na.4OH_2 \rightleftarrows BO_2Na.2OH_2 + OH_2$$

par la mesure des pressions de vapeur.

Considérations sur la constitution de ces hydrates.

Sur l'acide cyanique. V. Sur les complexes carbaminato-cobaltiques; FINHARD M. et FLYGARE H. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 25-44). — A partir des sels d'aquoamminecobalt (III) et du cyanate d'argent ou de potassium, on a préparé de nouveaux sels complexes d'acidoammine cobalt (III) :

$[Co(NH_3)_4(OCONH_2)](NO_3)_2$
$[Co(NH_3)_4(OCONH_2)]SO_4.OH_2$
$[Co(NH_3)_4(OCONH_2)](SO_4H)_2$
$[Co(NH_3)_4(OCONH_2)]Br_2$
$[Co(NH_3)_4(OCONH_2)]I_2$
$[Co(NH_3)_4(OCONH_2)]S_2O_6$
$[Co(NH_3)_4(OCONH_2)]CrO_4.x.OH_2$
$[Co(NH_3)_4(OH_2)(OCONH_2)](NO_3)_2$
$[Co(NH_3)_4(OH_2)(OCONH_2)](S_2O_6)$

Leur étude physico-chimique montre qu'il ne s'agit pas de cyanatocomplexes, mais de carbabinatocomplexes. Le groupement cyanate s'y trouve sous forme de reste carbamique. Considérations sur la structure de ces complexes.

Étude des argento- et des cuprocyanures de potassium et de leurs acides; BRIGANDO J. (*C. R.*, 1942, **214**, 908-910). — Les acides argento- et cuprocyanhydriques étant très instables ont été étudiés à partir de leurs sels : une solution aqueuse de cyanure complexe à la concentration $m/100$ refroidie à 0°, était additionnée de ClH n; la concentration en ions H de la solution était déterminée par la méthode potentiométrique avec électrode de verre, en fonction de la quantité de ClH ajoutée. $Ag(CN)_2K$: pH 6,8 décroissant très rapidement : l'acide argentodicyanhydrique est un acide fort. $Cu(CN)_2K$ et $Cu_2(CN)_3K$, OH_2 : pH 7,2-7,3 et 6,9-7 décroissant rapidement : les acides correspondants sont donc aussi des acides forts. $Ag(CN)_4K_3$, OH_2 : l'argentotétracyanure de K est entièrement dissocié en argentodicyanure $Ag(CN)_2K$ et CNK.

Cuprocyanure $Cu(CN)_4K_3.OH_2$: par addition de ClH il se forme d'abord du cuprotricyanure $Cu(CN)_3K_2$, puis du dicuprotricyanure $Cu(CN)_3K$, OH_2, qui précipite, puis le cyanure lui-même. En résumé, les acides argento et cuprodicyanhydriques sont des acides forts, tandis que les acides argento- et cuprotétracyanhydriques n'existent pas en solution, même à 0°; il leur correspond des sels de K instables, mais dont la dissociation est différente.

Sur le métaphosphate de sodium de Kurrol; HUBER H. et KLUMPNER K. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 213-220). — Il existe deux variétés insolubles de méta phosphate de sodium, celle de Maddrell et celle de Kurrol. Rappel du procédé de PASCAL (*Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 1124) pour la préparation de ce dernier et description d'un nouveau mode d'obtention par chauffage de 88 p. de PO_3H_2Na et 15 p. de $PO_4H_2NH_4$ à 800°-900° jusqu'à départ complet de l'eau et de l'ammoniac. Le sel ainsi obtenu fond à 630°-650°; étude de quelques propriétés : action d'une solution de chlorure d'ammonium; considérations sur sa constitution.

L'équilibre chaux-anhydride carbonique de l'eau naturelle et la recherche précise de l'anhydride agressif; KEGEL J. (*Z. Untersuch. Lebensmitt.*, 1942, **84**, 432-438). — Les formules, courbes et tables habituellement usitées pour le dosage de CO_2 lié et agressif donnent très souvent des résultats différents des observations pratiques. Éclaircissement de ces erreurs. Nécessité de considérer davantage le produit de solubilisation de CO_3Ca. Ébauche d'un dosage des deux formes de CO_2.

Sur les arséniates alcalino-terreux. Étude du système $As_2O_5.OSr.OH_2$; GUÉRIN H. et MICHEL S. (*C. R.*, 1942, **214**, 1.004-1.006). — L'étude complète des régions acide et basique du système $As_2O_5.OSr.OH_2$ a été effectuée à 17° d'une part, et à 60° d'autre part, et les diverses phases solides ont été caractérisées par la méthode des restes et l'analyse directe. Alors que l'étude à température ordinaire ne permet d'identifier que les orthoarséniates mono-, di- et tristrontiques classiques, l'examen à 60° révèle l'existence de cinq phases solides caractérisées par des rapports OSr/As_2O_5 différents : les trois orthoarséniates ci-dessus et deux sels nouveaux, le diarséniate pentastrontique $2 As_2O_5$, 5 OSr, 3 OH_2 et l'arséniate tétrastrontique $As_2O_5.4 OSr.OH_2$.

Contribution à l'étude du traitement par voie humide des silicates de baryum par le carbonate de sodium; BONTE A. (*Ingén. Chim.*, 1940, **24**, 128-145). — Préparation des silicate de ar um et étude du système SiO_2-OBa. Quelle que soit la proportion des éléments de départ, l'attaque en milieu solide de SiO_2 par OBa donne, en pourcentages variables, tous les silicates de baryum possibles. Étude des réactions d'hydrolyse: pas de résidu de méta silicate ou de silicate intermédiaire; étude de la désilicatisation par CO_3Na_2; les réactions sont très compliquées.

Recherches sur la formation, la réductibilité et la solubilité de ferrites de zinc et de produits de grillage de blende riches en ferrites. II; SIMON A. et HOEPPNER H. (*Z. Elektrochem.*, 1943, **49**, 296-305) (*à suivre*). — Étant donné que le grillage à 900° de blendes riches en fer ne donne pas d'autres ferrites que le métaferrite $Fe_2O_3.OZn$, on étudie, par l'analyse chimique, l'examen microscopique et la rœntgenographie, les produits de grillage à d'autres températures (400° à 1300°). Aux températures inférieures à 700°, on obtient des quantités notables de sulfates de Zn et de Fe. On étudie, pour les produits de grillage à diverses températures, la solubilité dans la solution de Muspratt, ainsi que les fractions solubles et non solubles. Ces dernières, dans le cas des grillages à 1200° et 1300° semblent contenir des mélanges de ferrites riches en OZn : ($Fe_2O_3.xOZn$), x variant de 1 à 4.

Analyse spectrale d'alliages aluminium-magnésium-zinc. Influence mutuelle du magnésium et du zinc sur les intensités de rayonnement; SEITH W. et HESSLING H. (*Z. Elektrochem.*, 1943, **49**, 210-215). — Dans les alliages Al-Mg ayant une teneur en Mg de 0,1 à 1 0/0, la présence de Zn comme troisième constituant n'influe pas sur le rapport d'intensités de lignes Al/Mg, pour les spectres d'arc. Pour les spectres d'étincelle dans l'air ou l'azote (haute ou basse tension) la présence de Zn modifie le rapport des intensités Al/Mg d'une façon qui décroît par l'augmentation de la capacité et la diminution de la self-induction du circuit excitateur. Dans CO_2 et dans H_2, l'effet de Zn peut disparaître presque totalement (pour la capacité C = 3.000 cm et la self L = 80.000 cm). Dans CO_2, le diamètre de la surface d'étincelle est diminué par la présence de Zn.

Sur un sous-fluorure d'aluminium; KLEMM W. et VOSS E. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 233-240). — En faisant réagir l'aluminium métallique sur le fluorure F_3Al, on a mis en évidence la formation d'un monofluorure n'existant vraisemblablement qu'en phase vapeur. Au cours de la sublimation de cette substance, il se volatilise une certaine quantité de trifluorure F_3Al, d'autant plus grande par rapport au sous-fluorure que la température est plus basse. Pendant la condensation, le sous-fluorure gazeux se convertit à l'état solide en trifluorure et aluminium.

Recherches réfractométriques sur les trois systèmes formés par le nitrate d'aluminium avec l'acétate, le tartrate ou le citrate de sodium; SPACU G. et POPPER E. (*Kolloid. Z.*, 1943, **103**, 19-24). — Les courbes de variation de l'indice des mélanges considérés montre que par addition d'acétate de Na en excès à un sel d'Al, il se forme le complexe:

$$CH_3.CO.O.[Al_2(CH_3.CO.O)_2(OH)_2]$$

Le tartrate et le citrate donnent de même les complexes:

$$[Al_2(C_4H_4O_6)_2(OH)_2]Na_2$$
$$\text{et } [Al_2(C_6H_5O_7)_2]Na_2,$$
$$\text{ou } [Al_2(C_6H_5O_7)_2(OH)_2]Na_2$$

C'est ce qui empêche la précipitation, à froid, de $(HO)_3Al$ par des ions OH en présence d'acétate, de tartrate ou de citrate neutres de sodium.

Sur l'orthohydroxyde d'aluminium et sa transformation en bayerite; KRANT H., FLAKE E., SCHMIDT W. et VOLMER H. (*Ber. disch. chem. Ges.*, 1942, **75**, 1357-1373). — La précipitation du sulfate d'aluminium par l'ammoniaque donne d'abord l'orthohydroxyde d'aluminium $(OH)_3Al$; celui-ci est stable en suspension aqueuse de pH = 7,4, il ne présente aucune tendance à la cristallisation; en milieu neutre ou faiblement alcalin, il est instable et se transforme avec perte de 1 mol. OH_2 pour 2 mol. d'hydroxyde en hydroxyde de dialuminium avec le réseau cristallin de la böhmite, laquelle est identique à la variété décrite antérieurement comme $C\beta$; cet hydroxyde de dialuminium reprend de l'eau pour former le trihydrate $Al_2O_3.3OH_2$, avec le réseau de la bayerite. Durant le vieillissement de $C\beta$ en bayerite, il se forme successivement les bayerites, A, B et C; en milieu neutre la transformation demande plusieurs semaines à un mois, elle est fortement accélérée en milieu alcalin. Pour la préparation de la bayerite C (décrite anciennement comme variété $C\gamma$), les auteurs conseillent le mode opératoire suivant: 250 g de:

$$(SO_4)_3Al_2/18\ OH_2$$

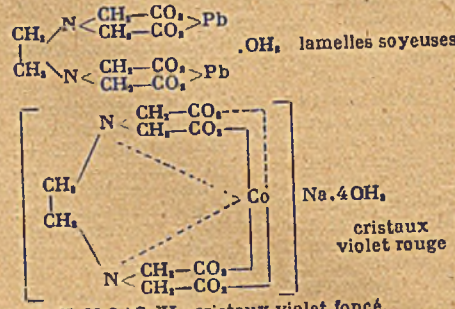
dissous dans 500 cm³ d'eau, sont ajoutés à une solution de 85 g NH_3 dans 3 litres d'eau, à la température ordinaire, on agite 1/4 d'heure, essore sans dessication, lave avec 40 cm³ d'ammoniaque à 20 0/0, puis met le gel en suspension dans 40 cm³ d'ammoniaque à 20 0/0, on laisse 4 jours en contact, filtre et lave jusqu'à élimination de SO_4, ce qui demande 50 litres d'eau, après les 4 jours de contact la transformation en Bayerite C est complète.

Sur les complexes du nickel para- et diamagnétiques III; LIFSCHITZ I. et DIJKEMA K. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **61**, 581-598). — Afin de vérifier les formules données dans les mémoires précédents pour les sels de Ni complexes jaunes et bleus avec la stilbènediamine et autres combinaisons, les auteurs ont préparé un grand nombre de combinaisons de Ni avec les monoamines, les diamines, les amidoaldimines, les oxyaldimines, les bases de Schiff et l'oxyazobenzène et ont étudié leurs propriétés magnétiques. Les résultats obtenus sont discutés. La constitution de ces sels complexes de Ni ne peut être éclaircie d'une façon satisfaisante qu'en se plaçant du point de vue de la théorie de la mécanique ondulatoire de la liaison chimique.

(Allemand.)

Sur la connaissance du système nickel-azote; JUZA R. et SACHSZE W. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 201-212). — Préparation du nitrure de nickel NNi_3 par chauffage du nickel pur ou du fluorure $F_2Ni.2FNH_4$ ou du bromure Br_2Ni dans un courant d'ammoniac, respectivement à 445° dans le cas du métal et à 410°-420° dans le cas des halogénures. Étude de quelques propriétés du composé NNi_3 et de sa structure: cette dernière comporte une distribution hexagonale compacte des atomes de nickel (a = 2,665, c = 4,298). Densité rontgenographique : 7,91, au pycnomètre : 7,66. Dans les spectr s apparaissent des lignes de surstructure correspondant à la localisation des atomes d'azote. Par traitement par l'ammoniac à 445°, le nickel dissout jusqu'à 0,07 0/0 d'azote, limite pour laquelle la structure cubique à faces centrées (a = 3,5191) est conservée. Comparaison avec le nitrure de cuivre NCu_3.

Composés complexes et sels de l'acide éthylène-diamine tétraacétique; BRINTZINGER H., THIELE H. et MÜLLER U. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 285-294). — Préparation et description d'un certain nombre de dérivés métalliques complexes de l'acide éthylène diamine tétraacétique.



$[(C_{10}H_{12}N_2O_8)Cr]H$ cristaux violet foncé.
$[(C_{10}H_{12}N_2O_8)Fe]H$ cristaux jaune d'or.
$[(C_{10}H_{12}N_2O_8)Fe]NH_4.OH_2$ cristaux brun jaune.
$(C_{10}H_{12}N_2O_8)LaH$ poudre blanche.
$(C_{10}H_{12}N_2O_8)NdH$ poudre blanc rosé.
$(C_{10}H_{12}N_2O_8)Th.2OH_2$ tablettes chatoyantes.
$(C_{10}H_{12}N_2O_8)U.2OH_2$ tablettes vert clair.

Contribution à l'étude de l'iodure de chrome II; HEIN F. et BAHR G. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 241-250). — Préparation du diiodure de chrome I_2Cr par l'action directe de l'iode sur du chrome électrolytique dans un appareil de quartz où le vide a été préalablement établi; la vapeur d'iode arrive sur le métal chauffé entre 700° et 850°.

Le diiodure de chrome forme des cristaux brun rouge anisotropes. Sa densité mesurée à l'abri de l'air, d'après les indications de Klemm, Tilk et Müllenheim (*Z. anorg. Ch.*, 1928, **176**, 1) est 5,02. 3 à 20°. A la température ordinaire, il n'abandonne pas d'iode au xylol ou au chloroforme. Chauffé dans le vide il distille très légèrement au-dessus de 420°, puis il se dissocie avec libération d'iode vers 500°; à 600° il se forme un miroir de chrome métallique sur les parois du tube d'expérience.

Les observations antérieures de Hein et Hölder (*Z. anorg. Ch.*, 1931, **202**, 81) se trouvent ainsi confirmées et complétées.

Sur la stabilité du pentachlorure d'uranium; MARTIN H. et ELDAU K. H. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 295-304). — Préparation du pentachlorure d'uranium par chauffage du tétrachlorure dans un courant de chlore. Le pentachlorure d'uranium solide est un composé instable; il perd du chlore dès la température ordinaire. Dans une atmosphère d'azote, la pression partielle d'équilibre du chlore est au moins de 10^{-3} mm de mercure à 20° C et 10^{-1} mm à 65° C. La tension de vapeur du pentachlorure lui-même est, à la température ordinaire bien inférieure à 10^{-3} mm de mercure.

L'action de l'eau sur ce composé se réduit purement et simplement à une hydrolyse et ne semble pas avoir d'influence catalytique sur la dissociation thermique.

L'élément 93 et sa place dans le système périodique; STARKE K. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 251-259). — Rappel sommaire de l'historique de l'élément 93 et en particulier des travaux de MC MILLAN et ABELSON (*Physic. Rev.*, 1940, **57**, 1185) et de l'auteur lui-même (*Naturwiss.*, 1940, **57**, 1185). L'existence d'un isotope de l'élément 93 est donc acquise; ses propriétés physiques n'ont pas encore été décrites. Les propriétés

chimiques le rapprochent beaucoup plus de l'uranium que du rhénium.

Étude bibliographique relative au classement de l'élément 93 dans le système périodique.

D'après la comparaison qui peut être établie entre les lanthanides et la possibilité de l'existence de thorides et d'uranides, on est amené à conclure, compte tenu des propriétés connues de l'élément 93, que celui-ci fait partie d'un groupe d'uranides dont l'uranium est le premier terme.

Sur la préparation des phosphures de cuivre par électrolyse ignée; CHÊNE M. (*C. R.*, 1942, **214**, 977-979). — La méthode de préparation des produits binaires par électrolyse ignée due à J. L. ANDRIEUX (Thèse, Paris, 1929; *Ann. Chimie*, 1929, **12**, 423; *C. R.* du XVIIIe Congrès de Chimie Ind., Nancy, 1938), a été appliquée aux phosphures de Cu. La Note rend seulement compte de quelques expériences qui ont permis d'isoler plusieurs séries de produits et de considérer comme des produits définis les composés PCu_3 et PCu_2. Ces expériences comportaient l'électrolyse de métaphosphate de Na fondu, tenant en dissolution soit un oxyde, soit un chlorure de Cu, dans un creuset de charbon formant anode avec une tige de carbone formant cathode; les phosphures, formés à la cathode à l'état cristallisé, étaient isolés par traitement à ClH et analysés par séparation au SH_2, ou par iodométrie, ou encore par précipitation à l'oxyquinoléine. L'aspect des phosphures varie avec leur teneur en P: les composés pauvres sont cristallisés en aiguilles et ont la couleur du Cu, puis, la richesse en P croissant, les cristaux deviennent plus petits et leur teinte plus sombre. PCu_3, cristaux gris foncé, $d_{16} = 7,09$; PCu_2, cristaux brun foncé, $d_{16} = 5,51$, émettant facilement à chaud du P qui s'enflamme.

Sur les métaux carbonyles XLV. Le rhodium dans la systématique des métaux carbonyles; HIEBER W. et LAHALLY H. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 96-113). — Préparation du monochlorure, du monobromure et du monoiodure de rhodium dicarbonyle. Le rhodiumtétracarbonyle $Rh(CO)_4$ a été obtenu pour la première fois par action de l'oxyde de carbone, sous 280 atm. à 200°, sur du rhodium provenant de la réduction de $[RhCl_6]Na_3$ dans l'hydrogène à 150°. Ce métalcarbonyle est en cristaux jaune orange et se décompose vers sa température de fusion; il existe des polymères $[Rh(CO)_4]_2$, $[Rh(CO)_3]x$ et $Rh_4(CO)_{12}$ ce dernier correspondant à un nouveau type de métal carbonyle. Enfin, on a préparé un hydrure de rhodium carbonyle fondant vers — 10° ou — 12° et se décomposant facilement au-dessus de cette température:

$$2\,RhH(CO)_4 = [Rh(CO)_4]_2 + H_2$$

Sur les métaux carbonyles. XLVI. Sur les osmium-carbonyles; HIEBER W. et STALLMANN H. (*Z. Elektrochem.*, 1943, **49**, 288-292). — Divers osmium-carbonyles peuvent se former par synthèse sous haute pression de CO, en partant, soit des halogénures d'osmium-carbonyles (en particulier de l'iodure), en présence de métaux tels que Cu ou Ag, soit du tétroxyde O_4Os. On a caractérisé, entre autres, le diosmium ennéacarbonyle $Os_2(CO)_9$, cristallisé, jaune, fusible à 224°, sublimable à partir de 130°, qui semble résulter de la décomposition du produit primaire osmiumpentacarbonyle $Os(CO)_5$, incolore, volatil, F = — 15°. Dans les fractions les plus volatiles existe un hydrure $OsH_2(CO)_4$. On n'a pas obtenu de composé tétracarbonyle.

MINÉRALOGIE GÉOCHIMIE

* **Remarques supplémentaires sur la méthode des minéraux lourds;** BROZ J. (*Oel. u. Kohle*, 1943, **39**, 41-46). — Examen des minéraux opaques; élimination du quartz par deux traitements au tétrabromure d'aluminium; séparation à la main des éléments opaques, qu'on classe par densité au moyen de formiate, de malonate de thallium plus ou moins étendu (de 3 à 4,3). Caractères de certains minéraux: brennerite, ilménite, micas, grenat, corindon, rutile.

* **Sur la non identité entre la juxporite et la pectolite;** MINGUZZI C. (*Z. Kristallogr.*, 1942, **104**, 417-424). — Les recherches nouvelles optiques, chimiques et cristallographiques montrent qu'il n'y a pas d'identité entre la juxporite et la pectolite, contrairement à l'infirmation de certains auteurs.

* **Gisements de minerais dans le Sud marocain;** SCHURMANN H. M. E., SCHULZ W. (*Metall u. Erz*, 1942, **39**, 363-367). — Étude microscopique et macroscopique de minerais de Cu, Fe, Mn et Pb du Sud marocain. Cette première étude indique qu'en raison de l'étendue et de la richesse probable des gisements une étude approfondie serait sûrement économiquement intéressante.

* **Les gisements de phlogopite de Madagascar et les pyroxénites qui les renferment;** LACROIX A. (*Archives originales du Service de Documentation*, 1943, n° 121 et *Ann. Géol. Services Mines, Gouvernement général de Madagascar*, 1941, n° II, 1-120). — Les plagioclasites, les wernérites et les pyroxénites: leur mode de gisement, leur distribution géologique, leur composition minéralogique et chimique. Les gisements de phlogopite: ceux actuellement exploités; leur contact avec la pyroxénite. Interprétation de leur genèse. Étude géologique, lithologique, minéralogique du gisement de Volonandrongo.

* **La teneur en éléments minéraux des eaux de Budapest;** HUNKAR B. (*Wien. med. Wschr.*, 1942, **92**, 853-856). — Étude comparative des différentes sources, chaudes et froides.

Sur la chimie de l'eau de mer. Sur les éléments présents à l'état de traces; WATTENBERG H. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 86-91). — Détermination de la teneur de l'eau de mer en ions divers

Méthodes originales de dosage de Ba, Cu, Zn, Fe, Al, U, Ra, Th, Ce, Sc, Yt, La.

Sur la chimie de l'eau de mer. Nouvelles recherches sur les gaz dissous; WATTENBERG H. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 71-85). — Description d'une méthode de détermination analytique des gaz (oxygène, gaz carbonique libre et combiné, azote, gaz rares) dans l'eau de mer. Nouvelles mesures de solubilité de l'argon et de l'azote dans celle-ci; on a trouvé:

	N_2	O_2	Ar	CO_2
Dans l'air.....	78 1	20.9	0,93	0,03
Dans l'eau de mer..	62,0	34,8	1,68	1,48

Discussion sur l'influence des conditions physiques aux grandes profondeurs marines sur le système acide carbonique-eau. Étude générale de la distribution en fonction de la profondeur des valeurs numériques de concentrations des gaz, de la tension de CO_2, du *p*H et de la température dans les principales mers du monde.

Déterminations d'âges géologiques par la méthode au strontium; HAHN O. (*Chem. Ztg*, 1943, **67**, 55-56). — Dans des minéraux contenant du rubidium, on dose chimiquement le rubidium et le strontium total, puis, au moyen du spectrographe de masse, l'isotope $^{87}Sr^*$ résultant de la désintégration de l'isotope radioactif du rubidium $^{87}Rb^*$. La constante de désintégration de $^{87}Rb^*$ étant évaluée à $1,1.10^{-11}$ an^{-1}, on calcule l'âge du minéral d'après le rapport $^{87}Sr^*/^{87}Rb^*$. La méthode a certains avantages sur celle qui repose sur le dosage du plomb de PM 206 ou de l'hélium dans les minéraux uranifères: elle est applicable à un plus grand nombre de minéraux; la grande longueur de la période de ^{87}Rb rend les conclusions plus assurées pour les âges géologiques très reculés; l'absence d'hélium évite les dégradations mécaniques qui peuvent être causes d'erreurs avec les minéraux uranifères.

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Ponts hydrogène et isomérie; BROWN H.-C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 882-883. — Reimer et ses collaborateurs (*Ibid.*, 1940, **62**, 2515; 1941, **63**, 236) avaient exprimé l'hypothèse d'un nouveau type d'isomérie, avec ou sans pont hydrogène, afin d'expliquer l'existence de certains isomères séparables. L'auteur pense cependant qu'avant de recourir à de telles explications on doit voir si les autres types d'isomérie connus, notamment l'isomérie lactonique, ne suffisent pas pour interpréter les faits observés.

La capacité de partage électronique de radicaux organiques. XII. L'effet des radicaux sur le degré d'association de molécules polaires; LANDEE F. A. et JOHNS I. B. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2891-2895). — Les poids moléculaires de plusieurs acides du type RCOOH (acétique, trichloroacétique, benzoïque, etc.) ont été déterminés à l'état de vapeur ou en solution éthérée, en fonction de la température. Les constantes d'association qu'on en déduit sont mises en relation avec l'aptitude de radicaux organiques à partager les électrons de valence (électron-sharing). — **XIII. L'influence des radicaux de la molécule du solvant** (2895-2900). — Le poids moléculaire de *p*-chlorophénol, dissous seul dans C_6H_6 ou en présence de C_6H_5CHO, a été déterminé par cryoscopie. La même méthode ou celle de la mesure de tension de vapeur a été appliquée à la détermination des poids moléculaires de C_6H_5COOH et de C_6H_5OH dissous dans diverses cétones. La discussion des résultats montre que l'effet de normalisation du solvant (suppression de l'association) est dû à l'association du solvant avec la substance dissoute et dépend de la tendance au partage électronique des radicaux attachés au groupe polaire. La constante diélectrique du solvant a peu d'influence sur l'association effectuée par une liaison hydrogénée.

Répartition de dimensions moléculaires dans les polymères tridimensionnels. I. Gélification; FLORY P. J. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3083-3091). — La formation de polymères à l'état de gels se produirait, selon l'auteur, avec des systèmes à réactifs polyfonctionnels capables de former des molécules, à trois dimensions, indéfiniment grandes. Ces systèmes sont caractérisés par l'existence d'un « point de gel » pour certaines conditions critiques de la réaction. L'auteur cherche donc à calculer par des méthodes statistiques les conditions de telles formations à l'aide d'un facteur α qui exprime la probabilité de ramification d'une chaîne latérale à une autre par un groupe fonctionnel. On montre que $\alpha > 1/(f-1)$, où f est le nombre des groupes fonctionnels d'un élément de chaîne, est la condition critique de formation de molécules gigantesques. α se calcule d'après le nombre des chaînes de ramification, le rapport des divers types de groupes réactifs et la réactivité de ceux-ci. On compare les points critiques ainsi calculés avec les « points de gel » expérimentaux pour divers systèmes polymères contenant l'acide tricarballylique ou le pentaérythritol comme chaîne de ramification. On trouve des écarts assez importants qu'on attribue à la formation de liaisons intramoléculaires que la théorie a négligée. — **II. Éléments de ramification trifonctionnels;** (3091-3096). — En partant des considérations développées dans le premier mémoire, l'auteur calcule par analyse statistique la répartition d'espèces moléculaires de complexité et de dimensions variables dans les polymères macromoléculaires à chaînes de ramification trifonctionnelles. On montre qu'à tout stade d'évolution de la polymérisation, la fraction des molécules à chaînes simples, non ramifiées, reste importante. La formation de gels se produit brusquement lorsque le facteur α (voir extrait précédent) dépasse 1/2; à partir de ce point la fraction des molécules restant à l'état de sol est donnée par $(1-\alpha)^2/\alpha^2$. On relève certaines analogies avec les réactions à chaîne en phase gazeuse. — **III. Éléments de ramification tétrafonctionnels** (3096-3100). — Calcul statistique analogue à celui de l'article précédent. Il relève l'importance, dans le cas présent, d'un « *indice de liaisons croisées* », γ. La gélification se produit lorsque $\gamma = 1$, si la longueur des chaînes est uniforme. Pour une répartition non uniforme, $\gamma = 1/2$ au point critique.

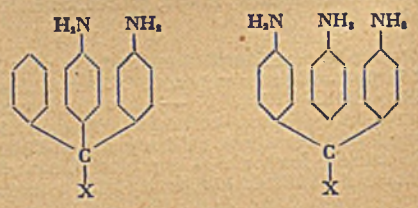
COMBINAISONS ORGANO-MÉTALLIQUES

L'effet d'halogénures métalliques sur la réaction de composés organo-lithium avec des halogénures alcoyliques et aryliques; KHARASCH M. S. et REYNOLDS W. B. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3239). — Le phényllithium qui ne réagit pratiquement pas dans les conditions normales avec les halogénures alcoyliques et aryliques donne rapidement avec C_6H_5Br, en présence de Br_2Co, un rendement élevé de biphényle; avec C_2H_5Br il se forme biphényle, éthane et éthylène. Butyl-lithium, en présence du même catalyseur, donne avec C_6H_5Br, biphényle, butane et butylène (normalement c'est le butylbenzène qui se forme).

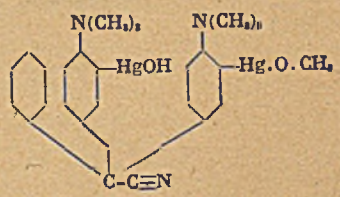
Réactions colorées pour quelques organobismuth et autres composés organométalliques; GILMAN H. et YABLUNKY H. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 839-844). — Les bihalogénures de triarylbismuth du type (R_3BiX_2) ou ($R_2R'BiX_2$) réagissent avec les composés arylmétalliques pour donner des composés de couleur pourpre utilisable comme test analytique. Les composés (R_3BiX) et ($RBiX_2$) ne donnent pas la réaction. Les composés alcoyl-métalliques avec les dihalogénures de triarylbismuth ne la donnent pas non plus. Certains facteurs stériques dans la molécule R_3BiX_2 ou du composé arylmétallique affaiblissent ou empêchent la réaction.

Acides sulfophénylarsoniques et certains de leurs dérivés. IV. Dérivés de l'acide *p*-sulfonamidophénylarsonique; ONETO J. F. et WAY E. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 762). — Par l'action de Cl_2 sur *bis-p*-chlorosulfonylphényldichloroarsines on obtient les tétrachloroarsines correspondantes qui sont hydrolysées en formant les acides *p*-chlorosulfonylphénylarsoniques. Méthode analogue pour la préparation des diiodoarsines (ac. arsoniques + IH). Composés préparés avec R = — AsO_3H_2, R' = benzènesulfonamide: p-*R-N-diméthyl-R'*, $C_8H_{12}O_6NSAs$, F. 166-168°; p-*R-N-phényl-R'*, $C_{12}H_{12}O_6NSAs$; p-*R-N*-(p-*carboxyphényl*)-(*R'*) $C_{13}H_{12}O_7NSAs$; p-*R-N*-(p-*sulfonamidophényl*)-*R'*, $C_{12}H_{13}O_7N_2S_2As$; avec R = — AsI_2: p-*R-N-diméthyl-R'*, $C_8H_{12}O_6NSAsI_2$, F. 132°,5-134°; p-*R-N-phényl-R'*, $C_{12}H_{12}O_6NSAsI_2$, F. 125°-126°; p-*R-N*-(p-*carboxyphényl*)-*R'*, $C_{13}H_{12}O_8NSAsI_2$, F. 234°-235°; p-*R-N*-(p-*sulfonamidophényl*)-*R'*, $C_{12}H_{13}O_8N_2S_2AsI_2$, F. 195°-197°. Avec R = — AS = O: p-*R-N-phényl-R'*, $C_{12}H_{10}O_6NSA_2$; p-*R-N-diméthyl-R'*, $C_8H_{10}O_6NSAs$. Avec R = — $As(OH)_2$: p-*R-N-diméthyl-R'*, $C_8H_{12}O_6NSAs$: p-*R-N*-(p-*carboxyphényl*)-*R'*, $C_{13}H_{12}O_8NSAs$; p-*R-N*-(p-*sulfonamidophényl*)-*R'*, $C_{12}H_{13}O_8N_2S_2As$.

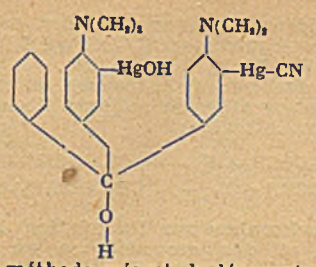
Dérivés mercuri-organiques de colorants basiques du triphénylméthane: dérivés dimercuriques du vert malachite; CHALKLEY L. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 981-987). — Les difficultés qu'on rencontre dans la mercuration de colorants dérivés du triphénylméthane pourraient être dues à ce que ces composés ne se comportent pas comme des anilines substituées mais comme des sels aromatiques quaternaires d'ammonium. On devrait alors s'attendre à une différence de comportement des sels de Hg vis-à-vis des colorants eux-mêmes et vis-à-vis des dérivés non colorés de ces derniers, dérivés des formules générales:



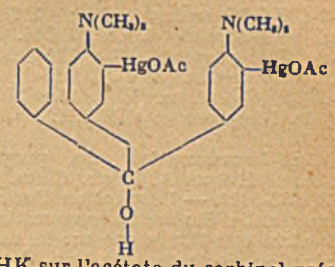
où X est un ion négatif. La nécessité d'opérer en milieu acide limite la possibilité de ces réactions aux cyanures, car tous les autres dérivés incolores se transforment dans ce milieu en formes colorées et ne réagiraient donc pas avec les sels de Hg. L'auteur a trouvé que, en effet, le 4.4'-*bis*-diméthylaminotriphénylacétonitrile réagit facilement avec l'acétate de Hg dans l'acétate d'éthyle pour donner *méthoxymercurihydroxymercuri*-bis-*diméthylaminotriphénylacétonitrile*, déc. à 200°.



Sous l'action des rayons ultraviolets ce composé se transforme, en partie, en *hydroxymercuricyanomercuri*-bis-*diméthylaminotriphénylcarbinol* coloré:



Cette méthode présente le désavantage que la source lumineuse décomposé par ses radiations visibles la molécule colorée avec hydrolyse graduelle de Hg organique. L'auteur a cependant constaté que la sensibilité des dérivés incolores de Hg vers les acides dépend de la nature du solvant utilisé. Dans les solvants non ionisants, tels que l'acétate d'éthyle, le carbinol du vert malachite est peu affecté par CH_3COOH et la réaction avec Hg s'y produit facilement. *Diacétoxymercuri-carbinol du vert malachite* (I). $C_{23}H_{24}O_7N_2Hg_2$, à partir de 4.4'-bis-*diméthylaminotriphénylcarbinol*, se décompose au-dessus de 115°. *Dihydroxymercuri-carbinol du vert malachite*, $C_{23}H_{22}O_5H_2Hg_2$, par l'action



de OHK sur l'acétate du carbinol précédent; déc. au-dessus de 200°.

COMPOSÉS ACYCLIQUES

La solubilité du méthane dans le cyclohexane; SCHOCH E. P., HOFFMANN A. E. et MAYFIELD F. D. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1351-1353). — Mesures de solubilités aux températures 100, 160 et 220° F et à diverses pressions allant jusqu'à la critique. Les volumes spécifiques et les compressibilités des liquides sont également donnés.

Relations P-V-T du propylène; VAUGHAN W. E. et GRAVES N. R. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1252-1256). — Mesures effectuées dans le domaine de pressions entre 2 et 80 atmosphères et entre 0 et 300° C. On trouve les constantes critiques suivantes: pression, 45,4 atm.; température, 91°,4 C.; volume moléculaire, 180 cm³; densité, 0,233; chaleur de vaporisation, à 0° C., 3.770 cal./mol.

Graphique : point d'ébullition-poids moléculaire pour les hydrocarbures élevés; DAVIS D. S. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1148). — Représentation graphique unique des relations empiriques:

$$T = 111{,}3\, n^{0{,}4395},\ M = \left(\frac{T}{35}\right)^{2{,}270} \text{ et } M = 13{,}91,$$

où T est la température absolue d'ébullition sous 1 mm de Hg, n le nombre d'atomes de C et M le poids moléculaire.

Équilibres de phase dans des systèmes d'hydrocarbures. Système méthane-décane; SAGE B. H., LAVENDER H. M. et LACEY W. N. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 743-747). — Mesures de volumes spécifiques de plusieurs mélanges en fonction de la pression et à diverses températures entre 70° et 250° F.

Équilibres de phases dans des systèmes d'hydrocarbures; SAGE B. H. et LACEY W. N. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 992-996). — Mesures des volumes spécifiques et des compressibilités de divers mélanges de propane-*n*-pentane, en fonction de la pression et de la composition, pour diverses températures. On a déterminé également les tensions de vapeur et les constantes critiques des composants.

Équilibres de phase dans des systèmes d'hydrocarbures; SAGE B. H., HICKS B. L. et LACEY W. N. (*Ind. Eng. chem.*, 1940, **32**, 1085-1094). — Détermination de la composition, des volumes spécifiques et des fugacités du système méthane-*n*-butane, en phases gazeuse et liquide, pour diverses températures.

Équilibres de phase en systèmes d'hydrocarbures. Système méthane-*n*-butane dans les régions gazeuse et liquide; SAGE B. H., BUNDERHOLZER R. A. et LACEY W. N. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1262-1277). — Mesures de volumes spécifiques dans un large domaine de pression et de température pour 24 mélanges. On en déduit des valeurs de $(dH/dP)_T$, des fugacités, des enthalpies et des grandeurs thermodynamiques partielles pour chacun des composants. Nombreux tableaux et diagrammes.

La préparation de 2.2 et 3.3-diméthylpentanes; SOROOS H. et WILLIS H. B. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **36**, 881). — Étant données les difficultés rencontrées par certains auteurs dans la préparation de 2.2- et 3.3-triméthylpentanes par condensation d'halogénures alcoyliques tertiaires avec des réactifs de Grignard (méthode d'Edgar, *ibid.*, 1929, **51**, 1483), les auteurs décrivent exactement la procédure à employer.

14-bromo-2.6.10-triméthylpentadécane; SMITH P. G. et SCHWEITZER C. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 882). — Réduction de 6.10.14-triméthyl-2-pentadécanone (v. *Ann.*, 1928, **464**, 69) avec Na en solution isopropylique. L'alcool 6.10.14-triméthyl-2-pentadécanol, ainsi obtenu et non caractérisé, est transformé par Br_3P en bromure, puis avec SO_4H_2 en 14-Br-2.6.10-triméthylpentadécane, $C_{18}H_{37}Br$, Eb: 138°-140° (1 mm.).

La polymérisation d'oléfines. La copolymérisation des alcools butylique et *t*-butylique par l'acide sulfurique; WHITMORE F. C., LANGHLIN K. C., MATUSZESKI J. F. et SURMATIS J. D. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 756-757). — La polymérisation simultanée de quantités équi-moléculaires des alcools butyliques, secondaire et tertiaire, catalysée par SO_4H_2 à 75 0/0, conduit à la formation de 25 0/0 de diisobutylène, 40 0/0 de 3.4.4-triméthyl-2-pentène et 35 0/0 de 2.3.4-triméthyl-2-pentène. Les produits de la réaction ont été identifiés par fractionnement dans une colonne à 16 plateaux et la formation d'ozonides.

L'hydratation de la liaison éthylénique. I. L'équilibre entre isobutène, alcool *t*-butylique et l'eau; SMART C. W., BURROWS H., OWEN K. et QUAYLE O. R. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 3000-3002). — La constante d'équilibre de l'hydratation de l'isobutène à 100° a été trouvée expérimentalement égale à 38.

Propriétés thermodynamiques de fluorochloro-méthanes et -éthane; BENNING A. F. et MAC HARNESS R. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **62**, 698-701). — Mesures de densité de vapeur entre 3,5 et 21 atmosphères et à diverses températures de $CHClF_2$, $CHCl_2F$, CCl_3F et CCl_2F-CCl_2F. On en déduit des relations P-V-T, exprimées sous forme d'équations d'état.

L'utilisation du chlorure de méthylallyle dans la synthèse de composés avec doubles liaisons conjuguées; HURD C. H. et ABERNETHY J. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 976-977). — Chlorhydrine du chlorure de méthylallyle ou *1.3-dichloro-2-méthyl-2-propanol* par la réaction:

$$CH_2 = CH_2 - CH_2Cl + OClH \rightarrow CH_2COH(CH_2Cl)_2$$

Eb: 74°-80° (23 mm); *1-chloro-3-bromo-2-méthyl-2-propanol*, C_4H_8ClBrO, Eb: 84°-85° (20 mm); *1-chloro-3-iodo-2-méthyl-2-propanol* C_4H_8ClIO, Eb: 101°-103° (18 mm), par addition de I_2 à un mélange du chlorure de méthylallyle, eau, éther et OHg. *1.3-dicyano-2-méthyl-2-propanol*, $C_6H_8N_2$, par action de CNK sur la chlorhydrine, se décompose et se polymérise au chauffage. Ce composé par alcoolyse se transforme en

$$CH_3C(CH_2COOC_2H_5)_2$$
$$|$$
$$OH$$

La distillation de cet hydroxy-ester en présence de I_2 provoque sa déshydratation et formation du *β-méthylgluconate d'éthyle. Acide α-benzal-β-méthylgluconique* :

$$C_6H_5CH{=}C{-}C{=}CHCOOH$$
$$|\qquad\quad |$$
$$HOOC\ CH_3$$

par condensation du dernier ester avec benzaldéhyde, se ramollit à 170°.

Chloruration d'oléfines avec l'hypochlorite de *t*-butyle dans des solvants réactifs; IRWIN C. F. et HENNION G. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 858-860). — L'hypochlorite de *t*-butyle peut être utilisé comme source de chlore dans la préparation de divers chloro-éthers et -esters, des alcools primaires, l'acide acétique ou le phénol servant comme solvants. L'addition de petites quantités de l'ac. *p*-toluènesulfonique améliore le rendement et la vitesse de réaction.

1-Cl-2-CH₃O-propane, Eb: 100°-101° (743 mm) de propylène et CH_3OH.

2-Cl-3-CH₃-3CH₃O-butane, Eb: 134°-135° (749 mm) de triméthyléthylène et CH_3OH.

2-Cl-3-CH₃O-pentane, Eb: 75°-77° (100 mm) de 2-pentène et CH_3OH.

1-Cl-2-CH₃O-cyclohexane, Eb: 73°-74° (20 mm) de cyclohexène et CH_3OH.

3-Cl-4-CH₃O-hexane, Eb: 94°-95° (98 mm) de 3-hexène et CH_3OH.

1-Cl-2-CH₃O-heptane, Eb: 123° (100 mm) de 1-heptène et CH_3OH.

2-Cl-3-C₂H₅O-pentane, Eb: 69°-70° (50 mm) de 2-pentène et C_2H_5OH.

1-Cl-2-C₂H₅O-heptane, Eb: 98° (28 mm) de 1-heptène et C_2H_5OH.

1-Cl-2-C₃H₇O-heptane, Eb: 104°-105° (20 mm) de 1-heptène et *n*-C_3H_7OH.

1-Cl-2-C₄H₉O-heptane, Eb: 128°-129° (30 mm) de 1-heptène et *n*-C_4H_9OH.

2.2'-di-Cl-diéthyléther, Eb: 176°-178° (752 mm) de l'éthylène et $HO(CH_2)_2Cl$.

1-Cl-2-CH₃COO-éthane, Eb: 141°-142° (738 mm) de C_2H_4 et CH_3COOH.

1-Cl-2-CH₃COO-propane, Eb: 147°-149° (745 mm) de propylène et CH_3COOH.

2-CH₃-2-CH₃COO-3-Cl-butane, Eb: 99°-101° (100 mm) de triméthylène et CH_3COOH.

2-Cl-3-CH₃COO-pentane, Eb: 73°-75° (20 mm), de 2-pentène et CH_3COOH.

3-Cl-4-CH₃COO-hexane, Eb: 124°-126° (100 mm) de 3-hexène et CH_3COOH.

1-Cl-2-CH_3COO-heptane, Eb: 119°-120° (20 mm) de 1-heptène et CH_3COOH.
1-Cl-2-C_4H_9O-propane, Eb: 110°-113° (22 mm) de propylène et C_4H_9OH.
1-Cl-2-C_4H_9O-heptane, Eb: 138°-140° (8 mm) de 1-heptène et C_4H_9OH.

Sur la bromuration du propane; GUYER A. et RUFER A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 533-541). — Description d'un appareil permettant d'étudier la bromuration du propane ainsi que l'influence sur la marche de la réaction de la température, des proportions du mélange propane-brome et de certains catalyseurs. La réaction présente une période d'induction et est inhibée en présence d'air. Une variation du rapport entre les volumes en réaction et la surface des parois provoque une variation dans la vitesse de réaction. Le produit principal de la réaction est le bromure d'isopropyle. Il se forme un peu de bromure de propyle-*n*, un peu de dibromopropanes et de tri- et tétrabromopropanes et un peu de bromures non saturés. Pour une même vitesse du courant gazeux, il se forme relativement plus de monobromure substitué primaire lorsque la température s'élève. La quantité de polybromures formés n'augmente que très lentement avec la température. Lorsque la concentration de Br, croît, la quantité de polybromures formés augmente considérablement. Les quantités relatives de polybromures et de dérivés non saturés sont plus faibles lorsque le temps de réaction diminue. L'étude de l'action des catalyseurs suivants: Fe, Cu, Tl, Zn montre que ceux-ci favorisent la formation de plus grosses quantités de polybromures.

(Allemand.)

Tensions de vapeur de 6 nitro-paraffines aliphatiques; HODGE E. B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 748). — Mesures concernant nitro-méthane, nitro-éthane, 1 et 2 nitro-propane et 1 et 2 nitro-butane. Les résultats peuvent s'exprimer par des équations du type: $\log P = A/T + B \log T + C$, A, B et C étant des constantes dépendant de la nature du nitro-composé.

Les nitroparaffines; nouvelles matières premières pour synthèse; GABRIEL C. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 887-892). — La fabrication des quatre permiers termes de la série nitroparaffinique a reçu un nouvel essor industriel. En indiquant leurs propriétés physiques et chimiques, on montre les nombreuses possibilités de synthèses organiques que présentent ces corps.

La sulfonation de l'isobutène. I. L'acide 2-méthylpropène-1.3-disulfonique et composés apparentés; SUTER C. M. et DALKEMUS J. D. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 978-981). — Par l'action du sulfotrioxyde de dioxane sur l'isobutylène on obtient le *méthyl-2-propène-disulfonate-1.3 de dioxane* $C_4H_7(SO_3H)_2.C_4H_8O_2$. Ce sel donne avec $SOCl_2$ *l'anhydride sulfonique* $C_4H_6(SO)_2O$, F. 167°-170°. On a préparé les disulfonates de Ba, Na, NH_4 et d'aniline. Par chauffage de l'anhydride ou l'un des sels avec Cl_5P à 100° il se forme le *chlorure de disulfonyle* $C_4H_6(SO_2Cl)_2$, F. 79°,2-79°,8; on en a préparé l'amide et l'anilide. La structure de ce chlorure est démontrée par sa synthèse à partir du chlorure de méthallyle. Par pyrolyse à 180°-210° il fournit *1.3-dichloro-2-méthylpropène*, SO_2 et ClH.

L'alcool absolu; OTHMER D. F. et WENTWORTH T. D. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1588-1593). — L'élimination de H_2O se fait, dans la méthode réalisée déjà industriellement par les auteurs, à l'aide de l'éther. Celui-ci ne forme pas de mélange à p. d'ébullition constant avec C_2H_5OH, mais forme, à 34°,15 C. un mélange azéotrope avec H_2O, dont la composition, sous la pression d'une atmosphère, est de 98,75 0/0 $C_2H_5OC_2H_5$ et 1,25 0/0 H_2O. On évite ainsi l'utilisation d'appareillages couteux nécessaires dans les méthodes habituelles, où on a recours à des mélanges ternaires à p. d'ébullition constant.

Action de solubilisants dans l'extraction de mercaptans; YABROFF D. L. et WHITE E. R. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 950-953). — Le partage de mercaptans entre une solution aqueuse alcaline et une essence est déplacé en faveur de la première phase par addition de certains solvants ou sels organiques: méthanol, glycérine, isobutyrate de Na, etc. (« solubilisants »). On montre que l'action e solvants est due à l'augmentation de la solubilité des mercaptans non neutralisés dans la solution alcaline. Quant à l'effet de sels, il s'agit d'un rélargage des mercaptans non neutralisés pour de faibles concentrations du solubilisant, tandis que l'effet inverse est observé avec des concentrations élevées.

L'absorption d'oxygène par des mercaptans en solution alcaline; XAN J., WILSON E. A., ROBERTS L. D. et HORTON (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 1139-1141). — Les mercaptans de *n*-propyle, *n*-butyle, *n*-amyle et benzyle et le thiophénol absorbent O_2 en solution de OHNa. La quantité absorbée croît avec la concentration de l'alcali, en dépassant largement la quantité théorique nécessaire pour la transformation des mercaptans en bisulfures.

Distillation de solutions de formaldéhyde; WALKER J. F. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1016-1018). — La distillation de solutions aqueuses de CH_2O, sous faible pression et à basse température, conduit à la concentration de l'aldéhyde dans le liquide, tandis que si la distillation est effectuée sous pression et température élevé s, c'est la vapeur qui s'en enrichit. Ceci est interprété par la formation d'hydrates de CH_2O non volatils et stables à basse température. La pression partielle de CH_2O au-dessus de ses solutions aqueuses est donc en réalité la tension de décomposition de ces hydrates.

La photolyse d'aldéhydes aliphatiques. IX. Glyoxal et acétaldéhyde; BLACET F. E. et MOULTON R. W. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 868-870). — La photolyse de glyoxal pur ou mélangé avec CH_3CHO ou CO_2, par λ 3660 Å, donne en phase vapeur un mélange de CO et H_2. Le rapport CO/H_2 décroît avec l'augmentation de la pression partielle de l'aldéhyde ou de CO_2. La variation de la longueur d'onde n'a pas d'influence qualitative sur la nature de la réaction. Ces expériences montrent que l'aldéhyde agit seulement comme gaz inerte en entravant davantage la éaction: $CHOCHO^* + CHOCHO \rightarrow CO + C_2H_2O_2$ que la réaction: $CHOCHO^* \rightarrow 2CO + H_2$.

L'acétone; WALKER T. P. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1180). — Ce solvant trouve des utilisations toujours plus étendues dans la préparation d'explosifs, de la soie artificielle, de matières plastiques et de résines artificielles. On le prépare soit par fermentation, soit par synthèse à partir de sous-produits de pétrole.

L'action du fluor élémentaire sur des composés organiques. X. La fluoruration de l'acétone en phase vapeur; FUKUHARA N. et BIGELOW L. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 788-791). — Un appareil de fluoruration directe déjà décrit (*Ibid.*, 1940, **62**, 3302) a été adapté pour des liquides organiques volatils. Avec l'acétone, on a mis en évidence la formation des composés principaux suivants: CF_3COCF_3, CH_3FCOCH_3, CF_3COF, $(COF)_2$, COF_2 et CF_4.

Le mécanisme de la réaction est expliqué par l'intervention de radicaux libres et de réactions à chaîne:

$$CH_3COCH_3 + F \rightarrow CH_3COCH_2^{\bullet} + FH$$
$$CH_3COCH_2^{\bullet} + F_2 \rightarrow CH_3COCH_2F + F^{\bullet} \text{ etc.}$$

Recherches sur l'oxydation des cétones et des aromatiques en phase gazeuse; FAHLBUSCH K. G. (*Œl. u. Kohle*, 1942, **38**, 887-901). — Après une revue de la littérature, l'auteur décrit l'appareillage choisi pour les essais, puis les essais d'oxydation de la méthyléthylcétone (influences de *t*, de *p* totale du mélange, de la nature des parois) et de la diéthylcétone.

Préparation et propriétés de l'acide acétique lourd; LINSCHITZ H., HOBBS M. E. et GROSS P. M. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3234). — Préparation de CH_3COOD par hydrolyse du chlorure d'acétyle avec D_2O. Mesures du p. de fusion et de l'indice de réfraction.

Acide diméthylnéopentylacétique (2.2.4.4-tétraméthylpentanoïque), son ester méthylique, amide et acétanilide; WHITMORE F. C., WHEELER W. R. et SURMATIS J. D. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3237). — Préparation par décomposition du réactif de Grignard du *chlorure de diisobutylène*, F. 44°-45°. *Ester méthylique*, en traitant l'acide avec un excès de CH_3OH anhydre, F. 71°; *acétanilide* par traitement du chlorure avec une solution benzénique d'aniline, F. 78°.

Savons de sodium anhydres. Chaleurs de transition et classification des phases; VOLD R. D. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 2915-2924). — Il a été déjà signalé (*Ibid.*, p. 168) que les sels sodiques des acides gras à longue chaîne ne passent pas directement de l'état cristallin à l'état liquide, mais traversent successivement une série de phases intermédiaires, bien définies. Ce résultat est maintenant confirmé par la mesure calorimétrique des chaleurs et des températures de ces transformations. Les effets thermiques sont analogues pour les myristate, palmitate et stéarate, ce qui indiquerait une analogie des structures, tandis qu'ils sont différents pour le laurate et l'oléate. D'après l'importance des effets thermiques accompagnant les transformations on suppose que celles qui s'effectuent à basse température sont imputables à des variations structurales des chaînes hydrocarbonées et que les transformations qui sont plus proches du point de fusion affectent la structure des extrémités polaires des molécules.

La formation de l'acide adipique par dégradation oxydante de l'acide diaminocarboxylique dérivé de la biotine; HOFMANN K., MELVILLE D. B. et DU VIGNEAUD V. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3237-3238). — L'acide diaminocarboxylique ($C_9H_{16}O_3N_2S$) provenant de la biotine ($C_{10}H_{16}O_3N_2S$) donne par oxydation avec NO_3H ou MnO_4K alcalin l'acide adipique $C_6H_{10}O_4$.

L'utilisation de sels de Bunte en synthèse. II. La préparation de dérivés d'acides mercapto-aliphatiques; STONER G. G. et DOUGHERTY G. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 987-988). — Les sels de Bunte $RSSO_3Na$ se formant par l'action de $S_2O_3Na_2$ sur les halogénures alcoyliques. Les auteurs ont préparé plusieurs biacides du type thioacétal par l'intermédiaire de ces sels. *Ac. dithiodiacétique*, par l'action de I_2 et H_2O sur le produit de la réaction de $S_2O_3Na_2$ et

CO_2CH_2ClH : 2 $NaOSO_2SCH_2CO_2Na + I_2 +$ 2 $H_2O \rightarrow (SCH_2CO_2H)_2 + 2SO_4HNa + 2INa$ Acides α.α'- et β.β'-*dithiodipropioniques* et acide γ.γ'-*dithiodibutyrique*, d'une manière analogue. *Ac. méthylènedithio-diacétique* $C_5H_8O_4S_2$, F. 126° 127°; *ac. benzaldithio -di - thioacétique*, $C_{11}H_{12}O_4S_2$, F. 124°; *ac. 2-nitro-benzaldithio-diacétique* $C_{11}H_{11}NO_6S_2$, F. 124°; *ac. isopropylidènedithiodiacétique*, $C_7H_{12}O_4S_2$, F. 129°; *ac.* α.α'-*méthylènedithiodipropionique*, $C_7H_{12}O_4S_2$, F. 149°-152°; *ac.* α.α'-*benzaldithio-dipropionique*, $C_{13}H_{16}O_4S_2$, F. 149°-150°; *ac.* α.α'-*isopropylènedithio-dipropionique*, $C_9H_{16}O_4S_2$, F. 174°; ac. α.α'-*méthyléthylméthylène-dithiodipropionique*, $C_{10}H_{18}O_4S_2$, F. 126°-127°; *ac.* β.β'-*méthylènedithio-dipropionique* $C_7H_{12}O_4S_2$, F. 142°; *ac.* β.β'-*benzaldithiodipropionique*, $C_{13}H_{16}O_4S_2$, F. 90°; *ac.* α.α'-*isoprop lènedithiodipropionique*, $C_9H_{16}O_4S_2$, F. 170°.

La structure cristalline de l'acide adipique; MAC GILLAVRY C. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 605-617). — La structure cristalline de l'acide adipique a été complètement déterminée. Les dimensions de la cellule sont les suivantes : a = 10,07, b = 5,16 et c = 10,00 Å, β = 137°,5; groupement spatial C_{2h}^5-$P2_1/a$. Les molécules approximativement plates ont un centre de symétrie et sont étirées le long de l'axe c. Les positions atomiques dérivent de deux projections de la densité électronique. Les distances interatomiques sont discutées. (Anglais.)

Hydrogénation de graisses; WURSTER O. H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **63**, 1193-1199). — Description détaillée des diverses phases et étapes intervenant dans l'hydrogénation : préparation de H_2, du catalyseur (réduction humide ou à sec), des huiles et des graisses, fonctionnement des convertisseurs destinés à assurer de bonnes conditions de pression et de température, chauffage, circulation et refroidissement de l'huile, régulation de H_2, tests pour contrôler le durcissement, etc.

Esters lactiques. Préparation et propriétés; SMITH L. T. et CLABORN H. V. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 692-694). — On décrit des méthodes de préparation d'esters lactiques, solubles ou insolubles dans l'eau, à point d'ébullition élevé ou bas. On obtient un rendement élevé avec les alcools à moins de 4 atomes de C, si l'on utilise un grand excès d'alcool qu'on élimine ensuite rapidement à basse température. On donne les points d'ébullition, les densités, les indices de réfraction et les indices de saponification d'une trentaine de ces esters.

Ethylènediamine. IV. Dérivés monoalcoyliques; ASPINALL R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 852-854). — L'auteur a établi un nouveau procédé de synthèse de composés du type $RNHCH_2CH_2NH_2$ à l'état de pureté et avec un rendement satisfaisant :

$$NH_2CH_2CH_2NH_2 \xrightarrow{CH_3COOC_2H_5}$$

$$NH_2CH_2CH_2NHCOCH_3 \xrightarrow[OHNa]{C_6H_5SO_2Cl}$$

$$C_6H_5SO_2NHCH_2NHCOCH_3 \xrightarrow[OHNa]{RX}$$

$$C_6H_5SO_2N(R)CH_2CH_2NHCOCH_3 \xrightarrow{ClH}$$

$$RNHCH_2CH_2NH_2$$

La pureté des produits obtenus est vérifiée par l'étroitesse du domaine de leurs p. d'ébullition et par la possibilité de les transformer en dérivés solides (dipicrates, dibenzamides et disulfonamides). Préparation de monométhyléthylènediamine, monoéthyléthylènediamine et monobenzyléthylènediamine.

Synthèse de la S-(β-amino-β-carboxyéthyl)-homocystéine; BROWN G. B. et DU VIGNEAUD V. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 611-615). — Cette substance, F. 270° (déc.), qui est en même temps un dérivé de la cystéine et de l'homocystéine a été synthétisée par réaction de l'acide α-amino-β-chloropropionique avec l'homocystéine en milieu fortement alcalin.

$$HOOC.\underset{|}{\overset{NH_2}{CH}}.CH_2.CH_2.S\ CH_2\ \overset{NH_2}{\underset{|}{CH}}\ COOH$$

Glycyl-l-méthionine; HESS W. C. et SULLIVAN M. X. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 881-882). — *Chloracétyl-l-méthionine*, F. 105°-107°, a été préparée par l'action du chlorure de chloroacétyle sur *l*-méthionine en solution sodique. La transformation en *glycyl-l-méthionine* $C_7H_{14}N_2O_3S$ se fait par chauffage avec $OHNH_4$, élimination de $ClNH_4$ par un sel d'Ag, élimination d'Ag par SH_2, F. 140°-145°.

Condensations aldoliques avec des bases aliphatiques de Schiff; EMERSON W. S., HESS S. M. et UHLE F. C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 872). — En chauffant la *n*-butylamine avec la *n*-butyraldéhyde on obtient la base de Schiff, *n-butylidène-n-butylamine*, $C_3H_7CH = NC_4H_9$, Eb : 140°-150°. Celle-ci, chauffée à l'ébullition pendant 3 heures se transforme en *2-éthyl-2-hexenal-butylamine* $C_3H_7\underset{\|}{C}CH = NC_4H_9$ Eb : 217°-220°.
CHC_3H_7

Cette formation est interprétée à l'aide d'une condensation aldolique intermédiaire

$$\begin{array}{c} C_3H_7CHCH{=}NC_4H_9 \\ | \\ C_4H_9NHCHC_3H_7 \end{array}$$

qui perd ensuite de la butylamine.

Action d'halogènes sur les uréides α.β-non saturés; CAVALLITO C. J. et SMITH C. S. (*J. Amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 995-998). — Les uréides non saturés du type R–CH = CH–CONH–$CONH_2$ ne réagissent pas avec les halogènes pour donner des composés d'addition. L'acide maléurique donne avec l'eau de brome, à 0-10° C. *l'ac.* β-*bromomaléurique*, F. 147°, qui par hydrolyse fournit l'*ac.* β-*hydroxymaléurique*. Par l'action de l'eau de brome sur l'un de ces 3 acides à 30°-35° on obtient *tribromopyruvyl-urée*, F. 260°. L'acide maléique, la *trans*-crotonyl-urée et la *trans*-cinnamyl-urée donnent avec le même réactif des produits d'addition qui sont respectivement l'*acide dibromosuccinique*, α.β-*dibromobutyryl-urée*, F. 150° et α.β-*dibromophényl-propionyl-urée*, F. 180°. L'acide succinurique ne réagit pas avec l'eau de brome entre 0° et 30° C. La tribromopyruvyl-urée, réagit avec l'eau de Cl pour former *N-chloro-tribromopyruvyl-urée*, F. 210°, action antiseptique. L'acide maléurique ne réagit pas avec I_2; avec le bromure d'iode, à 30°, il se forme *triiodopyruvyl-urée*. Par hydrolyse alcaline de tribromopyruvyl-urée on obtient $CHBr_3$, ce qui fait supposer la possibilité de propriétés hypnotiques de l'uréide, supposition confirmée par des essais sur des rats.

COMPOSÉS AROMATIQUES

Influence de la pression sur l'enthalpie du benzène; GILLILAND E. R. et LUKAS R. V. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 957-962). — On décrit un appareil qui permet de mesurer directement $(\partial H/\partial P)_T$, pour des hydrocarbures, dans le domaine de la pression et de la température critiques : la substance à étudier est dilatée irréversiblement depuis une pression P jusqu'à la pression atmosphérique dans un système auquel on fournit de l'énergie électrique en quantité juste nécessaire pour que le corps quitte le système à la même température à laquelle il y est entré. L'appareil est utilisé pour mesurer ΔH/T en fonction de P_R (pression réduite) du benzène jusqu'à P = 190 atmosphères. Les résultats sont comparés avec ceux qui ont été calculés à partir de diagrammes P-V-T.

Études photochimiques. XXXIV. La décomposition photochimique du benzène; WILSON J. E. et NOYES W. A. Jr. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3025-3028). — C_6H_6 exposé à un rayonnement de λ inférieur à 2.000 Å se décompose avec formation de H_2, C_2H_2 et d'un corps solide qui pourrait être soit un polymère de C_2H_2 soit cuprène. Biphényle, s'il se forme, n'est présent qu'en très faible quantité. Le rendement quantique de toutes les réactions est extrêmement faible. En vue de l'interprétation du mécanisme de la photolyse, les auteurs ont essayé d'étudier l'échange entre C_6H_6 et D_2, mais cet échange n'a pas pu être observé. En conclusion, ce mécanisme reste incertain.

Sous-produits de la carbonisation de la houille; WEISS J. M. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1161-1162). — Quelques données statistiques sur les ressources d'extraction et la fabrication de C_6H_6, C_6H_5OH et $C_6H_4CH_3$.

Oxydation d'hydrocarbures aromatiques; DOWNS C. R. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1294-1298). — Exposé historique et économique sur la préparation de l'anhydride phtalique par oxydation catalytique de la naphtaline en phase vapeur et sur la préparation de l'acide benzoïque et de l'anthraquinone à partir de l'anhydride.

L'acide fluorhydrique comme agent de condensation. XIV. Études d'alcoylation; SIMONS J. H. et BASSLER G. C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 880-881). — Les expériences sur l'alcoylation de composés aromatiques avec FH ou ses dérivés comme agents de condensation montrent que la présence de FH est nécessaire et que les fluorures aliphatiques seuls ne réagissent pas. Les oléfines réagissent, aussi facilement que les fluorures, avec les composés aromatiques en présence de FH. L'action des hydracides décroît avec l'augmentation de leur poids moléculaire.

Vitesse de nitration du benzène; LEWIS W. K. et SUEN T. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1095-1101). — La nitration de C_6H_6 avec $NO_3H + SO_4H_2$ n'est pas limitée à l'interface des 2 phases liquides, mais s'effectue à l'intérieur de ces dernières. En maintenant par émulsification chaque phase saturée de l'autre, la vitesse de la réaction est constante dans chacune d'elles, celle de la phase acide étant plusieurs fois supérieure à la vitesse dans la phase organique. La vitesse de réaction est extrêmement sensible à la composition de la phase acide et peu sensible à la composition de la phase organique, tout au moins tant que la nitration n'a pas dépassé les 80 ou 90 0/0. On ne

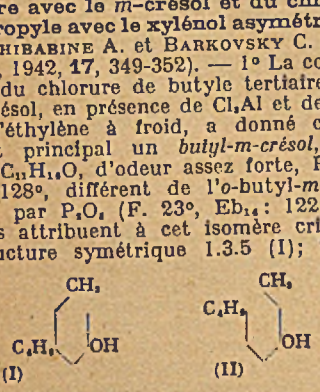
trouve pas de relations directes entre la vitesse de réaction et la pression partielle de NO_3H ou de H_2O, mais celle-là est fonction du rapport de celles-ci. La vitesse de nitration double pour une augmentation de température de 10°.

Le p-dichlorobenzène comme fumigant; Darkis F. R., Vermillon E. H. et Gross P. M. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 946-949). — La substance est utilisée dans les plantations du tabac. Les auteurs ont mesuré les tensions de vapeur, entre 0° et 50°, et étudié l'influence des dimensions cristallines sur la vitesse de vaporisation. Diverses méthodes de dosage dans l'atmosphère ont été essayées: combustion, point de rosée, condensation.

Acides arylstéariques sulfonés; Stirton A. J., Peterson R. F. et Groggins P. H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1136-1137). — La sulfonation des acides arylstéariques dérivés de l'acide oléique se produit dans le noyau aromatique. Les sels de Na ont des propriétés mouillantes et résistent à la précipitation par des sels de Ca. Le maximum de ces propriétés a lieu à *p*H compris entre 4 et 6, le minimum en solution sodique à 1 0/0.

Sulfonamide. II. Dérivés diphényliques; Novelli A. et Somaglino J. C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 854-855). — Préparation de p-(p-*aminophényl*)-*benzènesulfonamide*, $C_{12}H_{12}N_2O_2S$, F. 262°-263° (déc.) à partir de *p*-(*p*-aminophényl)-benzènesulfonamide, sous l'action de Sn + ClH; p-(p-*nitrophényl*)-*benzènesulfon-N*-*phénylamide*, $C_{18}H_{14}N_2O_4S$, F. 182°-183°, à partir du chlorhydrate de *p*-(*p*-nitrophényl)-benzènesulfonyle et aniline; p-(p-*aminophényl*)-*benzènesulfon-N-phénylamide*, $C_{18}H_{16}N_2O_2S$, F. 182°, par réduction avec Sn + ClH de *p*-(*p*-nitrophényl)-benzènesulfon-N-phénylamide.

Condensation du chlorure de butyle tertiaire avec le *m*-crésol et du chlorure d'isopropyle avec le xylénol asymétrique; Tchitchibabine A. et Barkovsky C. (*Ann. Chimie*, 1942, **17**, 349-352). — 1° La condensation du chlorure de butyle tertiaire avec le *m*-crésol, en présence de Cl_3Al et de chlorure d'éthylène à froid, a donné comme produit principal un *butyl-m-crésol*, cristallin, $C_{11}H_{16}O$, d'odeur assez forte, F. 50°, Eb_{11}: 128°, différent de l'*o*-butyl-*m*-crésol obtenu par P_2O_5 (F. 23°, Eb_{14}: 122°); les auteurs attribuent à cet isomère cristallin la structure symétrique 1.3.5 (I); 2° La



condensation du chlorure d'isopropyle avec le xylénol asymétrique dans les mêmes conditions a donné: *a*) du *monoisopropylxylénol* $C_{11}H_{16}O$, grands cristaux prismatiques, à odeur de maroquin très forte, F. 46°-47°, ayant probablement la structure (II); *b*) du *diisopropylxylénol* $C_{14}H_{22}O$, cristaux blancs, F. 99°.

Le thymol et les isopropyl-*m*-crésols qui s'obtiennent du *m*-crésol par des réactions de condensation; Tchitchibabine A. E. (*Ann. Chimie*, 1942, **17**, 316-334). — Exposé et discussion préalables des données de la littérature et des brevets relatifs aux réactions de condensation et aux structures des quatre isomères possibles des isopropyl-*m*-crésols. Les recherches propres de l'auteur ont porté sur les produits de condensation du *m*-crésol avec: 1° l'alcool isopropylique et l'acide phosphorique; 2° l'alcool isopropylique et SO_4H_2; 3° le chlorure d'isopropyle et Cl_3Al. Les conditions des expériences et les résultats des fractionnements sont réunis sous forme de tableaux. On a réussi à isoler à l'état pur le thymol ordinaire, isomère-1.3.6 (F. 50°, Eb_{760}: 231°,8), le *p*-thymol, isomère-1.3.4 (F. 114°, Eb_{760}: 245°-246°), le *m*-thymol, isomère-1.3.5 (F. 51°, Eb_{760}: 241°) et pour la première fois le *thymol vicinal*, isomère-1.2.3 (F. 69°, Eb_{760}: 228°,5). Les conclusions générales de l'étude sont les suivantes: 1° Les quatre isomères possibles des isopropyl *m*-crésols peuvent tous se former dans les réactions de condensation du *m*-crésol avec l'alcool isopropylique ou le chlorure d'isopropyle; 2° L'empêchement stérique ne joue pas un grand rôle dans la formation relative de deux *o*-crésols; 3° L'isomère méta est le plus stable de tous les isomères et on ne peut douter qu'il ne soit le produit primitif de condensation et le produit d'isomérisation des trois autres; 4° La quantité relative des différents isomères varie pratiquement avec le catalyseur, sa qualité (en particulier pour Cl_3Al) et les conditions de la condensation. La partie expérimentale a été faite en collaboration avec C. Barkowsky. On n'a pu obtenir le nitrosodérivé du *m*-thymol, probablement pour cause d'empêchement stérique, mais on a préparé celui du thymol vicinal, cristaux prismatiques brunâtres, F. 178°.

Quelques nitrophénols alcoyliques; Hartung W. H. et Koehler (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 872-873). — Préparation de *s-hexylnitrophénol*, $C_{12}H_{17}O_3N$, distil. 165°-185°, par l'action de NO_3H dilué sur *s*-hexylphénol; *t*-octylnitrophénol, $C_{14}H_{21}O_3N$, dist. 157°-168°, de *t*-octylphénol. Contrairement à l'attente, ces composés ne sont pas doués d'une activité fungicide marquée.

Composants du Latex de l'Anacardium occidentale Linn; Backer H. J. et Haack N. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 661-677). — Le latex de l'Anacardium occidentale renferme un acide, l'acide anacardique et un phénol, le cardol. L'hydrogénation de l'acide anacardique donne l'*acide tétrahydroanacardique* F. 91°-91°,5 (*dérivé diméthylé* F. 37°-37°,5 et *monométhylé* F. 82°-82°,5). L'acide anacardique chauffé sous pression réduite perd CO_2 en donnant l'*anacardol* Eb_4 = 220°-223° qui, hydrogéné, fournit le *tétrahydronacardol* F. 51°,5-52°,5. Pour élucider la structure de ce composé, les auteurs l'ont comparé aux 3 isomères de l'hydroxy-*n*-pentadécylbenzène (*dérivés ortho* F. 54°,5-55°, *méta* F. 29°-30°, *para* F. 35°-36°) qu'ils ont synthétisés suivant le schéma suivant:

$$CH_3OC_6H_4CHO + BrMgC_{14}H_{29} \rightarrow$$
$$CH_3OC_6H_4CH(OH)C_{14}H_{29} \rightarrow$$
$$CH_3OC_6H_4CH{=}CH.C_{13}H_{27} \rightarrow$$
$$CH_3OC_6H_4C_{15}H_{31} \rightarrow HOC_6H_4C_{15}H_{31}$$

Le tétrahydro anacardol est identique au *m*-hydroxy-pentadécylbenzène. L'oxydation du dérivé diméthylé de l'acide anacardique donne de l'acide méthoxy-3-phtalique. Par conséquent, l'acide anacardique est l'acide hydroxy-2-pentadécanediényl-6-benzoïque. Le cardol est une huile jaune pâle qui, hydrogénée, donne l'*hydrocardol* $C_{15}H_{31}C_6H_3(OH)_2$ F. 95°,5-96° (*diacétate* F. 55°-55°,5); *diméthylcardol* Eb_3: 215°-220°; *diméthylhydrocardol* F. 48°,5-49°. L'oxydation de l'hydrocardol donne de l'acide palmitique et celle du diméthylcardol de l'acide diméthoxy-3.5-benzoïque. Le cardol est donc le dihydroxy-3.5-pentadécanediénylbenzène.

(Français.)

La structure de l'acide pélandjauïque; Backer H. J. et Haack N. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 678-688). — Le latex de *Pentaspadon Motleyi Hook f.*, renferme de l'acide pélandjauïque F. 23°-26° qui, par décarboxylation, donne du *pélandjauphénol* $C_{17}H_{31}C_6H_4OH$ $Eb_{6,5}$: 210°-215°. L'hydrogénation de ce composé donne le *tétrahydropélandjauphénol* F. 59°,5-60°. Les auteurs ont synthétisé l'*o-hydroxyheptadécylbenzène* F. 58°-59° de la façon suivante: par l'action de l'aldéhyde *o*-méthoxybenzoïque sur le bromure de cétylemagnésium, on obtient l'*o-méthoxyphényl-n-hexadécylcarbinol* F. 55°-56° qui, chauffé avec SO_4KH, donne l'*o-méthoxy-n-heptadécèn-(1)-yl-benzène* F. 33°-34°. En hydrogénant ce composé, on obtient l'*o-méthoxy-n-heptadécylbenzène* F. 38°,5 qui, chauffé avec HI et P, donne l'*o*-hydroxy-*n*-heptadécylbenzène. Ce composé n'est pas identique au tétrahydropélandjauphénol. Les auteurs ont alors synthétisé le *m-hydroxy-n-heptadécylbenzène* F. 59°-59°,5 en partant de l'aldéhyde-*m*-méthoxybenzoïque. Ils ont obtenu successivement le *m-méthoxyphényl-n-hexadécylcarbinol* F. 51°-51°,5, le *m-méthoxy-n-heptadécèn-(1)-ylbenzène* F. 22°-23°,5, le *m-méthoxy-n-heptadécylbenzène* F. 37°,5-38° et le *m*-hydroxy-*n*-heptadécylbenzène qui est identique au tétrahydropélandjauphénol. Le pélandjauphénol est donc le *m*-hydroxy-*n*-heptadécanediènylbenzène. En oxydant le dérivé diméthylé de l'acide pélandjauïque, les auteurs ont établi la structure de cet acide qui est l'acide hydroxy-2-heptadécanediényl-6-benzoïque.

(Français.)

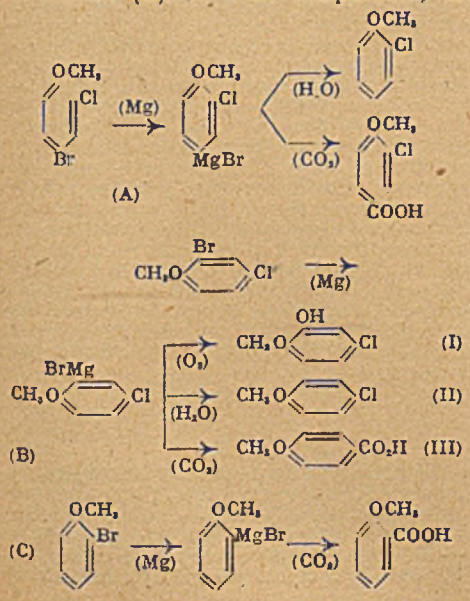
Aptitudes migratrices des radicaux acétyléniques dans les réactions transpositrices. Étude du radical phénéthynyle dans la déshalogénation magnésienne des chlorhydrines $C_6H_5C \equiv C(R)COH.CH_2Cl$; Tiffeneau M. et Deux Y. (*C. R.*, 1942, **214**, 892-894). — La déshalogénation magnésienne des chlorhydrines $C_6H_5C \equiv C(R)COH.CH_2Cl$ a été étudiée dans les trois cas où R = C_6H_5, C_2H_5 et CH_3: elle a conduit dans les trois cas aux cétones transposées $R\text{-}CO\text{-}CH_2.C{\equiv}C.C_6H_5$ par migration du radical phénéthynyle qui l'emporte donc sur les trois radicaux qui lui ont été opposés, même, ce qui était imprévisible, sur le radical phényle. Le phénéthynyle $C_6H_5C \equiv C$- se comporte donc comme un radical aromatique, alors que l'heptynyle $C_5H_{11}C \equiv C$- se comporte comme un radical aliphatique (*Ibid.*, 1941, **213**, 753), ce qui montre que ces radicaux conservent le caractère du groupement fixé sur la fonction acétylénique, qui n'a d'autre influence que de renforcer un peu leurs aptitudes migratrices. 1° Déshalogénation magnésienne du *chlorol-1 méthyl-2 butyne-3 ol-2* (préparé par action de $C_6H_5C \equiv C\text{-}MgBr$ sur la chloracétone par chauffage à sec à 110° → *phényl-1 pentyne-1 one-4* $C_6H_5C = C\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}CH_3$, liquide, Eb_{11}: 134°, n = 1,506; donnant par hydrogénation en présence de Ni Raney la *phényl-1 pentanone-4*, Eb_{11}: 144°, n^{19} = 1,510, semicarbazone F. 185°, identique à celle qu'on obtient par oxydation chromique du phényl-1 pentanol-4 (Eb_{14}: 140°-141°, n^{19} = 1,518). 2° Déshalogénation magnésienne du *chloro-1 éthyl-2 butyne-3 ol-2* (préparé par action du même magnésien sur la cétone $CH_3Cl\text{-}CO\text{-}C_2H_5$) → cétone acétylénique $C_{12}H_{12}O$ ou $C_6H_5C \equiv C\text{-}CH_2.CO.C_2H_5$ Eb_{11}: 145°-146°, n = 1,512, dont l'hydrogénation catalytique donne la phényl-1 hexanone-4, Eb_{11}: 132°-134°, n = 1,515, semicarbazone F. 153°-154°, identique à celle qu'on obtient par oxydation chromique du phényl-1 hexanol-4 (Eb_{14}: 145°-146°). 3° Déshalogénation magnésienne du *chloro-1 diphényl-2.4 butyne-3 ol-2* (préparée par action du même magnésien sur la chlora-

cétophénone)—→cétone acétylénique $C_{14}H_{12}O$, Eb_{14} : 195°-196°, n_D^{18} = 1,565, transformée par hydrogénation catalytique en *diphényl-1.4 butanone-4*, Eb_{12} : 200°, n_D = 1,555, semicarbazone F. 170°, identique à celle qu'on obtient par oxydation acétochromique du diphényl-1.4 butanol (Eb_{12} : 199°-200°, n_D^{19} = 1,549).

Les dérivés nitrés de l'éthylènedioxy-1.2-benzène obtenus par nitration directe; HEERTJES P. M., DAHMEN E. A. M. F. et WIERDA T. G. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 569-576). — Les auteurs ont repris l'étude des méthodes de préparation des dérivés mono-, di- et trinitrés de l'éthylènedioxy-1.2-benzène décrites dans la littérature. Les méthodes indiquées pour la préparation des dérivés mono- et trinitrés sont satisfaisantes, mais la préparation du dérivé dinitré-4.5 présente quelques difficultés. Il ne peut être obtenu qu'en traitant le dérivé mononitré-4 par NO_3H de d = 1,50. Par nitration énergique du dérivé trinitré, on obtient le *tétranitro-3.4.5.6-éthylènedioxy-1.2-benzène* F. 286°. L'éthylènedioxy-1.2-benzène a été obtenu avec un rendement de 75 0/0 en traitant le pyrocatéchol en solution dans l'éthylène-glycol par CO_3K_2 à 175° et en ajoutant au mélange refroidi à 130° du dibromo-1.2-éthane.

(Anglais.)

Carbonatation anormale des combinaisons magnésiennes des dihalogéno-2.4-anisols; PATY M. (*C. R.*, 1942, **214**, 910-912). — 1° Le *chloro-2 bromo-4 anisol* (lamelles ou aiguilles, F. 63°, Eb_{17} : 140°-142°) se prépare en faisant barboter un rapide courant de Cl, dans du *p*-bromoanisol. Il donne facilement un magnésien, le bromure de chloro-3 méthoxy-4 phénylmagnésium, dont l'hydrolyse conduit à l'*o*-chloroanisol (Eb_{17} : 87°-89°) et la carbonatation à l'acide chloro-3 anisique (aiguilles, F. 214°-215°), par les réactions normales du schéma (A). 2° Le *bromo-2 chloro-4 anisol* (prismes rhombiques et aiguilles, F. 22°, Eb_{17} : 126°-127°) se prépare en traitant par la quantité théorique de Br, en présence d'eau, le *p*-chloroanisol (Eb_{17} : 85°-87°, n_D^{15} = 1,5400) dissous dans CS_2. Il donne lui aussi aisément un magnésien, dont l'oxydation donne le gaïacol (I) (prismes, F. 37°), et l'hydrolyse le *p*-chloroanisol (II), mais dont la carbonatation au lieu de conduire à l'acide chloro-5 méthoxy-2 benzoïque (aiguilles, F. 81°-82°) fournit l'acide chloro-3 anisique (III), selon le schéma (B). 3° Pour comparaison, la



carbonatation du magnésien de l'*o*-bromoanisol donne uniquement l'acide o-méthoxybenzoïque (lamelles, F. 99°), selon le schéma (C). On doit donc conclure que l'oxydation et l'hydrolyse des magnésiens des dihalogéno-2.4 anisols sont normales, mais que la carbonatation ne l'est que si l'atome d'halogène le plus actif vis-à-vis de Mg est en para par rapport au groupement OCH_3; s'il est en ortho, la carbonatation donne un produit anormal, par transposition moléculaire entre le groupement $-C\begin{smallmatrix}OMgO\\O\end{smallmatrix}$ en ortho et le deuxième atome d'halogène fixé en méta par rapport au premier et en para par rapport à OCH_3; mais c'est la présence de ce second atome d'halogène qui conditionne la transposition, puisque celle-ci n'a pas lieu avec le dérivé de l'*o*-bromoanisol.

Transformation interne de benzoïnes mixtes; BARNES R. P. et TULANE V. J. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 867-868). — L'acétylation de l'aminobenzoïne

$CH_3OC_6H_4CHOHCOC_6H_5$,

de la benzanisoïne $CH_3OC_6H_4COCHOHC_6H_5$ et d'anisoyl-phényl-bromo-méthane

$CH_3OC_6H_4COCHBrC_6H_5$

conduit, dans chaque cas, à la formation d'un mélange du monoacétate :

$CH_3-OC_6H_4COCHC_6H_5$, F. 83°,
|
$OCOCH_3$

et du biacétate, F. 127°,

$CH_3.OC_6H_4-C=C-C_6H_5$
| |
$OCOCH_3$ $OCOCH_3$

Les deux acétates donnent par hydrolyse avec ClH la benzanisoïne. Le mécanisme des réactions est discuté.

L'association de l'acide benzoïque dans le benzène; WALL F. T. et ROUSE P. E. Jr (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3002-3005). — La polymérisation $2C_6H_5COOH \rightleftharpoons (C_6H_5COOH)_2$ dans C_6H_6 a été étudiée en mesurant la répartition isopièze du solvant entre 2 solutions dont l'une contenait l'acide benzoïque, l'autre le phénanthrène (considéré comme un associé). La constante de dissociation, entre 32° et 57° C, s'exprime par la relation : $\log_{10} K = 3{,}790 - 1977/T$. La chaleur de dissociation est évaluée à 9.000 cal.

Quelques esters alcoylaminiques de l'acide *p*-fluorobenzoïque et leurs sels; FOSDICK L. S. et CAMPAIGNE E. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 974-975). — En vue d'étudier l'influence de F sur les propriétés anesthésiques et toxiques des esters benzoïques des alcoylamines, les auteurs ont préparé 6 de ces composés, ainsi que leurs chlorhydrates et borates. L'acide *p*-fluorobenzoïque a été préparé soit par la réaction du bromure de *p*-fluorophénylmagnésium avec CO_2, suivie d'hydrolyse par ClH, soit par la réaction du fluorobenzène avec l'anhydride acétique en présence de Cl_3Al avec formation de *p*-fluoroacétophénone et oxydation de celle-ci par le bichromate. *p-fluorobenzoate de diéthylaminoéthyle*, Eb : 136°-137° (7 mm); de *dipropylaminoéthyle*, Eb : 149°-150° (7 mm); de *dibutylaminoéthyle*, Eb : 168°-169° (7 mm); de *diéthylaminopropyle*, Eb : 148°-149° (7 mm); de *dipropylaminopropyle*, Eb : 161° (7 mm); de *dibutylaminopropyle*, Eb : 175°,5-177° (6 mm). Ces composés possèdent une efficacité anesthésique et une faible toxicité, mais elles provoquent des irritations qui interdisent leur utilisation clinique.

Les acides β-méthyl-p-méthoxyhydrocinnamique, γ-p-méthoxyphényldiméthylacétique, β-p-méthoxyphényl-n-valérique et α-hydroxy-α-méthyl-γ-p-méthoxyphényl-n-butyrique; VAN DER ZANDEN J. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 505-512). — La synthèse de l'*acide β-méthyl-p-méthoxydrocinnamique* F. 64°-65° a été réalisée de la façon suivante :

$$CH_3OC_6H_4COCH_3 + CH_3BrCOOC_2H_5 \xrightarrow{Zn} CH_3OC_6H_4C(CH_3)(OH).CH_2.COOC_2H_5 \xrightarrow{-H_2O} CH_3OC_6H_4C(CH_3)=CHCOOC_2H_5 \xrightarrow{Saponification} CH_3O.C_6H_4.C(CH_3)=CH.COOH$$

$$\xrightarrow{Hydrogénation} CH_3O.C_6H_4.CH(CH_3).CH_2COOH$$

L'acide *p-méthoxyphényl-diméthylacétique* F. 88°-89° a été obtenu de la façon suivante :

$$CH_3O.C_6H_4.COH + BrMg.CH(CH_3)_2 \rightarrow CH_3O.C_6H_4.CH(OMgBr)CH(CH_3)_2 \xrightarrow{-H_2O} CH_3OC_6H_4.CH(OH).CH(CH_3)_2 \xrightarrow{HOI} CH_3OC_6H_4CH=C(CH_3)_2 \xrightarrow{CO_2K_2} CH_3OC_6H_4CH(OH).CI(CH_3)_2 \xrightarrow{Oxydation} CH_3OC_6H_4C(CH_3)_2COH \rightarrow CH_3O.C_6H_4.C(CH_3)_2COOH$$

La préparation de l'acide γ.*p*-méthoxyphényl-*n*-valérique a été réalisée de la façon suivante : l'hydrogénation de l'ester éthylique de l'acide β-méthyl-*p*-méthoxycinnamique donne l'*ester éthylique de l'acide β.p-méthoxyphényl-n-butyrique* Eb_{13} : 155°-160°. La réduction de cet ester donne le *β-p-méthoxyphényl-n-butanol* Eb_{14} : 155°-157° qui a été transformé en *bromure* Eb_{14} : 150°-151°. En traitant le magnésien du bromure par CO_2, on obtient l'*acide γ-méthoxyphényl-n-valérique* F. 39°-40° (*amide* F. 69°-70°). L'hydrogénation de l'anisal-acétone donne la *p-méthoxyphénylethyl-méthylcétone* Eb_{17} : 155°-157°. En préparant la combinaison bisulfitique de cette cétone, en la traitant par CNK et en saponifiant le composé obtenu par ClH, on obtient l'*acide α-hydroxy-α-méthyl-γ-p-méthoxyphényl-n-butyrique* F. 113°,5-114°.

(Français.)

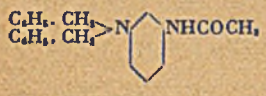
L'alcoylation réductrice d'amines aromatiques primaires gênées; EMERSON W. S., NEUMANN F. W. et MOUNDRES T. P. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 972-974). — L'alcoylation réductrice des amines aromatiques primaires avec des aldéhydes ne peut pas se faire en milieu acide, car les réactifs forment alors des polymères. Les auteurs ont cependant réussi à obtenir *N.N-diméthylmésidine* à partir de la mésidine et formaldéhyde en utilisant HCOOH comme agent réducteur. La réaction réussit encore mieux avec Zn + ClH, réducteur qui s'applique aussi à la réaction avec d'autres aldéhydes et cétones. *N-isobutylmésidine*, $C_{13}H_{21}ON$, Eb : 266°-277°; *N-isoamylmésidine*, $C_{14}H_{23}ON$, Eb : 155°-165° (20 mm); *N-isopropylmésidine*, $C_{12}H_{19}NO$, F. 213°-215°.

Aminobenzène-(4-azo-1')-2'-méthyl-4'-N-di-(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène; SHULMAN G. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3236-3237). — *3-méthyl-N-di-(β-hydroxyéthyl)-aminobenzène* est préparé par condensation de *m*-toluidine avec oxyde d'éthylène sous pression. On traite ce composé avec *p*-nitroaniline diazotée et on réduit avec SNa_2. $C_{17}H_{22}O_3N_4$, F. 149°.

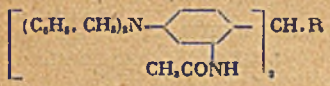
Amines secondaires et tertiaires à partir de nitro-composés; EMERSON W. S.

URANECK C. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 749-751). — On traite la solution alcoolique du nitro-composé et d'une aldéhyde avec H_2 et Pt en présence d'acide acétique; on obtient une amine tertiaire. Les cétones donnent dans les mêmes conditions des amines secondaires. *N.N-di-n-butylaniline*, Eb : 265°-275°, de nitrobenzène et butyraldéhyde. *N.N-di-n-butylméthylamine*, Eb : 155-163°; *N.N-di-n-propylméthylamine*, Eb : 110°-122°; *N.N-diéthyl-α-naphtyle*, Eb : 155°-165° (30 mm); *N-benzyl-N-n-butylaniline*, Eb : 175°-182°. Les 4 dernières nouvelles amines ont été caractérisées par leurs picrates, densités et indices de réfraction. Rendements de 38 à 56 0/0.

Réactions d'aldéhydes avec les amines. III. Avec la N.N-dibenzyl-N'-acétyl-m-phénylènediamine; SINGLETON F. G. et POLLARD C. B. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 998-999). — Le dérivé acétylique de N.N-dibenzyl-*m*-phénylènediamine

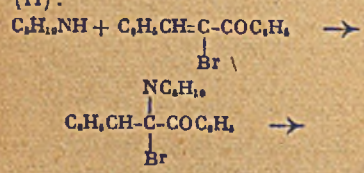


F. 144°, réagit avec les aldéhydes pour donner les composés de la formule générale :



R = *phényle*, $C_{31}H_{28}N_4O_2$, F. 228°; R = *2-chlorophényle*, $C_{31}H_{27}N_4O_2Cl$, F. 242°; R = *4-chlorophényle*, $C_{31}H_{27}N_4O_2Cl$, F. 248°; R = *3.4-diméthoxyphényle*, $C_{33}H_{32}N_4O_4$, F. 231°; R = *2-méthoxyphényle*, $C_{32}H_{30}N_4O_3$, F. 244°; R = *4-méthoxyphényle*, $C_{32}H_{30}N_4O_3$, F. 224°; R = *3-méthylphényle*, $C_{32}H_{30}N_4O_2$, F. 216°; R = *4-méthylphényle*, $C_{32}H_{30}N_4O_2$, F. 218°; R = *3-méthoxy-4-hydroxyphényle*, $C_{33}H_{32}N_4O_4$, F. 196°; R = *3.4-méthylènedioxyphényle*, $C_{33}H_{28}N_4O_4$, F. 225°; R = *2-nitrophényle*, $C_{31}H_{27}N_5O_4$, F. 239°; R = *3-nitrophényle*, $C_{31}H_{27}N_5O_4$, F. 211°; R = *4-nitrophényle*-$C_{31}H_{27}N_5O_4$, F. 251°; R = *2-chloro-5-nitrophényle*, $C_{31}H_{26}N_5O_4Cl$, F. 240°; R = H, $C_{25}H_{24}N_4O_2$, F. 241° R = CH_3, $C_{26}H_{26}N_4O_2$, F. 172°; R = C_2H_5, $C_{27}H_{28}N_4O_2$, F. 230°; R = *propyle*, $C_{28}H_{30}N_4O_2$, F. 245°; R = *n-amyle*, $C_{30}H_{34}N_4O_2$, F. 201°; R = *benzyle*, $C_{33}H_{30}N_4O_2$, F. 184°. La plupart de ces composés sont colorés. Par cyclisation, ils fournissent des acridines.

Aminocétones non saturées en α-β. IV. Études du mécanisme de la réaction de cétones β-bromo-α.α-non saturées avec des amines secondaires; CROMWELL N. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 837-839). — α-bromo-β-pipéridinobenzylacétophénone réagit avec la morpholine en excès pour former un mélange de *α-pipéridino-β-morpholinobenzylacétophénone* (I), F. 153°-158° et α-pipéridinobenzalacétophénone, F. 102°-103° (II) :



$$C_6H_5-CH-CHCOC_6H_5 + C_6H_5CH=C-COC_6H_5$$
$$OH_2C_4N \quad NC_5H_{10} \qquad\qquad NC_5H_{10}$$
$$\text{(I)} \qquad\qquad\qquad \text{(II)}$$

Par hydrolyse de (I) on obtient ω-pipéridinoacétophénone et benzaldéhyde. Ces expériences sont considérées comme confirmation du mécanisme proposé antérieurement (*ibid.*, 1940, **62**, 2897) pour la réaction entre la morpholine et α-bromobenzalacétophénone. Lorsqu'on fait réagir α-bromo-β-morpholinobenzylacétophénone avec un excès de pipéridine, on obtient un mélange de α-morpholinobenzalacétophénone et α-pipéridinobenzalacétophénone. La force basique de l'amine influe donc non seulement sur la vitesse de la réaction, mais intervient dans la marche de la réaction elle-même.

L'alcoylation des composés *o*-oxyazoïques et la réduction anormale des éthers obtenus; GHIGI E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 428-430). — Contrairement aux résultats trouvés par H. E. FIERZ DAVID et H. ISCHER (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 679), l'auteur a pu, en suivant les indications de G. CHARRIER et G. FERRERI (*Gazz. Chim. Italiana*, 1941, **41**, 717; 1912, **42** (II), 121; 1913, **43** (I), 550 et (II) 223), c'est-à-dire en faisant réagir les sulfates alcoylés sur la solution ou la suspension du composé *o*-oxyazoïque dans HONa à 30 0/0, obtenir les éthers du phénylazo-β-naphtol. La réduction des éthers du phénylazo-β-naphtol avec Zn et CH_3CO_2H ne permet pas d'obtenir les éthers de l'α-amino-β-naphtol avec un rendement suffisant. On obtient les mêmes résultats avec Fe et CH_3CO_2H ou avec Fe ou Zn dans HONa. En faisant la réduction avec $S_2O_4Na_2$, on obtient la N_2-phénylnaphtylènediamine-1.2 avec un rendement quantitatif. En appliquant la même réaction à l'éther méthylique du benzèneazo-3-oxy-4-toluène, il se forme le méthyl-6-méthoxy-3-hydrazobenzène.

(Italien.)

Décomposition catalytique de la phénylhydrazine en présence d'uracile; JOHNSON T. B. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 761). — Une digestion prolongée de l'uracile ou du méthyl-4-uracile avec $C_6H_5NH.NH_2$ décompose ce dernier réactif selon la réaction :

$$2\,C_6H_5NH.NH_2 \rightleftarrows C_6H_5NH_2 + C_6H_6 + NH_3 + N_2$$

Les pyrimidines restent inchangées au cours de la réaction. Elles agissent donc comme catalyseurs organiques.

La dissociation de la tétraphénylhydrazine et de ses dérivés; LEWIS G. N. et LIPKIN D. (*J. Amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3232-3233). — On formule des arguments théoriques en faveur d'une valeur élevée de la chaleur de dissociation de la tétraphénylhydrazine, égale à 30 cal., valeur de la chaleur d'activation.

Amines secondaires et tertiaires à partir d'azo-composés; EMERSON W. S., REED S. K. et MERNER R. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 751-752). — Les azo-composés, traités avec H_2 et Ni Raney en présence d'une aldéhyde et acétate de Na, donnent des amines secondaires. S'ils contiennent des groupes OH ou diméthylamino- en position ortho ou para relativement au groupe -azo, on obtient des amines tertiaires. Rendements 50-75 0/0. N.*n*-butylaniline, N.*n*-heptylaniline et N-benzylaniline à partir d'azobenzène. *N.N-diméthyl-N'.N'-di-n-butyl-p-phénylènediamine*. Eb : 150°-175° (20 mm); *N.N-di-n-butyl-p-aminophénol*, identifié comme *benzoate*, $C_{21}H_{27}O_2N$, F. 232°-233°. *1-N.N-di-n-butylamino)-2-naphtol*, F. 106°-107°; identifié comme *chlorhydrate* :

$C_{14}H_{22}ONCl$, F. 225°-227°.

Spectres d'absorption ultraviolette de molécules organiques. II. L'effet de groupes substituants sur l'absorption du biphényle; WILLIAMSON B. et RODEBUSH W. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3018-3025). — Une vingtaine de dérivés du biphényle, diméthoxy-, dihydroxy-, dicarboxy-, dinitro- composés, etc., ont été étudiés en vue de trouver les relations existant entre le type du groupe substituant et sa position dans la molécule, d'une part, le maximum du spectre d'absorption et le coefficient d'extinction, d'autre part. La comparaison des divers spectres entre eux et avec ceux des dérivés correspondants de C_6H_6 montre que l'écart de la coplanarité augmente avec les dimensions des groupes se trouvant en positions ortho, mais que d'autres facteurs jouent encore un rôle important, notamment la tendance des groupes à céder des électrons au noyau benzénique ou à les lui enlever.

Études de la vitesse et de l'équilibre de la formation de carbinol dans les colorants de triphénylméthane et sulfonphtaléine; HOCHBERG S. et LA MER V. K. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3110-3120). — Les colorants contenant le noyau de triphénylméthane réagissent avec les ions OH^- pour former des carbinols, généralement incolores; $R^+ + OH^- \rightarrow ROH$ (non ionisé); les sulfonphtaléines réagissent d'une manière analogue : $R^{--} + OH^- \rightarrow ROH^{---}$ Afin d'étudier l'influence de la substitution et de la structure moléculaire sur les vitesses de réactions chimiques, les auteurs ont mesuré ces vitesses ainsi que les constantes d'équilibre de la formation de carbinols sur les colorants violet cristal, rouge du bromophénol, pourpre du bromocrésol et vert du bromocrésol. Ils ont employé soit la méthode colorimétrique soit la méthode conductimétrique et des solutions aqueuses ou des solutions isodiélectriques eau-méthanol. Les équilibres ainsi étudiés en fonction de la température et de la const. diélectrique peuvent s'interpréter d'une manière satisfaisante par la théorie électrostatique de Born. La vitesse de la réaction inverse, décomposition du carbinol, varie linéairement avec l'activité de l'eau présente; les vitesses de la réaction directe pour divers substituants se rangent dans le même ordre que les moments électriques des groupes substituants. On montre, d'autre part, que dans les *m*-substitutions c'est la variation de l'énergie d'activation qui affecte la vitesse de réaction, l'entropie d'activation restant constante, tandis que dans la substitution ortho, et l'énergie et l'entropie d'activation varient. Ces conclusions sont discutées à l'aide de la théorie cinétique de chocs moléculaires.

COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

La nitration du 1-naphtaldéhyde; RUGGLI P. et BURCKHARDT E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 441-445). — La nitration du 1-naphtaldéhyde par NO_3H *d* = 1,47 entre — 5° et 0° donne un mélange d'isomères qui ne peuvent pas être séparés par cristallisation. En chauffant avec l'aniline on obtient deux aniles, l'une F. 114° et l'autre F. 83°. L'anile F. 114° traitée par ClH donne du *nitro-8-naphtaldéhyde-1* F. 123°-124° et l'autre donne du *nitro-6-naphtaldéhyde-1* F. 136°-137°.

(Allemand.)

La nitration du naphtol-2-aldéhyde-1; RUGGLI P. et BURCKHARDT E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 445-449). — La nitration du naphtol-2-aldéhyde-1 par NO_3H *d* = 1,47 à — 5° donne le *nitro-6-naphtol-2-aldéhyde-1* F. 239°. Ce composé par méthylation donne

le *méthoxy-2-nitro-6-naphtaldéhyde-1* F. 174° qui, oxydé par MnO_4K en milieu alcalin, est transformé en *acide méthoxy-2-nitro-6-naphtoïque-1* F. 187°-188°. La décarboxylation de cet acide donne le *méthoxy-3-nitro-6-naphtalène* F. 130°-131°. Le méthoxy-2-nitro-6-naphtaldéhyde-1 a aussi été obtenu en nitrant le méthoxy-2-naphtaldéhyde-1.
(Allemand.)

Déshydrogénation catalytique de la tétraline et du tétrahydro-1.2.3.4-naphtol-2 en phase liquide; ADKINS H. et REID W. A. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 741-744). — La tétraline, chauffée sous 60 atmosphères de N_2 en présence du catalyseur Cr-Cu, est stable, mais elle subit une déshydrogénation à 300° C. ou au delà sur Ni Raney. Il s'établit alors un équilibre entre la tétraline, la dihydro-naphtaline et la naphtaline, dont les proportions à 300° sont approximativement 35 : 25 : 40. A 350° le rendement en naphtaline double aux dépens des 2 autres corps. 1.2.3.4-tétrahydronaphtol-2 fournit, à 300° sur le chromite de Cu, du β-naphtol avec un rendement de 76 0/0, mais il ne se forme pas plus de 1 0/0 de naphtaline. Sur Ni Raney la déshydrogénation commence déjà à 250° avec formation de 60 0/0 de naphtaline et de 20 0/0 de β-naphtol. C_4H_4 subit dans une bombe en acier sous une pression de 100 à 200 atm. et à 300 ou 350° une polymérisation en se transformant en une huile légèrement colorée; en présence de Ni Raney il se forme du charbon.

Une méthode appropriée pour la préparation des acides hydroxynaphtoïques; CASON J. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 828-832). — Par réduction de l'acide 4-naphtylamine-2.5-disulfonique av. Zn + OHNa on a obtenu le sel sodique de l'acide 4-naphtylamine-2-sulfonique, lequel, par distillation avec CNK, fournit 4-amino-2-naphtonitrile. Ce composé, chauffé avec SO_4H_2 à 200°-220° donne *l'ac. 4-hydroxy-2-naphtoïque* $C_{11}H_8O_3$. Le p. de fusion de l'acide a été trouvé à 225°-226°, tandis que Butler et Royle (*J. Chem. Soc. Lond.*, 1932, 1649) donnent 182°-183°, mais les auteurs ont vérifié l'identité de leur produit en le transformant par la méthode de Rosemund en 4-acétoxy-2-naphtaldéhyde, puis par hydrogénation en 4-hydroxy-2-méthylnaphtalène, produit connu. La méthode, applicable aux préparations sur petite échelle, a été utilisée pour obtenir l'*ac. 6-hydroxy-2-naphtoïque*, F. 215°-216°, l'ac. *6-hydroxy-2-naphtoïque*, F. 243°-244°, et l'ac. 5-hydroxy-1-naphtoïque, F. 237°-240° (déc.).

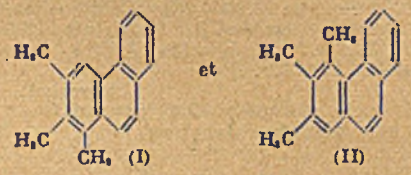
La constitution de tanins naturels. Matières colorantes dérivées de l'aldéhyde β-naphtolique; RUSSELL A. et SPECK J. C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 851-852). — On a préparé par la méthode de Robinson, condensation d'une aldéhyde *o*-hydroxy-aromatique et une cétone méthylarylique par ClH, une série de composés analogues aux sels du 2-phénylbenzopyrylium et nommés dérivés de 1-α-naphtopyrylium. La couleur de ces derniers est plus foncée que celle de la première série. *Chlorure de 2-phényl-1-α-naphtopyrylium*, $C_{19}H_{13}OCl$ orangé, déc. 118°. *Chlorure de 4'-hydroxy-*, $C_{19}H_{13}O_2Cl$, rouge foncé, déc. vers 200°; *-2'-méthoxy-*, $C_{20}H_{15}O_2Cl$, orange, déc. 130°; *-2'4'-diméthoxy-*, $C_{21}H_{17}O_3$, rouge, déc. 132°; *-2'.3'.4'-triméthoxy-*, $C_{22}H_{19}O_4Cl$, rouge, déc. 121°; *-2'.3'.4'-trihydroxy-*, $C_{19}H_{13}O_4Cl$; *-2'-hydroxy-*, $C_{19}H_{13}O_3Cl$; *2'.4'-dihydroxy-*, $C_{19}H_{13}O_4Cl$; les 3 derniers composés sont rouges et se décomposent vers 200°.

Succinate acide de 2-méthyl-1.4-naphtohydroquinone; BALTZLY R. et BUCK J. S. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 882). — Préparation par chauffage à 140°, dans N_2, de 2-méthyl-1.4-naphtohydroquinone avec l'anhydride succinique; $C_{15}H_{14}O_5$, F. 176°-178°.

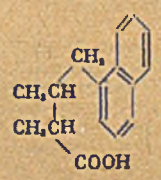
Préparation de 2-méthyl-3-*n*-hexadecyl-1.4-naphtoquinone; TISHER M. et WENDLER N. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3235-3236). — *2-méthyl-3-n-pentadecyl-5.6.7.8-tétrahydronaphtylcétone*, $C_{26}H_{44}O$, F. 53°-55°, préparée de 2-méthyl-5.6.7.8-tétraline et chlorure de l'acide palmitique en présence de Cl_3Al dans CS_2. Par ébullition de la cétone avec l'amalgame de Zn et ClH dans C_2H_5OH absolu on prépare *2-méthyl-3-n-hexadecyl-5.6.7.8-tétrahydronaphtaline*, $C_{26}H_{46}$, F. 45°. *2-méthyl-3-n-hexadecylnaphtaline* par chauffage de la tétraline avec du soufre, puis ébullition avec OHNa; F. 38°-40°. *2-méthyl-3-n-hexadecyl-1.4-naphtoquinone*, $C_{27}H_{46}O_2$, F. 98°, par oxydation du produit précédent avec CrO_3.

Purification de l'anthracène; DERMER O. C. et KING J. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3232). — Application de la réaction Diels-Adler : traitement avec l'anhydride maléique en solution benzénique, puis sublimation en présence de la chaux sodée.

Synthèses dans les séries du phénanthrène et du triphényline; FIESER L. F. et DAUDT N. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 782-788). — En vue de trouver des modèles polycycliques de composés cancinogènes, les auteurs ont synthétisé les *1.2.3-* et *2.3.4-triméthylphénanthrènes* :



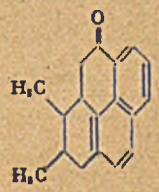
La condensation du bromure de α-naphtylmagnésium avec l'anhydride *d.l-α.β-diméthylsuccinique* conduit à la formation du *céto-acide α.β-diméthyl-β-(1-naphtoyl)-propionique*, $C_{19}H_{18}O_3$, F. 151°. La réduction de cet acide par H_2 sous pression avec chromite de Cu comme catalyseur fournit l'*acide α.β-diméthyl-γ-(1-naphtoyl)-butyrique*, $C_{19}H_{20}O_3$,



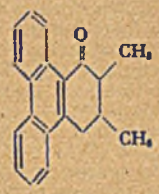
sous forme d'un mélange de diastéréoisomères, dont l'un, F. 108°, l'autre à 114°-115°, chacun des isomères étant un racémique :

La fermeture de l'anneau se fait à l'aide de FH liquide avec formation de *2.3-diméthyl-1-céto-1.2.3.4-tétrahydrophénanathrène*, $C_{19}H_{18}O$, F. 91°-98° (mélange). L'action de CH_3BrMg sur ce dernier composé, suivie d'un traitement avec du charbon palladié à 300°-350°, conduit à la formation de (I), F. 63°,8-64°,8. En partant du bromure de β-naphtylmagnésium on a préparé d'une manière analogue l'*acide α.β-diméthyl-β-(2-naphtoyl) propionique*, $C_{19}H_{18}O_3$, F. 149°-153°, et l'*acide α.β-diméthyl-γ-(2-naphtoyl)-butyrique*, $C_{19}H_{20}O_3$, F. 83°-84°. Par cyclisation de ce dernier, on obtient (III) *2.3-diméthyl-4-céto-1.2.3.4-tétrahydrophénanthrène*, $C_{19}H_{18}O$, F. 81°-84°. L'action de FH ou mieux de Cl_2Zn et anhydride acétique sur (III) conduit à la formation de (II), $C_{19}H_{18}$, F. 62°,8-63°,8.

Par l'action de l'isopropoxyde d'Al sur (III) on obtient *2.3-diméthyl-4-hydroxy-1.2.3.4-tétrahydrophénanthrène*, $C_{19}H_{18}O$, F. 111°-114°,5. Celui-ci traité avec le malonate de diéthyle donne l'*acide 2.3-diméthyl-1.2.3.4-tétrahydrophénanthrène-4-malonique*, $C_{19}H_{20}O$ F. 188°-190°, lequel par chauffage se transforme en mélange isomérique de l'*ac. 2.3-diméthyl-1.2.3.4-tétrahydrophénanthrène-4-acétique*, $C_{19}H_{20}O_2$, F. 110°-123°. Celui-ci chauffé à 200° et traité avec FH donne les stéréoisomères de *3.4-diméthyl-1-céto-1.2.2 a.3.4.5-hexahydropyrène* F. 204°,5-206°,5 et 197°-202°.

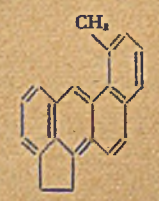


Ac. α.β-diméthyl-β-(9-phénanthroyl)-propionique, $C_{23}H_{18}O_3$, racémique, F. 170°-171°,5, de l'anhydride *dl-α.β-diméthylsuccinique* et bromure de 9-phénanthrylmagnésium. *Acide α.β-diméthyl-γ-(9-phénanthryl)-butyrique*, $C_{23}H_{20}O_3$, mélange, F. 158°-163°, par hydrogénation de l'ac. précédent sous pression. Par cyclisation avec FH, *2.3-diméthyl-1-céto-1.2.3.4-tétrahydrotriphénylène* F. 132-138°.



Ce composé, traité avec amalgame de Zn + ClH fournit *2.3-diméthyl-1.2.3.4-tétrahydrotriphénylène*, $C_{23}H_{20}$, F. 158°-167°; avec charbon palladié, *2.3-diméthyl-1-hydroxytriphénylène*, $C_{23}H_{18}O$, F. 168°. *Anhydride 3-méthyl-1.2.3.4-tétrahydrophénanthrène-1.2-dicarboxylique*, $C_{17}H_{16}O_3$, F. 272°, de 1-propenylnaphtalène et anhydride maléique. Le produit chauffé avec S donne l'*anhydride 3-méthylphénanthrène-1.2-dicarboxylique* :
$C_{17}H_{12}O_3$, F. 332°-333°.

7-méthylcholantrène et 1'.5-diméthyl-1.2-benzanthracène; BACHMANN W. E. SAFIR S. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 835-857). — *1'-méthyl-5-céto-5.6.7.8-tétra-hydro-1.2-benzanthracène* a été préparé par l'action de l'anhydride succinique sur le 4-méthylphénanthrène, réduction et cyclisation. La cétone a été réduite par l'isopropoxyde d'Al en fournissant l'alcool secondaire *1'-méthyl-5-hydroxy-5.6.7.8-tétrahydro-1.2-benzanthracène*, $C_{19}H_{18}O$, F. 129°. Cet alcool a été transformé par synthèse malonique en *acide 1'-méthyl-5.6.7.8-tétrahydro-1.2-benzanthracène-5-acétique*, $C_{21}H_{20}O_2$, F. 145° et ensuite, par cyclisation avec Cl_4Sn, en *1-céto-7-méthyl-2.3.4.5-tétrahydrocholanthrène*, $C_{21}H_{18}O$, F. 194°. Le dernier composé a été réduit avec amalgame de Zn et ClH, pour donner le dérivé tétrahydro, lequel chauffé avec du charbon palladié à 310° se transforme en *7-méthylcholanthrène*, $C_{21}H_{16}$,



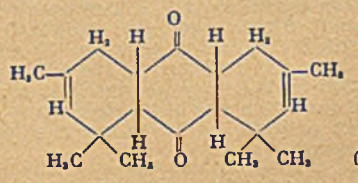
F. 147°-148°. Par condensation de la cétone du départ avec CH_3IMg, il se forme un carbinol qui, par déshydratation et déshydrogénation, donne le *1.5.diméthyl-1.2-benzanthracène*, $C_{20}H_{14}$, F. 106°-107°, composé analogue au précédent, mais où il manque un substituant dans la position meso- du noyau benzanthracénique. L'activité carcinogène des 2 composés a été étudiée.

Le spectre d'absorption du biphénylène; Carr E. P., Pickett L. W. et Voris D. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3231-3232). — La courbe du coefficient d'extinction moléculaire en fonction du nombre d'ondes indique l'existence de 2 systèmes de bandes entre 25.000 et 32.000 cm^{-1}. Une troisième bande intense se trouve dans l'ultraviolet avec un maximum à 40.250 cm^{-1}. La structure du spectre présente des analogies avec celle des spectres de la naphtaline et du fluorène et est en faveur de la conclusion de Lothrop (*ibid.*, p. 1187) qui admet que le biphénylène est constitué par un anneau benzénique condensé avec un anneau à 4 atomes de C.

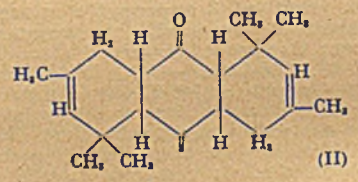
Anthraquinones complètement substituées et anthracènes correspondants. II. Composés substitués asymétriquement; Backer H. J. et Huisman L. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 557-568). — Description de l'addition successive de deux diènes différents à la benzoquinone, provoquant une réaction qui conduit à des dérivés asymétriques. Les produits que donnent ces composés par oxydation, réduction et déshydrogénation sont également décrits. Les nouveaux composés suivants ont été préparés : *dicyclopentano-5.6.7.8-tétrahydronaphtoquinone*, addition d'une molécule de dicyclopentényle à la benzoquinone F. 121°-123°. Par addition de tétraméthylbutadiène à ce composé, on obtient la *tétraméthyl-1.2.3.4-dicyclopentano-5.6.7.8-octahydroanthraquinone* F. 133° à 139° (mélange de stéréoisomères). Ce composé traité par Na dans l'alcool *n*-butylique en présence de O_2 donne la *tétraméthyl-1.2.3.4-dicyclopenténo-5.6.7.8-anthraquinone* F. 233°-234°. La réduction de ce composé par la méthode de Clemmensen donne le *tétraméthyl-1.2.3.4-dicyclopenténo-5.6.7.8-dihydro-9.10-anthracène* F. 255°-257°. En déshydrogénant ce composé par Se, on obtient le *tétraméthyl-1.2.3.4-dicyclopenténo-anthracène* F. 296°-297° (décomposition). *Dicyclohexano-1.2.3.4-dicyclopentano-5.6.7.8-octahydroanthraquinone* ébullition d'un mélange de dicyclopentano-tétrahydronaphtoquinone, de dicyclohexényle et d'alcool *n*-butylique F. 170° à 174°. En chauffant ce composé avec Na dans l'alcool butylique et en faisant barboter O_2 dans la solution, on obtient la *dicyclohexèno-1.2.3.4-dicyclopenténo-5.6.7.8-anthraquinone* F. 315°-316°. La réduction de ce composé donne le *dicyclohexéno-1.2.3.4-dicyclopentèno-5.6.7.8-dihydro-9.10-anthracène* F. 333°-334°. En déshydrogénant ce composé par Se, on obtient le *dicyclohexéno-1.2.3.4-dicyclopenténo-5.6.7.8-anthracène* F. 342°-344° (décomposition). En chauffant un mélange de benzoquinone, de 1.1'-dicyclohexényle et d'alcool, on obtient la *dicyclohexano-5.6.7.8-tétrahydronaphtoquinone-1.4* F. 113°-114° qui, par addition de tétraméthylbutadiène donne la *tétraméthyl-1.2.3.4-dicyclohexano-5.6.7.8-anthraquinone* F. 128° à 131°. En chauffant ce composé avec Na dans l'alcool butylique en présence de O_2, on obtient la *tétraméthyl-1.2.3.4-dicyclohexéno-5.6.7.8-anthraquinone* F. 258°-259°. La réduction de ce composé donne le *tétraméthyl-1.2.3.4-dicyclohexéno-5.6.7.8-dihydro-9.10-anthracène* F. 250°-251°. La déshydrogénation de ce composé par Se fournit le *tétraméthyl-1.2.3.4-dicyclohexèno-5.6.7.8-anthracène* F. 272°-273°.

(Français.)

Sur le diméthyl-2.4 pentadiène-1.3 et ses dérivés; Jacquemain O. (*C. R.*, 1942, **214**, 880-881). — L'auteur est parvenu à préparer le diène pur par condensation d'oxyde de mésityle fraîchement distillé à la colonne Robert ($Eb_{755,5}$: 126°,3, n_D^{25} = 1,4472) avec le bromure de méthylmagnésium, décomposition du complexe par le chlorure d'ammonium, rectification de l'alcool sous pression réduite et déshydratation par ébullition prolongée sous pression atmosphérique, les opérations étant toutes effectuées à l'abri de la lumière et dans une atmosphère d'azote. Le *diméthyl-2.4 pentadiène-1.6* est un liquide très volatil à odeur d'essence minérale, Eb_{761} : 91°,2-91°,5, d_4^{20} = 0,7398, n_D^{20} = 1,4418. Sa condensation avec l'anhydride maléique donne l'*anhydride triméthyl-3.3.5 Δ_4-tétrahydro-o-phtalique*, fines aiguilles blanches soyeuses, F. 51°,5, transformé par ébullition avec l'eau en *acide triméthyl-3.3.5 Δ_4-tétrahydro-o-phtalique*, cristaux épais blanc crème, F. 200°,5. Deux molécules de diène se condensent avec une molécule de benzoquinone en donnant une *hexaméthyl-hexahydroanthraquinone* $C_{20}H_{28}O_2$, de structure (I) ou (II), aiguilles incolores et transparentes, F. 171°; dioxime $C_{20}H_{30}O_2N_2$, se décomposant vers 250°-260°.



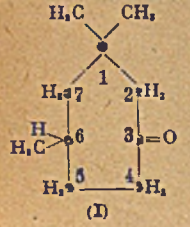
(I)



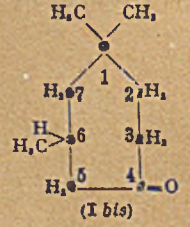
(II)

COMPOSÉS ALICYCLIQUES

Extension de cycles dans la série hydroaromatique I. Essais avec la 1.1.3-triméthyl-cyclohexyl-méthylamine-5 (dihydro - isophoryl - méthylamine); Barbier H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 519-524). — La dihydro-isophorone traitée par l'éther mono-chloracétique en présence de CH_3ONa donne l'*éther-1.1.3-triméthyl-cyclohexyl-glycidique-5* Eb_4 : 105°. En traitant cet éther par HONa à 10 0/0, on obtient l'acide glycidique qui, distillé dans le vide, donne l'*aldéhyde-1.1.3-triméthyl-cyclohexyl-formique-5* Eb_4 : 53° (*oxime* Eb_4 : 98°). En faisant bouillir l'oxime en présence de $(CH_3CO)_2O$, il se forme le *cyanure de triméthyl-cyclohexyle* Eb_4 : 73° qui, par hydrogénation, donne la *1.1.3-triméthyl-cyclohexyl-méthylamine-5* (*dihydro-isophorylméthylamine*) Eb_4 : 58° (*Chlorhydrate* F. 245°-250°). Cette base soumise à l'action de l'acide nitreux fournit un mélange de divers produits. Par distillation fractionnée dans le vide, on obtient d'abord du *1.1.3-triméthyl-cycloheptène* (avec incertitude sur la position de la double liaison cyclique) Eb_4 : 38°, puis du *1.1.3-triméthyl-cyclohexanol-5* F. 82°, identique au produit obtenu par l'action de ICH_3Mg sur la dihydro-isophorone et finalement un mélange de *1.1.3-triméthyl-cycloheptanols*. Ces alcools traités par $Cr_2O_7Na_2$ et SO_4H_2 donnent de la *1.1.3-triméthyl-cycloheptanone* (I ou I *bis*) Eb_4 : 62° (*semicarbazone* F. 174°). Cette même triméthylcycloheptanone peut être obtenue directement à partir de la dihydro-isophorone par l'action du diazométhane

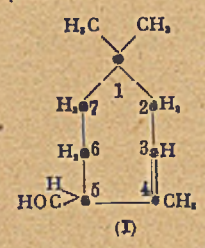


(I)

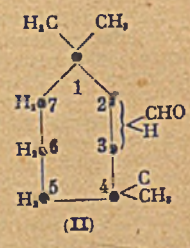


(I *bis*)

II. Essais avec la 1.1.3-triméthyl-cyclohexyl-méthylamine-2 (dihydro-cyclogéranyl-méthylamine); Id. (*Ibid.*, 524 532). — Les nitriles cyclogéraniques fournissent par hydrogénation la *dihydro-cyclogéranylamine* qui se présente sous 2 formes pouvant être séparées par les différences de solubilité de leurs sels, l'une Eb_{755} : 212°,5 (*chloromercurate* F. 215°, *chloroplatinate* F. 287° avec décomposition) et l'autre Eb_{755} : 210°,2 (*chloromercurate* F. 161°, *chloroplatinate* F. 265° avec décomposition). En traitant la dihydro-cyclogéranylamine Eb_{755} : 212°,5 par NO_2H, on a pu isoler et caractériser les produits suivants : *triméthyl-cycloheptène* Eb_{755} : 165°,5, *cyclocitronellol* Eb_4 : 81°, d_{20} = 0,9118 dont la constitution a été confirmée par ses produits d'oxydation, le *dihydro-cyclocitral* Eb_4 : 62° et l'*acide dihydro-cyclogéranique* F. 82°; deux *triméthyl-cycloheptanols* isomères qui n'ont pu être complètement séparés mais qui ont été identifiés par leurs produits d'oxydation, les *triméthyl-cycloheptanones* Eb_4 : 58° (*semicarbazone* F. 190°-192° et Eb_4 : 55°) qui peuvent être séparées par leurs semicarbazones. Le triméthylcycloheptène oxydé par SeO_2 donne la *triméthyl-1.1.4-cycloheptènone* Eb_4 : 66°-68° (*semicarbazone* F. 195°-196°). En traitant cette cétone par l'éther chloracétique en présence de CH_3ONa, on obtient l'*éther glycidique* correspondant Eb_4 : 124° qui a été transformé en *aldéhyde-1.1.4-triméthyl-cycloheptényl-formique-5* (I) Eb_4 : 72° (*semicarbazone* F. 194°). En traitant la *1.1.4-triméthylcycloheptanone* Eb_4 : 58° par l'éther chloracétique en présence de CH_3ONa, on obtient l'*éther glycidique* correspondant Eb_4 : 115° environ qui a été transformé en *aldéhyde-1.1.4-triméthyl-cycloheptyl-formique-2 ou 3* (II) Eb : 65°-67° (*semicarbazone* F. 121°).



(I)



(II)

(Français.)

Recherches sur les substances odorantes cétoniques I. Synthèse des 2-n-hexyl-cyclopentène-2-one-1 et 2-n-butyl-cyclopentène-2-one-1; Ishikawa S., Sakurai T. et Someno R. (*Sc. Rep. Tokyo Bunrika Daigaku*, 1940, **3**, 293-302). — Le meilleur procédé pour obtenir le 2.*n*-hexyl-cyclopentène-2-one-1 consiste à chauffer l'acide undécylènique avec PO_4H_3 sous pression réduite. La cétone distille et a Eb_3 : 98°-100°. En distillant sous pression réduite l'acide β-oxypélargonique ou l'acide Δ_2-nony-

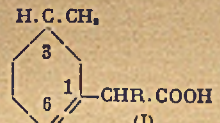
lénique avec PO_4H_3, les auteurs ont obtenu le 2.*n*-butyl-cyclopentène-2-one-1 Eb_6 : 102°. Ces deux cétones ont une odeur identique à celle de la jasmone. **II. Sur l'acide β-n-hexylatropique**; ISHIKAWA S. et OKAMOTO E. (*Ibid.*, 1940, **4**, 1-7). — L'acide β.*n*-hexylatropique a été obtenu en condensant l'œnanthol avec l'acide phénylacétique en présence de $(CH_3CO)_2O$ et CH_3CO_2K, Eb_4 : 181° (*sel de pipérazine*, aiguilles F. 135°; *ester méthylique* Eb_4 : 145°; *ester éthylique* Eb_4 : 155°). Cet acide chauffé avec PO_4H_3 ne donne ni cyclopenténone, ni lactone.

(Allemand.)

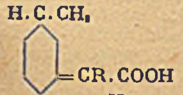
Sur la formation du diméthyl-3.3-cyclohexanol-1 et du diméthyl-1.1 cyclohexane au cours de la réduction catalytique de la diméthyl-1.1-cyclohexane-dione-3.5 (dimédon); WIBAUT J. P. et GITSELS H. P. L. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 577-580). — Dans la réduction catalytique du dimédon dans l'alcool à 96 0/0 renfermant 1 0/0 de ClH en présence d'oxyde platinique (d'après Adams) comme catalyseur, il se forme environ 58 0/0 de la quantité théorique de diméthyl-3.3-cyclohexanol-1 et 10 0/0 de la quantité théorique de diméthyl-1.1-cyclohexane.

(Anglais.)

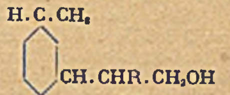
Sur de nouveaux acides, alcools et aldéhydes méthylcyclohexaniques actifs; MOUSSERON M. et GRANGER R. (*C. R.*, 1942, **214**, 881-883). — Suite à des recherches antérieures (*Ibid.*, 1939, **208**, 1500), intéressant des composés de types (I) (II) ou (III)



(I)



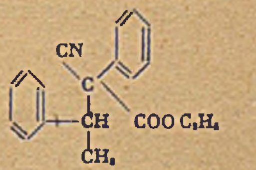
(II)



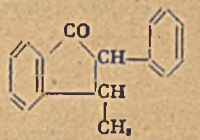
(III)

où le groupement fonctionnel extranucléaire est séparé du cycle par un seul atome de C. I. Acides méthylcyclohexéniques : *Acide (méthyl-6 cyclohexène-6)yl carboxylique*, d_{25} = 1,0557, n_D^{25} = 1,4845, $(\alpha)_{546}$ = + 65°,49, $(\alpha)_{578}$ = + 57°,70, $(M)_{546}$ = + 91°,68, obtenu par saponification de ses esters méthylique ou éthylique préparés eux-mêmes par action de C_2H_5ONa sur les méthyl-3 chloro-1 cyclohexanecarbonates de méthyle ($[\alpha]_{546}$ = + 77°,62, $[\alpha]_{578}$ = + 67°,71), ou d'éthyle ($[\alpha]_{546}$ = + 40°,44, $[\alpha]_{578}$ = + 40°,50); ester méthylique, $[\alpha]_{546}$ = + 56°,50; $[\alpha]_{578}$ = + 49°,90, $(M)_{546}$ = + 94°,92. Acides du type (I) et (II) : l'action du bromacétate d'éthyle sur la méthyl-3 cyclohexanone-1 active en milieu benzénique et en présence de Zn, conduit au (méthyl-3 hydroxy-1 cyclohexyl) acétate d'éthyle qui est déshydraté par SO_4HK en (méthyl-3 cyclohexène-6)-yl carbonate d'éthyle et par l'anhydride acétique en (méthyl-3 cyclohexylidène) acétate d'éthyle; par le même mécanisme, le bromo-2 propionate d'éthyle fournit le (méthyl-3 hydroxy-1 cyclohexyl) propionate d'éthyle actif qui, déshydraté, fournit les esters homologues des précédents. *Acide (méthyl-3 cyclohexène-6)-yl acétique*, d_{25} = 1,0204, n_D^{25} = 1,4791, $[\alpha]_{546}$ = + 73°,20, $[\alpha]_{578}$ = + 64°,19, $[M]_{546}$ = + 112°,73; ester méthylique, d_{25} = 0,9745, n_D^{25} = 1,4626, $[\alpha]_{546}$ = + 63°,65, $[\alpha]_{578}$ = + 55°,73, $[M]_{546}$ = + 106°,93; ester éthylique, d_{25} = — 0,9484, n_D^{25} = 1,4595, $[\alpha]_{546}$ = + 61°,98, $[\alpha]_{578}$ = + 54°,27, $[M]_{546}$ = + 112°,80; ester propylique *n*, d_D^{25} = 0,9418, n_D^{25} = 1,4597, $[\alpha]_{546}$ = + 42°,64, $[\alpha]_{578}$ = + 37°,33, $[M]_{546}$ = + 83°,57. *Acide (méthyl-3 cyclohexène-6)-yl α-propionique*, d_{25} = 1,0099, n_D^{25} = 1,4785, $[\alpha]_{546}$ = + 78°,71, $[\alpha]_{578}$ = + 68°,68, $[M]_{546}$ = + 132°,20; ester méthylique, d_{25} = 0,9638, n_D^{25} = 1,4622, $[\alpha]_{546}$ = + 69°,67 $[\alpha]_{578}$ = + 60°,81, $[M]_{546}$ = + 126°,80; ester éthylique, d_{25} = 0,9425, n_D^{25} = 1,4579, $[\alpha]_{546}$ = + 63°,27, $[\alpha]_{578}$ = + 55°,50, $[M]_{546}$ = + 124°, (*Méthyl-3 cyclohexylidène*) *acétate d'éthyle*, d_{25} = 0,9577, n_D^{25} = 1,4725, $[\alpha]_{546}$ = — 69°,95. $[\alpha]$ = — 59°,49- $[M]_{546}$ = — 127°,31; (*méthyl-3 cyclohexyli, dène*) *α-propionate d'éthyle*, d_{25} = 0,9570, n_D^{25} = 1,4673, $[\alpha]_{546}$ = — 12°,77, $[\alpha]_{578}$ = — 10°,86, $[M]_{546}$ = — 25°,03. II. Acides méthylcyclohexaniques : on les sépare par hydrogénation des esters éthyléniques au Pt en milieu acétique et saponification; on ne leur a trouvé qu'une seule forme stéréochimique. *Acide (méthyl-3 cyclohexyl) acétique*, d_{25} = 0,9874, n_D^{25} = 1,4606, $[\alpha]_{546}$ = — 6°,86, $[\alpha]_{578}$ = — 6°,03, $[M]_{546}$ = — 10°,56; ester méthylique, d_{25} = 0,9434, n_D^{25} = 1,4456, $[\alpha]_{546}$ = — 5°,21, $[\alpha]_{578}$ = — 4°,64, $[M]_{546}$ = — 8°,85; ester éthylique, d_{25} = 0,9273, n_D^{25} = 1,4436, $[\alpha]_{546}$ = — 4°,96, $[\alpha]_{578}$ = — 4°,42, $[M]_{546}$ = — 9°,12; ester propylique *n*, d_{25} = 0,9125, n_D^{25} = 1,446, $[\alpha]_{546}$ = — 5°,39, $[\alpha]_{578}$ = — 4°,80, $[M]_{546}$ = — 10°,67; ester butylique *n*, d_{25} = 0,9181, n_D^{25} = 1,4455, $[\alpha]_{546}$ = — 5°,14, $[\alpha]_{578}$ = — 4°,56, $[M]_{546}$ = — 10°,89. *Acide (méthyl-3 cyclohexyl)-α-propionique*, d_{25} = 0,9906, n_D^{25} = 1,4649, $[\alpha]_{546}$ = — 1°,95, $[\alpha]_{578}$ = — 1°,69, $[M]_{546}$ = — 2°,31; ester méthylique, d_{25} = 0,9409, n_D^{25} = 1,4492, $[\alpha]_{546}$ = — 2°,83, $[\alpha]_{578}$ = — 2°,44, $[M]_{546}$ = — 5°,20; ester éthylique, d_{25} = 0,9265, n_D^{25} = 1,4465, $[\alpha]_{546}$ = — 2°,54, $[\alpha]_{578}$ = — 2°,28, $[M]_{546}$ = — 5°,21; ester propylique *n*, d_{25} = 0,9206, n_D^{25} = 1,4485, $[\alpha]_{546}$ = — 2°,53, $[\alpha]_{578}$ = — 2°,20, $(M)_{546}$ = — 5°,36. III. Alcools et aldéhydes méthylcyclohexaniques du type (III) : on obtient les alcools par hydrogénation des esters saturés par Na en solution alcoolique, et les aldéhydes par oxydation des alcools. (*Méthyl-3 cyclohexyl éthanol*, d_{25} = 0,9487, n_D^{25} = 1,4701, $[\alpha]_{546}$ = — 7°,59, $[\alpha]_{578}$ = — 6°,65; ...*éthanal*, d_{25} = 0,9272, n_D^{25} = 1,4626, $[\alpha]_{546}$ = — 5°,92, $[\alpha]_{578}$ = — 5°,22, semicarbazone F. 131°-132°; ...*α-propanol*, d_{25} = 0,9550, n_D^{25} = 1,4669, $[\alpha]_{546}$ = — 2°,35, $[\alpha]_{578}$ = — 2°,12; ... *α-propanal*, d_{25} = 0,9251, n_D^{25} = 1°,4650, $[\alpha]_{546}$ = — 1°,37, $[\alpha]_{578}$ = — 1°,15, semicarbazone F. 143°-144°.

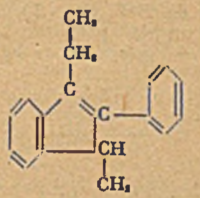
La synthèse d'hydrocarbures tricycliques apparentés au stilbœstrol; PLENTL A. A. et BOGERT M. T. (*J. amer. chem. Soc.*, 1940, 989-995). — En vue d'éclaircir l'effet de la cyclisation de composés, dont la structure s'approche de celle des œstrones, en anneaux à 5 termes saturés ou non saturés ou en anneaux à 6 termes non saturés, et d'établir des relations entre activité physiologique et constitution chimique, les auteurs ont synthétisé plusieurs de ces composés par des méthodes démontrant leur structure. Par condensation d'éthylphénylcyanacétate avec le bromure de α-phényléthyle on obtient *éthyl-α-cyano-α.β-diphénylbutyrate*



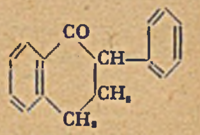
Eb : 157° (0,2 mm.) et comme sous-produits les isomères *α.β-diphénylbutyronitriles*, $C_{16}H_{15}N$, F. 133°. Par saponification de ces 3 produits, les acides isomères α.β-diphénylbutyriques $C_{16}H_{16}O_2$. La cyclisation de ces acides s'effectue par la méthode de Friedel et Craft avec le chlorure de thionyle dans CS_2 :



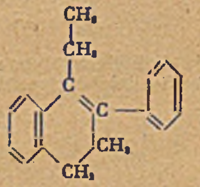
3-méthyl-2-phényl-indanone-1, F. 86°, composé instable de caractère carbolylique. Cette cétone donne avec le réactif de Grignard le *3-méthyl-2-phényl-1-éthyl-indène-1* :



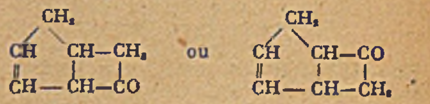
Ethyl-α-cyano-α.γ-diphénylbutyrate, $C_{19}H_{19}NO_2$ Eb : 174°-175° (0,5 mm), par condensation d'éthylphénylcyanacétate avec bromure de β-phényléthyle dans le dioxane. *Acide α.γ-diphénylbutyrique*, $C_{16}H_{16}O_2$, F. 76°, par saponification et décarboxylation de dernier ester. Par cyclisation de l'acide, *2-phényltétralone-1*, F. 79° :



Cette cétone donne avec le réactif de Grignard l'alcool tertiaire *1-éthyl-2-phényl-1.2.3.4-tétrahydronaphtol-1*, $C_{18}H_{20}O$, F. 129° qui par ébullition avec ClH donne *1-éthyl2—phényl-3.4-dihydronaphtalène*, Eb : 80°-90° (0,1 mm).



La réaction du cyclopentadiène et du cétène; BROOKS B. T. et WILBERT G. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 870-871). — Le cétène réagit avec le cyclopentadiène d'une manière analogue au diphénylcétène en donnant des produits différents de ceux qu'on obtient dans la réaction de Diels et Adler. Il se forme une cétone non saturée

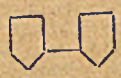


Eb : 157°-159°, qui par hydrogénation donne la cétone saturée correspondante, *bicyclo-(0.2.3)-heptanone-7*, Eb : 164°-165°. Sa structure est confirmée par le fait que NO_3H l'oxyde pour former l'ac. glutarique.

La synthèse de polycyclopentyles; GOHEEN G. E. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 744-749). — D'après des recherches récentes sur les pétroles, la fraction naphténique de ceux-ci serait constituée en grande partie par des composés polycycliques avec des anneaux à 5 atomes de C. L'auteur a établi 2 méthodes de synthèse de ces composés :

1° Par hydrogénation catalytique de cyclopentanone on prépare le cyclopentanol qu'on transforme avec Br_3P, à 0°, en bromure de cyclopentyle. Le réactif de Grignard de ce dernier réagit avec *l*-chlorocyclopentène-2 pour donner *l*-cyclopentylcyclopentène-2 :

(A), qui par hydrogénation catalytique sur Ni Raney donne le bicyclopentyle :

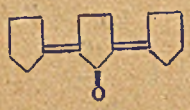


Par l'action de BrH sur (A) et la réaction de Grignard on peut préparer, avec un faible rendement, *3-(cyclopentène-2-yl)-bicyclopentyle* :

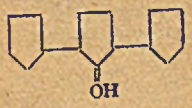
Eb : 140°-141° (10 mm) qui par réduction sur Ni Raney donne le *1.3-bicyclopentylcyclopentane* :

(B)

Eb : 158° (16 mm); 2° La 1.3-bicyclopentylidène-cyclopentanone-2 :



obtenue par condensation de cyclopentanone, est réduite à 160°-170° à *1.3-bicyclopentylcyclopentanol-2*, F. 68°-69° :



Ce composé, déshydraté avec Cl_2Zn à 180°, donne *1.3-bicyclopentyl-cyclopentène* :

Eb : 125°-127° (1 mm) qui se transforme par réduction en *1.3-bicyclopentylcyclopentane*, dont les propriétés physiques diffèrent peu de celles du composé (B), Eb : 147°-148° (12 mm.), les différences étant dues aux différences des proportions des isomères. *3.3'-bicyclopentylbicyclopentyle* :

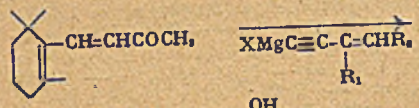
Eb : 183°-185° (3 mm.), par l'action de BrAg sur le réactif de Grignard de 3-bromobicyclopentyle. Les viscosités, densités, réfractions et points d'aniline de ces polycyclopentyles ont été déterminés.

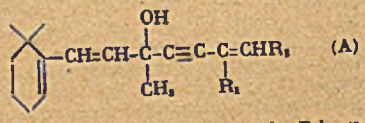
Δ_1-Cyclohexénone et substances apparentées; WHITMORE F. C. et PEDLOW G. W. Jr. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 758-760). — L'oxydation du cyclohexène avec CrO_3 dans l'ac. acétique conduit à la formation de Δ_1-cyclohexenone (37 0/0). De même, 1-méthyl-cyclohexène donne 20 0/0 de Δ_1-méthylcyclohexène-3-one et autant de Δ_1-méthylcyclohexène-6-one. Les réactifs de Grignard, méthylique et éthylique, réagissent avec Δ_1-cyclohexénone en donnant des composés d'addition 1.2- et 1.4; le réactif iso-propylique donne en plus un composé de réduction; le réactif *t*-butylique, le composé d'addition 1,4 seulement.

Bicyclohexylidène-2.2'-sulfone; GRUMMITT O. et HEBBER C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3236). — Préparation de $C_{12}H_{18}SO_2$ par chauffage, dans un tube scellé, de dicyclohexényle avec hydroquinone et SO_2 liquide, p. fusion 76°-77°.

Hydrogénation de l'aniline; WINANS C. F. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **82**, 1215-1216). — L'hydrogénation de l'aniline pour former la cyclohexylamine est catalysée par OCo activé par l'addition de OCa. La réaction se produit lentement à 200° C, rapidement à 285°. La présence de NH_3 est nuisible en raison de son action dissolvante sur le catalyseur. L'addition de dicyclohexylamine améliore le rendement de formation de l'amine primaire.

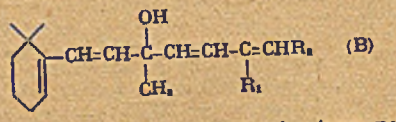
La synthèse de certaines substances non saturées à partir de β-ionone et de vinylacétylènes substitués; THOMPSON A. F. Jr, MILAS N. A. et ROVNO I. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 752-755). — La condensation se produit soit en présence de l'amylate tertiaire de K, soit à l'aide des réactifs de Grignard acétyléniques. On obtient dans les 2 cas des carbinols acétyléniques tertiaires, composés d'addition 1.2-, mais le rendement est supérieur avec la réaction de Grignard :





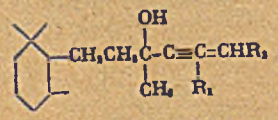
(A)

Par l'action de H_2 en présence de Pd on obtient ensuite :



(B)

Aucun des composés du dernier type ne présente d'activité physiologique analogue à celle de la vitamine A. Les composés suivants du type (A) avec R = 2.2.6-triméthylcyclohexenyl-Δ_1, ont été préparés : *5-hydroxy-5-méthyl-7-(R-)-heptadiène-1.6-yne-3*, $C_{11}H_{16}O_2$, Eb : 155°-160° (2 mm); *5-hydroxy-2.5-diméthyl-7-(R-)-heptadiène-1.6-yne-3*, $C_{14}H_{22}O$, Eb : 165°-170° (2 mm.); *6-hydroxy-3.6-diméthyl-8-(R)-octadiène-2.7-yne-4*, $C_{14}H_{22}O$, Eb : 170°-175°. Type (B) : *5-hydroxy-5-méthyl-7-(R)-heptadiène-1.3.6*; Eb : 155°-160°; *5-hydroxy-2.5-diméthyl-7-(R)-heptatriène-1.3.6*; Eb : 165°-170°; *6-hydroxy-3.6-diméthyl-8-(R)-octatriène-2.4.7*, Eb : 170°-175°. Avec R = 2.2.6-triméthylcyclohexyle, carbinols vinylacétyléniques dérivés de tétrahydroionone :



5-hydroxy-5-méthyl-7-(R)-heptène-1-yne-3, $C_{11}H_{18}O$, Eb : 155°-160°; *5-hydroxy-2.5-diméthyl-7-(R)-heptène-1-yne-3*, $C_{12}H_{20}O$, Eb : 165°-170°; *6-hydroxy-3.6-diméthyl-8-(R)-octène-2-yne-4*, $C_{14}H_{24}O$, Eb : 170°-175°. Carbinols partiellement réduits et provenant du type précédent : *5-hydroxy-5-méthyl-7-(R)-heptadiène-1.3*, Eb : 150°-155°; *5-hydroxy-2.5-diméthyl-7-(R)-heptadiène-1.3*, Eb : 160°-165°; *6-hydroxy-3.6-diméthyl-8-(R)-octadiène-2.4*, Eb : 165°-170°. Carbinols complètement saturés : *5-hydroxy-5-méthyl-7-(R)-heptane*, $C_{11}H_{22}O$, Eb : 145°-150°; *5-hydroxy-2.5-diméthyl-7-(R)-heptane*, $C_{12}H_{24}O$, Eb : 155°-160°; *6-hydroxy-3.6-diméthyl-8-(R)-octane*, Eb : 160°-165°. Tous les p. d'ébullition indiqués sont sous 2 mm.

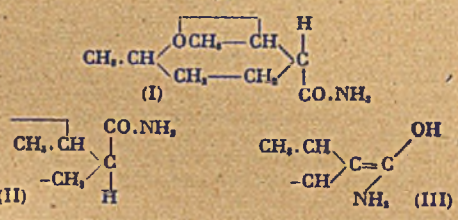
Sur les amides camphoriques. Préparation et propriétés; DELÉPINE M. et BADOCHE M. (*Ann. Chimie*, 1942, **17**, 171-178). — 1° Les *d*-monoamides α et β ont été préparés à partir de l'anhydride *d*-camphorique par le procédé de NOYES et TAVEAU (*Ann. Chem. Journal*, 1904, **32**, 287), basé sur la faible solubilité dans HONa du sel de Na de l'amide β. La purification a été faite par l'acétone. Elle donne : le *d.α-monoacide camphorique* $C_{10}H_{17}O_3N$, aiguilles se porcelanisant à la dessiccation, F. 185°-186°, $[\alpha]_D = +25°$ dans l'alcool (*c* = 6 0/0), $[\alpha]_D = +18°$ dans l'acétone (*c* = 2,6 0/0), donnant des combinaisons équimoléculaires avec l'acétone et l'alcool; et le *d-β-monoamide camphorique* $C_{10}H_{17}O_2N$, F. 194°, $[\alpha]_D = +74°$ dans l'alcool (*c* = 5 0/0), $[\alpha]_D = +69°,5$ dans l'acétone (*c* = 2,5 0/0), ne se combinant pas aux solvants; 2° Le *l*-monoamide α a été obtenu, en mélange avec le diamide *l*-isocamphorique, par action ménagée à froid de $SOCl_2$ sur l'acide isocamphorique et traitement de la solution éthérée par NH_3. On obtient à la fois : le *l.α-monoamide camphorique* $C_{10}H_{17}O_2N$, octaèdres, F. 193°, $[\alpha]_D = -46°,4$ dans l'alcool (*c* = 3,2 0/0) $[\alpha]_D = -47°,9$ dans l'acétone (*c* = 1,1 0/0); le *monohydrate du diamide l-isocamphorique* $C_{10}H_{18}O_2N_2$, OH_2, gros prismes transparents, première fusion F. 132°, seconde fusion F. 160°, $[\alpha]_D = -37°,8$ dans l'eau (*c* = 3,1 0/0) pour l'hydrate, $[\alpha]_D = -41°,25$ pour le corps anhydre; un composé $C_{10}H_{16}ON_2$, F. 187°, $[\alpha]_D = -82°,8$ dans l'alcool (*c* = 3,6 0/0) qui doit être un amide-nitrile; 3° Le *l*-monoamide β a été préparé par le procédé de Noyes (acide *l*-isocamphorique, *l*-α-monoester méthylique et saponification) en remplaçant PCl_5 par $SOCl_2$ pour la préparation du chlorure d'acide. On a obtenu le *l-β-monoamide camphorique* $C_{10}H_{17}O_2N$, cristaux trapus, F. 171°, $[\alpha]_D = -51°,4$ dans l'alcool (*c* = 3,5 0/0); $[\alpha]_D = -56°,9$ dans l'acétone (*c* = 3,3 0/0). On a préparé intermédiairement le *β-amide α-ester méthylique* ou *β-amide α-isocamphorate de méthyle*, F. 158°, $[\alpha]_D = -63°,2$ dans l'alcool (*c* = 3,2 0/0), et accessoirement le *β-amide isocamphorate d'éthyle* $C_{11}H_{19}O_2N$, fines aiguilles, F. 121°, $[\alpha]_D = -51°,5$ dans l'alcool (*c* = 3,3 0/0); 4° Les α et les β-monométhylamides camphoriques ont été préparés : *a*) A partir du méthylimide camphorique $C_{11}H_{17}O_2N$, F. 42°, Eb_{12} : 102°, préparé lui-même par action du sulfate de méthyle sur l'imide camphorique argentique $C_{10}H_{15}O_2NAg$. L'action de HONa à chaud sur le méthylimide donne après neutralisation et cristallisation : *l'α-monométhylamide camphorique* $C_{11}H_{19}O_2N$, F. 248°, $[\alpha]_D = +37°,3$ dans l'alcool (*c* = 1,5 0/0), $[\alpha]_D = +28°,4$ dans l'acétone (*c* = 0,45 0/0) et le *β-monométhylamide camphorique* $C_{11}H_{19}O_2N$, F. 178°, $[\alpha]_D = +63°,3$-65°,9 dans l'alcool (*c* = 3 0/0), $[\alpha]_D = +58°,3$ dans l'acétone (*c* = 2,5 0/0); *b*) A partir de l'anhydride camphorique par action sur la méthylamine en solution aqueuse à froid, puis à 40°.

Préparation des amides hexahydro-para-toluiques $C_8H_{15}ON$; DELÉPINE M. et BADOCHE M. (*Ann. Chimie*, 1942, **17**, 179-182). — Discussion des données antérieures de la littérature. Les auteurs ont opéré comme suit : 1° L'hydrogénation de l'acide *p*-toluique par le Pt-Adams et l'acide acé

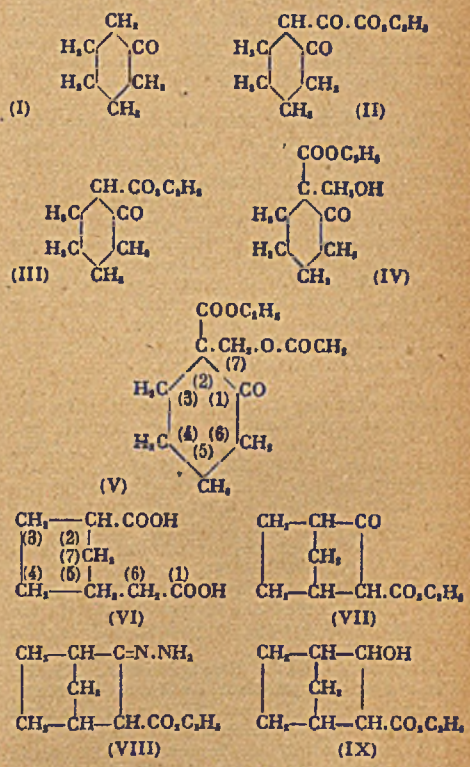
tique a donné un *acide hexahydro-p-toluique cis*, liquide, Eb_{18} : 128°-130°, d^{0} = 1,0266, d^{15} = 1,0140, n^{0} = 1,4605. Chauffage à 235°-240° dans un courant de ClH, cet acide se transforme partiellement en *acide hexahydro-p-toluique trans*, solide, F. 111°. Cet acide traité par $SOCl_2$ à froid puis à l'ébullition, et par NH_3 et l'éther donne l'amide *trans*, lames rectangulaires, F. 236°. L'acide *cis* huileux fournit par le même traitement l'amide *cis*, F. 163°. Des recristallisations successives donnent des amides fondant à des points de fusion intermédiaires entre 163° et 236°, par suite de la formation de cristaux mixtes des deux amides.

Sur la saponification des amides; DELÉPINE M. et BADOCHE M. (*Ann. Chimie*, 1942, 17, 183-212). — La saponification des amides stéréoisomères des acides époxy-2.6 heptane-carboxyliques-3 a conduit à envisager, outre les deux formes céto-amines (I) et alcoolimines (II) une forme énol-amine (III), commune aux deux amides. La nécessité de faire intervenir cette forme dans les réactions des amides s'impose lorsque les molécules ont un ou plusieurs C asymétriques dont l'un est voisin du $CONH_2$, ou lorsque cette fonction peut prendre les positions *cis* et *trans* dans un cycle par lui-même symétrique. Dans le cas d'un seul C asymétrique, il y a racémisation, quelquefois partielle lorsque les formes (I) et (II) réagissent pour leur compte. Dans le cas de plusieurs C asymétriques, l'épimérisation du C asymétrique voisin du CO conduit à deux isomères dont l'un est différent du point de départ, en raison de l'asymétrie du reste de la molécule, mais si l'un des isomères est beaucoup plus stable que l'autre, il subsiste seul (époxydes cités, isomère F. 89°). L'étude nouvelle a porté sur quatre groupes d'amides. 1° d-*amide phényléthylacétique* $C_{10}H_{13}ON$ ou $(C_6H_5)(C_2H_5)CH.CONH_2$, aiguilles, F. 81°, $[\alpha]_D$ = + 52°,6 dans l'alcool (*c* = 4,3 0/0), $[\alpha]_D$ = + 84°,6 dans l'éther (*c* = 3,3 0/0) : la saponification alcaline (soude) donne un acide presque totalement racémisé; cette racémisation s'opère sur l'amide et non sur l'acide qui en est issu, elle précède la saponification et va plus vite qu'elle. La saponification de la *d-anilide phénylacétique* $C_{14}H_{13}ON$ ou $(C_6H_5)(C_2H_5)CH.CO.NH.C_6H_5$, aiguilles incolores, F. 81°,5, $[\alpha]_D$ = + 102° dans l'alcool (*c* = 2,5 0/0), $[\alpha]_D$ = + 147° dans l'éther (*c* = 2,8 0/0), est plus laborieuse que celle de l'amide et s'accompagne d'une isomérisation du groupement $>CH.CO.NHC_6H_5$ en $>C=C(OH)(NHC_6H_5)$. La saponification de l'amide et de l'anilide par ClH redonne l'acide actif; 2° *Amide de la phényl-isosérine :* $C_9H_{12}O_2N_2$ ou $C_6H_5.CH(NH_2).CH(OH).CO.NH_2$ F. 197°-199°, racémique. La saponification alcaline (baryte) provoque une isomérisation en deux acides racémiques, F. 280° et F. 240° (FOURNEAU et BILLETER, *Bull. Soc. Chim.*, 1940, 7, 593), que ClH ne produit pas, à cause de l'épimérisation du H.COH voisin de la fonction amide; 3° Monoamides camphoriques ou acides camphoramiques : *a*) Action de l'eau : L'eau bouillante agissant sur les amides α et β camphoriques et sur les monométhylamides les hydrate et donne en même temps de l'anhydride camphorique et de l'acide *d*-camphorique; le β-amide se transforme partiellement en α-amide, par action du camphorate d'ammoniaque ou de méthylamine sur l'anhydride camphorique. L'action de l'eau se caractérise donc par une tendance à la formation d'un cycle supplémentaire pentagonal. *b*) Action de ClH : on retrouve la même tendance à la cyclisation, mais avec formation de camphorimide ou de méthyl-camphorimide. L'action de ClH 2N sur le *d*-α et le *d*-β monoamides a donné de l'acide camphorique pur, F. 189°-190°, $[\alpha]_D$ = 46°,9-48°,2, et de l'imide camphorique, belles aiguilles sublimables dès 200°, F. 252°-253°, $[\alpha]_D$ = + 6°,2. L'action de l'eau et de ClH à l'ébullition sur les amides *l*-isocamphoriques donne simplement l'acide *l*-isocamphorique sans anhydride ni imide. *c*) Action de HONa : elle fait apparaître l'isomérisation du côté α-amide par l'intermédiaire de la forme énol-amine : elle donne un mélange d'acide camphorique et d'acide isocamphorique. Le diamide isocamphorique donne de même par saponification alcaline ménagée du β-monoamide à cause de l'isomérisation du côté α; 4° Amides hexahydro-*p*-toluiques : en milieu acide (ClH), les configurations primitives sont en gros respectées, et s'il y a isomérisation, elle est très faible avec l'amide *trans*, plus poussée avec le *cis*. En milieu alcalin, l'amide *cis* donne, en gros, moitié de chaque acide, tandis que l'amide *trans* conduit presque intégralement à l'acide *trans*; on peut donc supposer que toute la saponification ne s'effectue pas par l'intermédiaire de la forme énol-amine, mais qu'il subsiste une saponification de l'amide *cis* qui en reste indépendante. De toute façon, il faut conclure de l'ensemble de ces résultats que la fonction amide jouit d'une sensibilité particulière en milieu alcalin quand la structure des molécules se prête à la transformation :

$R_1R_2CHCONH_2 \longrightarrow R_1R_2C=C(OH)NH_2$.



Sur la condensation de l'ester cyclohexanone-carboxylique avec le formaldéhyde. Sur l'acide iso-homo-nor-camphorique; KI-WET-HIONG (*Ann. Chimie*, 1942, 17, 269-315). — 1° L'ester cyclohexanone-carboxylique a été préparé par la méthode de Kotz et Michael modifiée : condensation de l'ester oxalique (I) avec la cyclohexanone en milieu éthéré et en présence de C_2H_5ONa sec, préparé à partir du Na pulvérisé au sein du toluène → ester cyclohexanone-oxalique (II) qui, chauffé au bain de sable quelques heures vers 150° donne, avec un dégagement de CO, l'ester cyclohexanone-1 carboxylique-2 (III). 2° Par une réaction parallèle à celle que GAULT et DALTROFF (*C. R.*, 1939, **209**, 997) ont réalisée à partir de l'ester cyclopentanone-carboxylique, l'ester (III) peut fixer directement une molécule de CH_2O; l'auteur réalise cette condensation en présence de CaO (au lieu de CO_3K_2) et à température inférieure à 5° → ester hydroxyméthyl-2 cyclohexanone-1 carboxylique-2, $C_{10}H_{16}O_4$ ou (IV), assez instable, se décomposant progressivement à la température ordinaire avec perte de CH_2O et indistillable sans décomposition, même sous un vide de 2 mm. Dérivés de (IV) : on n'a pu préparer le phényluréthane ni l'allophanate; le benzoate, huileux, est indistillable même sous pression réduite et incristallisable même après plusieurs semaines; les dérivés caractéristiques de la fonction cétone n'ont pu être isolés; les essais d'hydrolyse acide ou alcaline n'ont pas donné l'acide correspondant mais les produits de l'hydrolyse de l'ester (III). 3° L'ester (IV) ne donne qu'un dérivé stable, le dérivé acétylé : par action de CH_3COCl sur l'ester brut dans la pyridine à 0° → *ester acétyl-hydroxyméthyl-cyclohexanone-carboxylique* $C_{12}H_{18}O_5$ ou (V), liquide visqueux, insoluble dans l'eau et les solvants habituels, Eb_{25} : 171°-172°, Eb_{18} : 168°-169, $Eb_{1,5}$: 153°-154°; d^{20} = 1,0665, d^{15} = 1,0685; n_D^{18} = 1,4613. Dérivés de (V) : un seul dérivé de la fonction cétone, semicarbazone, cristaux blancs, F. 150°; 4° La saponification de (V) par HONa à 40 0/0 donne, par rupture du cycle hexanonique en 1.2 et recyclisation par élimination d'eau entre le OH en 7 et le H du carbone en 5, l'*acide iso-homo-nor-camphorique* $C_9H_{14}O_4$ ou (VI), solide blanc, F. 85°, isomère de l'acide homo-nor-camphorique, F. 137°-137°,5 préparé par HINTIKKA et KOMPPA (*Zentr.*, 1918, 1, 370). Sels de (VI), sels de Na et K déliquescents; sel de Ag, blanc, amorphe, brunissant à la lumière; sel de Pb et Ca, poudres blanches. Esters : *ester diméthylique* $C_{11}H_{18}O_4$, liquide incolore, Eb_{17} : 132°-133°, F. 22° à 25°, *ester diéthylique* $C_{13}H_{22}O_4$, liquide incolore, Eb_{14} : 146°-147°, d^{0}=1,0021, d^{1} =1,0043, n_D^{18} = 1,4469; *ester di-isopropylique* $C_{15}H_{26}O_4$, liquide, Eb_{18} : 160°-162°. L'amide et l'anhydride n'ont pu être obtenus. 5° Les essais d'obtention du nor-camphre par pyrogénation des sels de



Pb et de Ca de (VI) ont été négatifs. Mais son cycle a pu être créé par cyclisation de l'ester diéthylique par Na au sein du toluène → *ester nor-camphre-carboxylique* $C_{10}H_{14}O_3$ ou (VII), huile incolore, légèrement visqueuse, Eb_{20} : 126°-127°, d_{20} = 1,0404, d^{15} = 1,0423, n_D^{15} = 1,5221. Dérivés : pas d'oxime; hydrazone $C_{10}H_{16}O_2N_2$ ou (VIII), cristaux blancs jaunissant à 175°, F. 182°-183°. Tous les essais d'hydrolyse de (VII) par l'eau, HOK, ClH ou l'acide oxalique, en vue d'obtenir le nor-camphre ou l'acide nor-camphre-carboxylique, ont été négatifs; 6° Hydrogénation de (VII) par le Ni-Raney sous 15 kg à 30°-40° en solution alcoolique → *ester nor-bornéol-carboxylique* $C_{10}H_{16}O_3$ ou (IX), liquide, Eb_{15} : 120°-122°. Dérivés de (IX) : *ester acétyl-nor-bornéol-carboxylique* $C_{12}H_{18}O_4$, liquide, Eb_{20} : 138°-139°; par saponification alcaline, acide nor-bornéol-carboxylique $C_9H_{14}O_3$, poudre cristalline blanche, F. 62°-63°, se sublimant vers 110°. Ces résultats établissent la constitution de l'acide (VI) et constituent une extension au

cycle hexanonique de la double réaction de décyclisation et recyclisation mise en évidence dans le cycle pentanonique par Gault et Daltroff.

Effets du solvant dans les réactions d'addition. Addition de l'acide chlorhydrique et de l'acide bromhydrique à l'α-pinène; HENNION G. F. et IRWIN C. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 860-862). — L'addition de BrH et ClH à l'α-pinène se produit rapidement dans des solvants non donneurs d'électrons, lentement dans les solvants donneurs. Du point de vue de la vitesse de réaction les solvants utilisés se rangent pour BrH dans l'ordre décroissant : $CHCl_3$, xylène, heptane, nitrobenzène, dioxane, éther éthyl-*n*-butylique, éther diéthylique; pour ClH, dans l'ordre : $CHCl_3$, xylène, nitrobenzène, CH_3OH, dioxane, éther éthyl-*n*-butylique, éther diéthylique.

Camphre synthétique; HUNT J. K. (*Ind. eng. Chem.*, 1940, **32**, 1167). — Le camphre synthétique, produit à partir du pinène, remplace aux États-Unis le camphre naturel dans la fabrication de matières plastiques et de pellicules photographiques ainsi que pour usages médicaux.

Distillation des stéroïdes sous un vide poussé; HICKMAN K. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1451-1453). — Les stérols les plus communs ont des caractéristiques de solubilité et de volatilité telles qu'on peut les séparer des huiles qui les contiennent par distillation sous vide. C'est le cas par exemple du cholestérol, sitostérol, stigmastérol. Pour les obtenir à l'état de grande pureté, il est toutefois nécessaire de recourir encore aux cristallisations et saponifications. Les stérols moins solubles doivent être séparés par cristallisation ou sublimation.

Des stérols à partir de l'huile de fèves de soja brute.; KRAYBILL H. R., THORNTON M. H. et ELDRIDGE K. E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1138-1139). — La concentration des stérols, dont 20 à 25 0/0 sont constitués par le stigmastérol, s'effectue par adsorption à travers une colonne de silicate d'Al, puis par extraction avec méthanol et recristallisation. P. fusion du mélange purifié, 134°-136° C. Ces stérols restant dans l'huile, combinés en partie sous forme d'esters, sont récupérés par saponification.

Stérols. CXIV. Sapogénines. XLIII. Produits d'oxydation de la tigogénine; MARKER R. E., TURNER D. L. et ULSHAFER P. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 763-767). — Par oxydation de tigogénone avec NO_3H on obtient *tigogénine-2.3-biacide-lactone*, $C_{27}H_{42}O_5$, F. 242°-244°. *Le biacide 2.3-gitogénoïque*, $C_{27}H_{44}O_8$. 1/2 H_2O est obtenu par oxydation de la tigogénine avec CrO_3, F. 216°-219°. Ce produit, oxydé avec NO_3H donne l'*ac. 16-céto-bis-nor-allo-isolithobilianique*, $C_{23}H_{34}O_7$, F. 295°-298°, déc. *Dioxime de l'ac. tigogenoïque*, $C_{27}H_{44}O_8N_2$ déc : 250°, à partir de l'acide, $COOCH_3K$, hydroxylamine et méthanol.

L'étude de la structure de ces composés et de quelques autres corps déjà obtenus antérieurement confirmerait l'hypothèse des auteurs que la chaîne latérale des sapogénines stéroïdales est un cétal interne d'une γ.o'-dihydroxy-cétone.

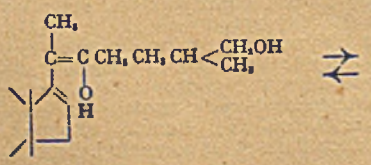
Stérols. CXV. Sapogénines. XLIV. La rel tion entre diosgénine et cholestérol; MARKER R. E. et TURNER D. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 767-771). — La diosgénine a été transformée en colestérol à l'aide des réactions suivantes : la diosgénine a été réduite avec amalgame de Zn en solution alcoolique; on obtient la *tétrahydrodiosgénine* $C_{27}H_{46}O_3$; F. 178°-179°. Les OH du dernier composé ont été remplacés par Br à l'aide de Br_3P, le produit obtenu a été réduit avec Na en alcool propylique. On obtient par distillation sous pression réduite *Δ-cholestène* et *cholestérol*. Cette transformation est considérée par les auteurs comme preuve définitive de l'identité des squelettes carboniques de la sapogénine stéroïdale et du cholestérol, à 27 atomes de C.

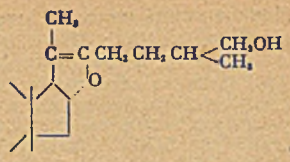
Triacétate de tétrahydrodiosgénine $C_{33}H_{52}O_6$ F. 119°,5; *tribenzoate*, F. 166°-167°. *Tétrahydrotigogénine* $C_{27}H_{46}O_3$, F. 195°-197°, de tétrahydrodiosgénine avec H_2 et oxyde de Pt commt catalyseur; triacétate et tribenzoate. *Acétate de 7-cétodiosgénine* $C_{27}H_{44}O_4$, F. 184°-187°, par oxydation de l'acétate de diosgénine avec CrO_3, puis réduction avec Zn. La semicarbazone de l'acétate de 7-cétodiosgénine traitée avec éthylate de Na donne *3.5-déhydro-désoxytigogénine*, $C_{27}H_{44}O_3$, F. 163°-165°. *4-déhydrodésoxytigogénine*, $C_{27}H_{44}O_3$, F. 145°,5-146°, par réduction de 4-déhydrotigogénone avec amalgame de Zn ou par Zn + ClH. *3.5-dehydrodésoxytigogénine*, $C_{27}H_{44}O_3$, F. 168°-169°, à partir de 4-déhydrotigogéninone avec isopropylate d'Al et alcool isopropylique. Le dernier composé traité avec H_2 en présence de Pd-SO_4Ba fournit la *désoxytigogénine* $C_{27}H_{46}O_3$, F. 173°. *4.6-déhydrotigogénone* $C_{27}H_{42}O_3$ F. 207°-209°, par l'action d'isopropylate d'Al sur un mélange de diosgénine, benzoquinone et toluène, *3-chloroadésoxytigogénine* $C_{27}H_{45}O_2Cl$, F. 204°-207° par réduction de chlorodésoxydiosgénine avec le catalyseur d'Adams ou par chloruration de la tigogénine. *2-déhydrodésoxytigogénine* $C_{27}H_{44}O_3$, F. 163°-166°, à partir du composé précédent. *épi-4-déhydrotigogénine* $C_{27}H_{42}O_3$, F. 208°-210°, par traitement de 4-déhydrotigogénone avec l'isopropylate d'Al en solution isopropylique.

Stérols. CXVI. Sapogénines. XLV. La configuration de l'isosarsasapogénine; MARKER R. E., TURNER D. L., WAGNER R. B. et ULSHAFER P. R. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 772-773). — L'oxydation de la smilagénine par l'ac. persulfurique donne le même pregnantriol-3 (β)-16.20 qu'on obtient avec la sarsasapogénine. La réaction de la tigogénine, diosgénine et smilagénine avec le réactif de Grignard conduit à la formation d'isomères de 22-éthyl-dihydrosapogénine. Les auteurs voient dans ces faits une confirmation de l'hypothèse que la structure des isosarsapogénines (togogénine, smilagénine et diosgénine) diffère de celle de la sarsapogénine en C-22 et non en C-16 ou 20. *Allo-pregnantriol-3* (β); *16, 20*, $C_{21}H_{36}O_3$, F. 235°-237°, par oxydation de la tigogénine avec $S_2O_8K_2$; *allopregnanetriol-(α), 16, 30*, F. 210°-212°; par oxydation de l'epi-tigogénine. *22-éthyldihydrotigogénine* $C_{29}H_{52}O_3$, F. 192°-194°, réaction de la diosgénine avec le bromure d'éthylmagnésium en présence du catalyseur d'Adams.

Stérols. CXVII. Sapogénines. XLVI. La structure de pseudosapogénines; MARKER E. E., TURNER D. L., WAGNER R. B., ULSHAFER P. R., CROOKS H. M. Jr et WITTLE E. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 774-777).

L'étude des produits d'oxydation de pseudosapogénines et de leurs produits d'hydrolyse conduit les auteurs à admettre que ces composés peuvent exister sous les 2 formes tautomères :





L'oxydation du biacétate de dihydropseudotigogénine ou du biacétate de pseudotigogénine par CrO_3 conduit au même produit $C_{21}H_{34}O_7$, F. 102°-104°. L'hydrolyse de ce corps A avec les alcalis ou les acides fournit *Δ_{16}-allo-pregnenol-3(β)-one-20*, $C_{21}H_{34}O_3$, F. 202°-204°. L'oxydation ultérieure de (A) avec CrO_3, fournit l'*ac. 3-hydroxytio-allo-bilianique* $C_{19}H_{30}O_3$, F. 246°-247°; sa réduction avec isopropylate d'Al ou en présence d'oxyde de Pt avec H_2, conduit à la formation d'*allo-prégnanetriol-3 16 20*, $C_{21}H_{36}O_3$, F. 285°-288°; la réduction avec Na dans l'alcool isopropylique donne *allo-prégnanediol-3(β), 20(α)*; $C_{21}H_{36}O_2$, F. 214°-216°. L'oxydation de la pseudodiosgénine avec CrO_3, conduit à la formation d'un corps (B), $C_{21}H_{34}O_7$, F. 84°-86° qui, par réduction catalytique mitigée, donne le corps (A), par hydrolyse, *$\Delta_{5,16}$-prégnadienol-3(β)-one-20*, $C_{21}H_{32}O_2$, F. 213°-215°, par réduction avec Na, *Δ_5-prégnenediol-3(β), 20(α)*, F. 171°-176°, par réduction avec isopropylate d'Al, *Δ_5-prégnanetriol-3(β), 20(α)*, F. 171°-176°, par réduction avec isopropylate d'Al, *Δ_5-prégnanetriol-3.16.20*, $C_{21}H_{36}O_3$, F. 281°-285°.

Stérols. CXVIII. L'action de l'acide sélénieux sur le Δ_5-prégnenediol et sur le Δ_5-androsténediol; MARKER R. E., CROOKS H. M. Jr. et WITTBECKER L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 777-779). — On prépare le *Δ_5-prégnenetriol-3.4.20*, $C_{21}H_{34}O_3$, F. 207°-210°, par oxydation du biacétate de Δ_5-prégnenediol-3(β), 20(α) avec SeO_2H_2. La déshydratation de ce composé avec ClH conc. donne *Δ_4-prégnenol-20(α)-one-3*, $C_{21}H_{32}O_2$, F. 158°-160°, lequel oxydé avec CrO_3, donne la *prostérone*. L'oxydation de Δ_5-androsténediol-3.17 avec SeO_2H_2 fournit *Δ_5-androsténetriol-3.4.17*, $C_{19}H_{30}O_3$, F. 258°-261°, qui déshydraté par ClH donne *testostérone*.

Stérols. CXIX. Sapogénines. XLVII. Prégnanetriols de pseudosapogénines; MARKER R. E., TURNER D. L., WAGNER R. B., ULSHAFER P. R., CROOKS H. M. Jr et WITTLE E. L. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 779°-782°). — Par oxydation du biacétate de pseudotigogénine avec CrO_3 suivie de réduction catalytique avec H_2 on obtient l'*allo-prégnanetriol-3(β)*, 16.20(β), $C_{21}H_{36}O_3$, F. 286°-288°, qui par hydrolyse avec ClH ou OHNa donne *Δ_{16}-allo-prégnenedione-3.20*. Le biacétate de la dihydrosarsasapogénine donne dans les mêmes conditions l'isomère *prégnanetriol-3(β).16.20(β)*, F. 236°-240°; le biacétate de l'épi-sarsasapogénine, *prégnanetriol-3(α).16.20(β)*, F. 203°-206°, le biacétate de l'épi-pseudotigogénine l'isomère *allo-prégnanetriol-3(α)*, 16.20(β), F. 263°265°. Le dernier composé n'est pas identique avec l'allo-prégnanetriol de l'urine de juments gravides. L'oxydation de l'acétate de pseudidésoxysarsasapogénine avec CrO_3 et réduction successive avec le catalyseur Pd-SO_4Ba, donne prégnanone-20, F. 116°. La réduction de Δ_{16}-allo-prégnenol-3(β)-one-20 avec l'isopropylate d'Al donne un produit $C_{21}H_{34}O_3$, F. 188°-190° qui, réduit catalytiquement, fournit l'*allo-prégnanediol-3(β)*, 20(β), $C_{21}H_{36}O_2$, F. 192°-194°. Par hydrolyse des produits d'oxydation des pseudosapogénines on obtient l'acide α-méthylglutarique.

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

Stabilité thermique du furfural; DUNLOP D. P. et PETERS F. N. Jr. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1639-1641). — Le furfural, chauffé à 140° C. pendant 280 heures ne se décompose qu'en proportion de 0,28 0/0; à 140° pendant 180°, la décomposition n'est que de 0,32 0/0. A 230°, la décomposition est plus rapide, mais encore compatible avec ses utilisations industrielles pendant de courtes durées. La vitesse de décomposition est accrue, à cette température, avec l'augmentation de l'humidité et au contact de certains métaux.

Recherches sur la furfurylation des phénols. Application à diverses synthèses dans la série du propyl-α-coumaranne; NORMANT H. (*Ann. Chimie*, 1942, **17**, 335-348). — I. — Ethers furfuryliques. 1° La condensation du bromure de furfuryle avec les phénates alcalins donne comme produits principaux soit des éthers furfuryliques, soit des furfurylphénols selon la nature du solvant. Phénate de Na → *furfuroxybenzène* $C_{10}H_{11}O_2$ ou $C_6H_5.O.CH_2.C_4H_3O$, liquide, Eb_{20} : 139°-140°, d^{17} = 1,124, n^{17} = 1,5535; et *furfuroxy-1 furfuryl-2 benzène* : $C_{16}H_{14}O_3$ ou (1) $C_4H_3O.CH_2.O\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2.C_4H_3O$ (2), liquide, Eb_{14} : 203°-205°, Eb_3 : 174°-175°, d^{16}_{16} = 1,168, n^{16} = 1,5674. *P*-crésylate de Na → *furfuroxy-1 méthyl-4 benzène* $C_{12}H_{12}O_2$ ou (4) $CH_3\text{-}C_6H_4\text{-}O.CH_2.C_4H_3O$ (1), aiguilles prismatiques, F. 50°,5-51°; et *furfuroxy-1 furfuryl-2 méthyl-4 benzène* $C_{17}H_{16}O_3$ ou (1) $C_4H_3O.CH_2O\text{-}C_6H_3(CH_3)$ (4).$CH_2.C_4H_3O$ (2), liquide à odeur de café, Eb_{11} : 208° (non corr.), $d^{16,5}_{16}$ = 1,157, $n^{16,5}$ = 1,5633. On a préparé de même : *furfuroxy-1 chloro-4 benzène* $C_{11}H_9O_2Cl$ ou (4) Cl. $C_6H_4.O.CH_2.C_4H_3O$ (1), aiguilles, F. 30°-31°; *furfuroxy-1 t.-butyl-4 benzène* $C_{15}H_{18}O_2$ ou (4)$C_4H_9.C_6H_4.O.CH_2.C_4H_3O$(1), petits cristaux, F. 33°; *furfuroxy-1 nitro-4 benzène* : $C_{11}H_9O_4N$ ou

(4) $NO_2C_6H_4.O.CH_2.C_4H_3O$ (1),

aiguilles jaunâtres, F. 98°,5-99°; *furfuroxy-1 méthoxy-2 benzène* : $C_{12}H_{12}O_3$ ou

(2) $CH_3O.C_6H_4.O.CH_2C_4.H_3O$(1),

aiguilles, F. 39°,5-40°; *furfuroxy-1 méthyl-2 benzène* : $C_{12}H_{12}O_2$ ou

(2) $CH_3.C_6H_4.O.CH_2.C_4.H_3O$ (1),

liquide, Eb_{14} : 140°-141°, d^{16} = 1,098, n^{16} = 1,5481; 2° On a pu également obtenir quelques éthers-oxydes par condensation du furyl-carbinol avec des dérivés benzéniques à halogène mobile : chloro-1 dinitro-2.4 benzène → *furfuroxy-1 dinitro-2.4 benzène* :

$C_{11}H_8O_6N_2$ ou

(2.4) $(NO_2)_2.C_6H_3.O.CH_2.C_4H_3O$ (1),

petites paillettes jaunâtres, F. 154°,5; 3° L'hydrogénolyse des éthers furfuryliques par l'alcool et Na provoque leur scission en phénols et méthyl-α furanne (sylvane), isolé avec des rendements de l'ordre de 65 0/0. L'auteur donne une interprétation de cette réaction basée sur la théorie de résonance électronique de PRÉVOST et KIRRMANN (*Bull. Soc. Chim.*, 1931, **49**, 194, 1909). L'hydrogénolyse de l'éther furfurylique de l'*o*-furfurylphénol donne secondairement du *difurfuryl-2.3 phénol* $C_{16}H_{14}O_2$, liquide visqueux, Eb_3 : 188°-191°, d^{17} = 1,1778, n^{17} = 1,5719; phényluréthane $C_{23}H_{19}O_4N$, aiguilles soyeuses, F. 129°,5; 4° Les organo-magnésiens mixtes scindent les éthers furfuryliques en phénols, tandis que les radicaux alcoyle et furfuryle se soudent pour donner des alcoyl-furyl-méthanes. Chlorure ou bromure de *n*-butyle → *amyl-α furanne* $C_9H_{14}O$ ou $C_5H_{11}.C_4H_3O$, liquide d'odeur agréable, $Eb_{20,5}$ 64°-65°, d_{16} = 0,838, n^{19} = 1,4482; *chloromercuri-5 amyl-2 furanne* $C_9H_{13}OHgCl$ ou $ClHg.C_4H_2O.C_5H_{11}$, cristaux blanc crème, F. 84°-85°.

II. — Furfurylphénols. Ils ne peuvent être préparés par condensation des phénols avec les alcools ou leurs halogénures à cause de la sensibilité du furyl-carbinol ou de son bromure aux réactifs acides. Ils ont été obtenus par les procédés suivants : 1° Réarrangement thermique des éthers furfuryliques. Oxyde de furfuryle et phényle vers 230°-235° → phénol ordinaire et *p*-furfurylphénol (dérivé oxyacétique $C_{13}H_{12}O_4$, aiguilles soyeuses, F. 123°; phényluréthane $C_{18}H_{15}O_3N$, aiguilles, F. 106°-107°). L'*o*-furfurylphénol se décompose à cette température en phénol, eau et *méthyl-α-benzofuranne*, liquide, Eb_{14} : 88°-90° (non corr.), d_{15} = 1,051, n_D^{22} = 1,5558. Ether furfurylique du *p*-crésol → *o*-furfuryl-*p*-crésol (dérivé oxyacétique $C_{14}H_{14}O_4$, aiguilles soyeuses, F. 127°,5-128°); 2° Condensation du bromure de furfuryle avec les phénates alcalins en milieu toluénique. Phénate de Na → avec 15 0/0 d'éther furfurylique, 35 0/0 d'*o*-*furfurylphénol* $C_{11}H_{10}O_2$ ou (1) $OH.C_6H_4.CH_2.C_4H_3O$ (2), liquide épais à odeur de café, Eb_{14} : 151°-153°, d^{17} = 1,157, n^{17} = 1,5689. Dérivés : phényluréthane $C_{18}H_{15}O_3N$, aiguilles soyeuses, F. 99°-100°; *acide (furfuryl-2 phénoxy)-acétique* $C_{13}H_{12}O_4$ ou (2)$C_4H_3O.CH_2.C_6H_4.O.CH_2.COOH$, aiguilles, F. 126°; *méthoxy-1 furfuryl-2 benzène* $C_{12}H_{12}O_2$ ou (1)$CH_3O.C_6H_4.CH_2.C_4H_3O$(2), liquide, Eb_{11} : 136°, d^{12} = 1,108, n^{12} = 1,5526; *méthoxy-1 difurfuryl-2.6 benzène* $C_{17}H_{16}O_3$ ou (1)$CH_3.O.C_6H_3(CH_2C_4H_3O)_2$ liquide visqueux, Eb_{13} : 214°, d_{15} = 1,153, n^{16} = 1,5655. A partir du *p*-crésol → *hydroxy-1 furfuryl-2 méthyl-4 benzène* :

$C_{12}H_{12}O_2$

ou (4) $CH_3.C_6H_3.COH$ (1) $CH_2C_4H_3O$ (2)

liquide visqueux, Eb_{14} : 168°-170°, d^{16} = 1,143 n^{16} = 1,5703. Dérivés : *acide (furfuryl-2, méthyl-4 phénoxy)-acétique* $C_{14}H_{14}O_4$, aiguilles F. 127°,5-128°; *méthoxy-1 furfuryl-2 méthyl-4 benzène* $C_{13}H_{14}O_2$, liquide visqueux, Eb_{11} : 150°, d^{7}_{6} = 1,100, n^{7} = 1,5543; 3° Réduction par C_2H_5OH et Na des furyl-anisyl-carbinols obtenus par condensation du furfural et des bromures d'anisylmagnésium. A partir du bromure de *p*-anisyle → *méthoxy-1 furfuryl-4 benzène* : $C_{12}H_{12}O_2$ ou (1) $CH_3O.C_6H_4.CH_2.C_4H_3O$ (4), liquide, Eb_{11} : 144°-145°, d_{16} = 1,105, n_D^{0} = 1,5509. L'hydrogénation catalytique des composés furanniques a été effectuée par H_2 sous pression à 110°, sans solvant, en présence de Ni Raney; les rendements sont très bons. A partir de l'*o*-furfuryl-phénol → *hydroxy-1 tétrahydrofurfuryl-2 benzène* $C_{11}H_{14}O_2$ ou (1)$OH.C_6H_4.CH_2.C_4H_7O$(2), liquide visqueux à odeur de thymol, Eb_{10} : 142°-144°, Eb_{14} : 154°-156°, d^{5} = 1,107, n_D^{6} = 1,5402. A partir de l'éther méthylique de l'*o*-furfurylphénol → *méthoxy-1 tétrahydrofurfuryl-2 benzène* $C_{12}H_{16}O_2$ ou (1)$CH_3O.C_6H_4.CH_2.C_4H_7O$ (2), liquide, Eb_{11} : 143°-144°, $d^{15,5}_{15}$ = 1,073, $n^{15,5}$ = 1,5327. A partir du méthoxy-1 furfuryl-4 benzène → *méthoxy-1 tétrahydrofurfuryl-4 benzène* :

$C_{12}H_{16}O_2$ ou

(1)$CH_3O.C_6H_4.CH_2.C_4H_7O$ (2)

liquide, Eb_{13} : 153°, d_{16} = 1,066; n^{15} = 1,5305. A partir du phénate de furfuryle → *tétrahydrofurfuroxybenzène* :

$C_{11}H_{14}O_2$ ou $C_6H_5O.CH_2.C_4H_7O$,

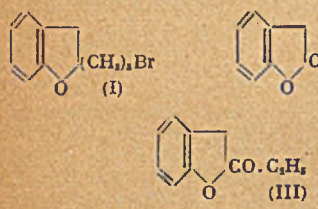
liquide à odeur d'oranges amères, Eb_{17} : 144°-145°, Eb_{10} : 132°-134°, d_{15} = 1,077, n^{15} = 1,5256.

III. — Dérivés du propyl-α coumaranne : 1° Synthèses à partir de l'éther méthylique de l'*o*-tétrahydrofurfurylphénol. L'action d'un lent courant de BrH pur à chaud a donné le phénol dibromé :

(1) $OH.C_6H_4.CH_2.CHBr.(CH_2)_2Br$ (2)

cyclisable par HOK en *(bromo-3 propyl)-2 coumaranne* $C_{11}H_{13}OBr$ ou (I), liquide d'odeur agréable, Eb_3 : 140°-141°, $d^{19,5}$ = 1,378, $n^{19,5}$ = 1,5632. Hydrolyse de (I) → *propyl-2 coumaranne* $C_{11}H_{14}O$, liquide à odeur douce, Eb_{14} : 107°, d_{16} = 0,998, n_D = 1,5202. Action de l'acétate de Ag et l'acide acétique sur (I) → *acétate de propyl-2 coumaranne* $C_{13}H_{16}O_3$, liquide visqueux, Eb_3 : 140°-141°, d^{19} = 1,125, n_D^{19} = 1,5303. Saponification du précédent par $Ba(OH)_2$ → *(propylol-3)-2 coumaranne*, Eb_3 : 136°-138°, d_{16} = 1,128, n_D^{5} = 1,5523; phényluréthane $C_{18}H_{19}O_3N$, prismes hexagonaux, F. 137°. Action de CHNa sur (I) en milieu alcoolique → *(cyano-3 propyl)-2 coumaranne* $C_{12}H_{13}ON$, liquide gras, d'odeur amylique, Eb_{14} : 164°-165°, d^{10} = 1,091, n^{10} = 1,5376. Saponification du nitrile en milieu hydroalcoolique → *(carboxy-3 propyl)-2 coumaranne* $C_{12}H_{14}O_3$, lamelles brillantes, F. 64°. Action de $SOCl_2$ puis de l'ammoniaque sur l'acide → *(carbonylamide-3 propyl)-2 coumaranne* $C_{12}H_{15}O_2N$ poudre cristalline blanche, F. 123°-124°. Chauffage de (I) avec la phtalimide potassée → *(phtalimido-3 propyl)-2 coumaranne* $C_{19}H_{17}O_3N$, cristaux brillants, F. 100°. Action de CH_3ONa sur (I) au bain-marie → *(méthoxy-3 propyl)-2 coumaranne* $C_{12}H_{16}O_2$, liquide, Eb_{11} : 145°-146°, d_{16} = 1,0467, $n^{16,5}$ 1,5207. Action de HOK alcoolique à chaud sur (I) → *(éthoxy-3 propyl)-2 coumaranne* $C_{13}H_{18}O_2$, liquide d'odeur agréable, Eb_4 : 141°, Eb_{11} : 152°, d_{16} = 1,030, n^{9} = 1,5199; 2° Synthèses à partir de l'*o*-allylphénol. Celui-ci est acétylé et bromé, le composé obtenu est désacétylé par CH_3OH contenant 1 0/0 de ClH gazeux, puis cyclisé par HOK aqueux à 30 0/0; le bromure obtenu est condensé avec le malonate d'éthyle monosodé et le diester non isolé est saponifié → *acide (α-méthyl-coumaranyl)-malonique* $C_{12}H_{12}O_5$, cristaux brillants, F. 215°. Décarboxylation de l'acide → *(propyloïque-3)-2 coumaranne* $C_{11}H_{12}O_3$ ou (II), paillettes brillantes, F. 56°. Agitation de (II) en solution dans C_6H_6 avec un mélange de CH_3OH et SO_4H_2 → *α-coumaranyl-propionate de méthyle* $C_{12}H_{14}O_3$, liquide, $Eb_{11,5}$: 163°-164°, d_{16} = 1,140, n^{1} = 1,5255. Réduction de cet ester par C_2H_5OH et Na → *phényl-5 pentanediol-1.4* $C_{11}H_{16}O_2$, liquide visqueux, Eb_{12} : 173°, d^{5}_{16} = 1,109, n_D^{15} = 1,5453; diphényluréthane $C_{25}H_{26}O_4N_2$, cristaux rhombiques, F. 83°. Action de l'ammoniaque sur l'ester → *(propylamide-3)-2 coumaranne* $C_{11}H_{13}O_2N$, petites aiguilles blanches, F. 122°. Déshydratation de l'amide par P_2O_5 → nitrile impur hydrogéné par H_2 sous pression à 130° en présence de Ni Raney en *(propylamine-3)2 coumaranne* $C_{11}H_{15}ON$, liquide, de saveur très amère, Eb_4 : 124°., $Eb_{11,5}$: 157°, d = 1,067, n^{9} = 1,5475; chlorhydrate $C_{11}H_{16}ONCl$, paillettes blanches hygroscopiques, F. 145°-146°; picrate $C_{17}H_{18}O_8N_4$, aiguilles jaunes, F. 174°. Chauffage de l'amine avec l'anhydride phtalique → poudre blanche amorphe, F. 163°, non identifiée, donnant à chaud la phtalimide ci-dessus décrite, F. 100°. 3° Synthèses à partir de l'acide coumarilique. L'action du chlorure de cet acide sur le bromure d'éthylzinc ou l'action du benzofuronitrile sur le bromure d'éthylmagnésium → *coumaryléthylcétone ou (propylone-1)-2 benzofuranne* $C_{11}H_{10}O_2$ ou (III), aiguilles à odeur de citron, F. 51°,5, Eb_{10} : 142°; semicabazone, aiguilles blanches soyeuses, F. 201°; dinitro-2.4 phénylhydrazone, aiguilles feutrées rouge orangé, F. 206°.

Décomposition de l'hydrazone de (III) par HOK en poudre → *propyl-2 benzofuranne* $C_{11}H_{12}O$ ou (IV), liquide d'odeur agréable, $Eb_{11,5}$: 107°-108°, $d_{0}^{0,5}$ = 1,0195, $n^{0,5}$ = 1,5476. Hydrogénation catalytique de (IV) à 130°-140° → *propyl-2 coumaranne*, déjà obtenu. Hydrogénation de (III) → *(propyl-1)-2 benzofuranne ou couramyl-éthylcarbinol* $C_{11}H_{14}O_2$ liquide, Eb_{16} : 149°, d_{0}^{0} = 1,116. n_D^{0} = 1,5598.



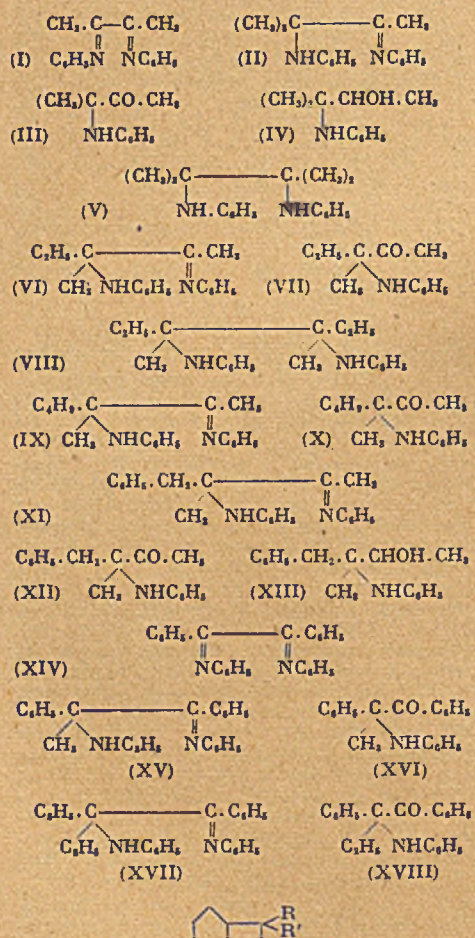
Sur la quinone de l'α-tocophérol; Karrer P. et Geiger A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 455-459). — Les auteurs ont é udié l'oxydation du *d.l.*α-tocophérol par Cl_3Au, Cl_3Fe et NO_3Ag. Avec Cl_3Au et Cl_3Fe, ils ont pu obtenir la quinone de l'α-tocophérol à l'état pur. Avec NO_3Ag, on n'obtient qu'un mélange d'α-tocophérol et de sa quinone. Les produits obtenus par l'action de Cl_3Au et Cl_3Fe, qui ont seuls été étudiés au point de vue biologique, ne présentent aucune activité vitaminique.

(Allemand.)

Recherches sur les dérivés du pyrrole VI; Rinkes I. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 650-655). — Par nitration de l'acétyl-2-triodo-3.4.5-pyrrole on obtient le nitro-2-triiodo-3.4.5-pyrrole. En nitrant le benzoyl-2-triiodo-3.5.4-pyrrole, il se forme le benzoyl-2-diiodo-2.4-nitro-5-pyrrole. Par action ultérieure de NO_3H sur ce dernier composé on obtient de la diiodomaléinimide. En chauffant en tube scellé à 235° le benzoyl-2-pyrrole avec $(CH_3CO)_2O$, on obtient le *benzoyl-2-acétyl-5-pyrrole* F. 103°-104°.

(Allemand.)

Action des dérivés organomagnésiens sur les dérivés diphényliminés de quelques α-dicétones. Cyclisation des α-anilinocétones obtenues; Garry M. (*Ann. Chimie*, 1942, **17**, 5-99). — I. — Action des dérivés organomagnésiens sur le di- (phénylimino)-2.3 butane ou diacétyle-dianile (I). 1° $IMgCH_3$: A) *En milieu éthéré* on a le *méthyl-3-phénylamino-3-phénylimino-2-butane* $C_{17}H_{20}N_2$ ou (II), cristaux incolores, F. 66° picrate, F. 150° (décomposition); dérivé acétylé, plaquettes incolores, F. 242°. L'hydrolyse ClH de (II) donne la *méthyl-3-phényl-amino- 3- butanone - 2* $C_{11}H_{13}ON$ ou (III), feuillets incolores, F. 62°, Eb_{24} : 154°-155°; oxime, F. 142°; semicarbazone, aiguilles incolores, F. 182°; picrate, aiguilles jaunes, F. 112°; dérivé acétylé, cristaux incolores, F. 74°; iodométhylate, F. 175° (déc.), assez instable, décomposé par HONa. La réduction de (III) par Na et l'alcool donne le *méthyl-3-phénylamino-3-butanol-2*, $C_{11}H_{17}ON$ ou (IV), liquide incolore à fluorescence violette, Eb_{17} : 149°; phénylurétthane-phénylurée, F. 191°; picrate, aiguilles jaunes, F. 110°, très instable. B) *En milieu benzénique* on a le *diméthyl-2.3-diphényldiamino-2.3-butane* $C_{18}H_{24}N_2$ ou (V), cristaux incolores, F. 37°, Eb_{18} : 216°-217°; dichlorhydrate, cristaux incolores, F. 190° (déc.); monopicrate, F. 163°; monosulfate, F. 190° (déc.); 2° $IMgC_2H_5$: A) *En milieu éthéré* on a le *méthyl-3-phénylamino-3-phénylimino-2-pentane* $C_{19}H_{22}N_2$ ou (VI), aiguilles incolores, F. 95°, Eb_{20} : 218°-219°; picrate, aiguilles jaunes, F. 143°-144°; dérivé acétylé, prismes incolores, F. 219°. L'hydrolyse ClH de (VI) donne la *méthyl-3-phénylamino-3-pentanone-2*, $C_{12}H_{17}ON$ ou (VII), paillettes incolores, F. 45°, Eb_{18} : 153°-154°; picrate, cristaux cubiques jaunes, F. 95°; oxime, F. 82°, très irritante, qui peut être obtenue par action de C_2H_5MgI sur la *phénylimino-3 butanone-oxime-2* ou diacétyle-oxime-anile, F. 118°, préparée elle-même par action de l'aniline et l'alcool sur la diacétyle-monoxime. B) *En milieu benzénique* on a le *diméthyl - 3.4 - diphényldiamino - 3.4 - hexane* $C_{20}H_{28}N_2$ ou (VIII), F. 68°-72° (peut être mélange de deux stérésisomères, F. 89° et 65°); dichlorhydrate; picrate, paillettes jaunes, F. 138° (déc.); 3° $BrMg\text{-}nC_4H_9$: A) *En milieu éthéré* on a le *méthyl-3-phénylamino-3-phénylimino-2-heptane* $C_{20}H_{26}N_2$ ou (IX), cristaux, F. 74°, Eb_{16} : 225°-230°. L'hydrolyse ClH de (IX) donne la *méthyl-3-phénylamino-3 heptanone-2*, $C_{14}H_{21}ON$ ou (X), aiguilles brillantes, F. 86°; picrate, prismes jaunes, F. 130°; dérivé acétylé, aiguilles incolores, F. 71°-74°; oxime, poudre blanche irritante, F. 96°. B) *En milieu benzénique*, on a pu isoler seulement le *dichlorhydrate du diméthyl-5.6 diphényldiamino-5.6 décane* $C_{24}H_{36}N_2$, 2 ClH, F. 135°. 4° $ClMgCH_2C_6H_5$: A) *En milieu éthéré* on a



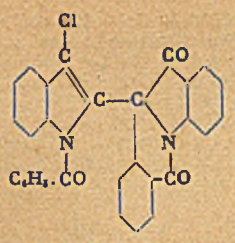
le *phényl-4 méthyl-3 phénylamino-3 phénylimino-2 butane*, $C_{23}H_{24}N_2$ ou (XI), aiguilles brillantes, F. 100°. L'hydrolyse ClH de (XI) donne la *phénylméthyl-3 phénylamino-3 butanone-2*, $C_{17}H_{19}ON$ ou (XII), cristaux, F. 74°, Eb_{16} : 208°-210°; picrate, poudre cristalline jaune, F. 125°; oxime, poudre blanche, F. 178°. La réduction de (XII) par Na et l'alcool conduit au *phényl-4 méthyl-3 phénylamino-3 butanol-2*, $C_{17}H_{21}ON$ ou (XIII), qui n'a pu être isolé.

II. — Action des dérivés organomagnésiens sur le diphényl-1.2 di (phénylimino)-1.2 éthane ou benzile dianile (XIV). 1° $IgCH_3$ → *diphényl-1.2 phénylimino-k phénylamino-2 propane*, $C_{27}H_{24}N_2$ ou (XV), cristaux blanc jaunâtre, F. 154°. L'hydrolyse ClH de (XV) donne la *diphényl-1.2 phénylamino-2 propanone-1* $C_{21}H_{17}ON$ ou (XVI), fines aiguilles jaune clair; F. 142°; monochlorhydrate, cristaux incolores, F. 138°-142°; picrate, cristaux jaunes, F. 168°. La réduction de (XVI) par Zn et l'acide acétique dédouble le produit en aniline et méthyldésoxybenzoïne, F. 53°. 2° $IMgC_2H_5$ en solution éthérée et en l'absence d'air fournit, avec du benzile-monoanile et d'autres produits de coupure, le *diphényl-1.2 phénylimino-1 phénylamino-2 butane* $C_{28}H_{26}N_2$ ou (XVII), fins cristaux incolores, F. 183°,5. L'hydrolyse ClH de (XVII) donne la *diphényl-1.2 phénylamino-2 butanone-1* $C_{22}H_{21}ON$ ou (XVIII), aiguilles prismatiques incolores, F. 143°; chlorhydrate, F. 130°.

III. — Les anilino-cétones ainsi préparées se cyclisent avec perte d'une molécule d'eau en *indolénines* de formule générale (XIX). Cette cyclisation s'opère : dans les conditions habituelles de préparation des indoles (chauffage vers 180° de l'anilino-cétone ou de son dérivé phényliminé avec l'aniline et son chlorhydrate) ou par chauffage à 180° avec Cl_2Zn, ou par simple action de la chaleur sur les chlorhydrates et iodhydrates d'anilinocétones. A partir de (III) on a le *triméthyl-2.3.3 indolénine* $C_{11}H_{13}N$, liquide incolore, rougissant rapidement à la lumière, Eb_{18} : 110°; picrate, aiguilles jaune clair, F. 155°. A partir de (VII) on a la *diméthyl-2.3-éthyl-3 indolénine* $C_{12}H_{15}N$, huile incolore, d'odeur agréable un peu poivrée, Eb_{21} : 128°. A partir de (X) on a la *diméthyl-2.3 butyl-3 indolénine* $C_{16}H_{23}N$, non encore décrite, huile d'odeur agréable, se colorant rapidement en rouge vif, Eb_{17} : 142°-143°; picrate, prismes jaunes, F. 137°; iodométhylate, F. 211°. A partir de (XII) sous l'action de Cl_2Zn, on a : 1° *diméthyl-2.3 benzyl-3 indolénine* $C_{17}H_{17}N$, liquide visqueux jaune clair, d'odeur caractéristique, se colorant rapidement en rouge, Eb_{16} : 188°-190°; picrate, prismes jaune orangé, F. 155°; iodométhylate, cristaux jaunes, F. 188°; et 2° *méthyl-2 diphényl-3.3 indolénine* $C_{21}H_{17}N$, fines aiguilles incolores, F. 145°; picrate, aiguilles cotonneuses jaune clair, F. 210°; iodométhylate, aiguilles jaunes, F. 230°, soluble en rouge avec fluorescence bleue, et donnant par action de HONa la *méthyl-1 diphényl-3.3 méthylène-2 indoline* $C_{22}H_{19}N$, cristaux rougissant à l'air, F. 101°; picrate F. 178°; l'anhydride acétique donne l'*acétyl-1 diphényl-3.3 méthylène-2 indoline* $C_{23}H_{19}N$, prismes jaunes, F. 138°. Certaines des indolénines aromatiques ainsi obtenues ont été reproduites par synthèse : l'action de CH_3I sur l'iodure de diphényl-2.3 indolylmagnésium a donné la *diphényl-2.3 méthyl-3 indolénine*, F. 108°. Le même produit a été obtenu dans la cyclisation par ClH à chaud de la phénylhydrazone de la méthyldésoxybenzoïne, $C_{21}H_{18}N_2$, préparée pour la première fois, aiguilles prismatiques incolores, F. 129°-131°.

IV. — En résumé, la condensation magnésienne constitue un bon mode de préparation pour les anilino-cétones RR'C(CO.R)NH.C_6H_5 et par cyclisation de ces dernières pour les trialcoyl-2.3.3 indolénines.

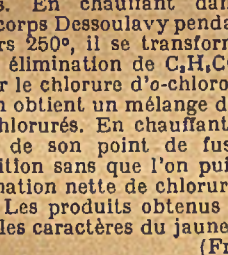
Étude sur les dérivés benzoylés de l'indigo V; de Diesbach H., Jacobi O et Taddei C. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 469, 484). — Étude de l'action des arylamines sur le corps Dessoulavy $C_{16}H_{17}O_2N_2Cl$ pour lequel les auteurs proposent la formule suivante :



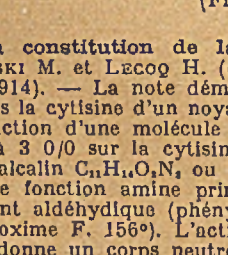
Les arylamines peuvent réagir suivant deux schémas différents et, par exemple, dans le cas de l'aniline, il peut se produire les deux réactions suivantes : 1° On obtient une molécule de l'anilide de l'acide benzoyl-anthranilique et une molécule d'un mélange de 2 bases de point de fusion élevé de formules $C_{27}H_{17}ON_3$ et $C_{27}H_{21}ON_3$; 2° il se forme une molécule de 2.3-diphényl-quinazolone et une molécule d'un dérivé quinoléique de formule $C_{33}H_{23}ON_3$. L'aniline, la *m*-toluidine et la 2-naphtylamine réagissent d'après le premier mode. Il est cependant à remarquer que seule l'aniline est en mesure de donner des bases peu solubles et diazotables; on en peut conclure que tout substituant dans le noyau de l'aniline empêche la formation de ces bases et qu'elles doivent leur naissance à des liaisons dans le noyau même de l'amine. Les arylamines substituées en para réagissent d'après le second mode. Les substituants en position ortho empêchent en général cette réaction. Il faut en conclure que ces substituants s'opposent à la formation de cycles appropriés. En chauffant dans un bain d'huile le corps Dessoulavy pendant plusieurs heures vers 250°, il se transforme en jaune Ciba avec élimination de C_6H_5COCl. En faisant réagir le chlorure d'*o*-chloro-benzyle sur l'indigo on obtient un mélange de corps Dessoulavy chlorurés. En chauffant ce mélange au-dessus de son point de fusion, il y a décomposition sans que l'on puisse observer une élimination nette de chlorure d'*o*-chlorobenzoyle. Les produits obtenus ne semblent pas avoir les caractères du jaune Ciba.

(Français.)

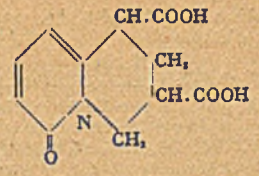
Sur la constitution de la cytisine; POLONOVSKI M. et LECOQ H. (*C. R.*, 1942, **214**, 912-914). — La note démontre l'existence dans la cytisine d'un noyau pyri ocolique. L'action d'une molécule de O_2H_2 en solution à 3 0/0 sur la cytisine donne un composé alcalin $C_{11}H_{14}O_2N_2$ ou (I), F. 132°, ayant une fonction amine primaire et un groupement aldéhydique (phénylhydrazone, F. 181°, oxime F. 156°). L'action de O_2H_2 à 30 0/0 donne un corps neutre $C_{11}H_{14}O_3N_2$ qui est un amino-acide que l'auteur dénomme acide cytisique et pour lequel il propose la formule (II). Sa désamination par le nitrite d'amyle donne la *tétrahydro-1.2.3.4 méthyl-1 carboxy-3 céto-6 pyridocoline* $C_{11}H_{13}NO_3$, F. 190°, oxydée par le mélange sulfochromique en acide dicarboxylique (III), F. 214°-216°. La décarboxylation de (III) par la chaux donne la *tétrahydro-1.2.3.4 céto-6 pyridocoline*



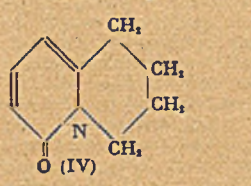
(I)



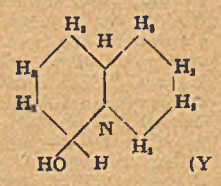
(II)



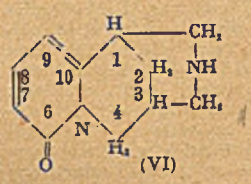
(III)



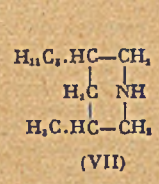
(IV)



(Y



(VI)



(VII)

(IV), F. 71°-72°, dont l'hydrogénation catalytique conduit à un mélange d'octahydropyridocoline déjà connue et d'*hydroxy-6 octahydropyridocoline* $C_{11}H_{17}ON$ ou (V), cristaux incolores, F. 171°-172°. La formule (VI) de structure pyridocolique proposée par Ing pour la cytisine doit donc être adoptée, la dégradation de Hoffmann conduisant comme il l'a indiqué à la méthyl-3 anyl-5 pipéridine (VII).

Contribution à l'étude des semicarbazones et thiosemicarbazones des acides α-cétoniques. Oxytriazolines et hydroxytriazoles tautomères; GIRARD M. (*Ann. Chimie*, 1941, **16**, 326-394). — I. — Étude de l'influence de la substitution d'un groupement OCH_3 dans le noyau benzénique de l'acide phénylpyruvique sur les réactions de la semicarbazone et de la thiosemicarbazone qui en dérivent. 1° *Semicarbazone de l'acide* p-*méthoxyphénylpyruvique* $C_{11}H_{13}O_4N_3$ ou $CH_3O.C_6H_4.CH_2.C(COOH) = N.NH.CO.NH_2$ *a*) Préparation : action directe de la semicarbazide sur l'*acide* p-*méthoxysulfhydrylcinnamique* $C_{10}H_{10}O_3S$ ou $CH_3O.C_6H_4.CH = C(SH).COOH$ (cristaux jaune d'or, F. 178°), obtenu lui-même par action de HONa sur l'*anisal-rhodanine* $C_{11}H_9O_2NS_2$ ou (I) (cristaux, F. 130°-142° avec décomposition), préparée elle-même par une technique nouvelle, à savoir la condensation de l'aldéhyde anisique avec la rhodanine par l'ammoniaque en présence de $ClNH_4$. *b*) Propriétés : fines aiguilles, F. 178° (déc.); 2° p-*méthoxybenzyldioxytriazine* $C_{11}H_{11}O_4N_3$ ou (II, R = R_1 = H) : *a*) Préparation : cyclisation de la semicarbazone précédente par HONa à froid ou à chaud, ce qui montre que la substitution de OCH_3 n'influe pas sur la déshydratation par les alcalis. *b*) Propriétés : paillettes brillantes, F. 215°. Les propriétés chimiques rappellent celles des dioxytriazines déjà connues. Propriétés acides marquées conduisent à deux séries d'éthers : *éther monométhylique* $C_{12}H_{13}O_4N_3$ ou (II : R = H, R_1 = CH_3), F. 144°; *éther diméthylique* $C_{13}H_{15}O_4N_3$ ou (II, R = R_1 = CH_3), F. 89°; *éther monoéthylique* $C_{13}H_{15}O_4N_3$ ou (II, R = H, R_1 = C_2H_5), F. 140°; *éther diéthylique* $C_{15}H_{17}O_4N_3$ ou (II, R = R_1 = C_2H_5), F. 72°; *éther monobenzylique* $C_{18}H_{17}O_4N_3$ ou (II, R = H, R_1 = $CH_2.C_6H_5$), F. 136°; *éther dibenzylique* $C_{25}H_{23}O_4N_3$ ou (II, R = R_1 = $CH_2.C_6H_5$), F. 71°. La dioxytriazine et ses éthers sont réduits par l'amalgame de Na avec formation de semicarbazides substituées en 1 par des restes acides : *acide semicarbazide* p-*méthoxyphénylpyruvique* $C_{11}H_{15}O_4N_3$ ou :

$CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH(COOH).NH.NH.CO.NH_2$

cristaux blancs, F. 202°; *acide benzyl-4 semicarbazide* p-*méthoxyphénylpyruvique* $C_{18}H_{21}O_4N_3$ ou :

$CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH(COOH).NH.NH.CO.NH(CH_2.C_6H_5)$

F. 172°, oxydé par le réactif de Nessler en *benzyl-4 semicarbazone de l'acide* p-*méthoxyphénylpyruvique* $C_{18}H_{19}O_4N_3$ ou :

$CH_3O.C_6H_4.CH_2.C(COOH)=N.NH.CO.NH(CH_2.C_6H_5)$

cristaux, F. 109°. Les acides précédents sont oxydés par I et CO_3Na_2 en donnant la *semicarbazone de l'aldéhyde* p-*méthoxyphénylacétique* $C_{10}H_{12}O_3N_3$ ou $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH = N.NH.CO.NH_2$, cristaux incolores, F. 178°; *benzyl-4 semicarbazone de l'aldéhyde* p-*méthoxyphénylacétique* $C_{17}H_{18}O_3N_3$ ou :

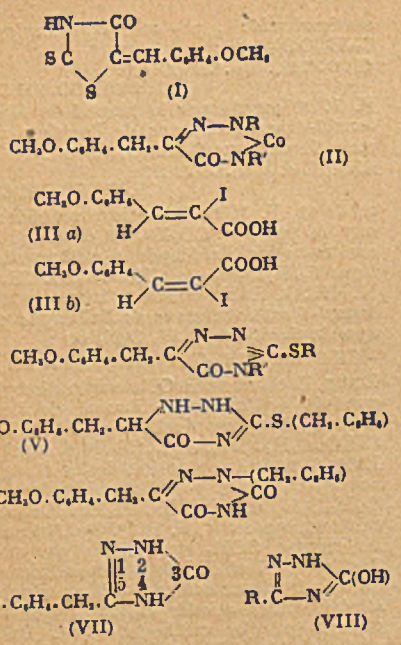
$CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH=N.NH.CO.NH(CH_2.C_6H_5)$

Enfin, l'action de BrONa sur la dioxytriazine conduit à l'*amide α-dibromé de l'acide* p-*méthoxyphénylpropionique* $C_{10}H_{10}O_2NBr_2$ ou $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CBr_2.CO.NH_2$, cristaux, F. 120°, donnant par action de Zn et de l'acide acétique l'*amide* p-*méthoxyphénylpropionique* $C_{10}H_{13}O_2N$ ou $CH_3O.C_6H_4.CH_2.CH_2.CONH_2$, cristaux incolores, F. 129°. 3° L'introduction du groupe OCH_3 ne modifie pas non plus l'action de I et HONa sur la semicarbazone qui conduit aux *acides* p-*méthoxycinnamiques stéréoisomères α-iodés* $C_{10}H_9O_3I$ qui ont été séparés par la méthode de M. Bougault : acide stable (III *a*), F. 148°-149°, acide labile (III *b*), F. 112°-113°; 4° *Thiosemicarbazone de l'acide* p-*méthoxyphénylpyruvique* $C_{11}H_{13}O_3N_3S$ ou :

$CH_3O.C_6H_4.CH_2.C(COOH)=N.N=C(SH).NH_2$

cristaux jaunâtres, F. 174° (déc.). Sa déshydratation par les alcalis conduit à la sulfoxytriazine correspondante qu'on prépare beaucoup plus simplement et plus avantageusement par action directe de la thiosemicarbazide sur l'acide p-méthoxysulfhydrylcinnamique → p-*méthoxybenzylsulfoxytriazine* $C_{11}H_{11}O_2N_3S$ ou (IV, R = R' = H), paillettes brillantes, F. 177°, monoacide à la phtaléine et donnant deux séries d'éthers : *éther S-monométhylique* $C_{12}H_{13}O_2N_3S$ ou (IV, R = CH_3), cristaux jaunâtres, F. 211°; *éther S-monoéthylique* $C_{13}H_{15}O_2N_3S$ ou (IV, R = C_2H_5), cristaux jaunâtres, F. 187°; *éther S-monobenzylique* $C_{18}H_{17}O_2N_3S$ ou (IV, R = $CH_2C_6H_5$), aiguilles, F. 184°, monoacide à la phtaléine, réduit par l'amalgame de Na en *éther S-benzylique de la* p-*méthoxybenzyldéhydrosulfoxytriazine* $C_{18}H_{15}O_2N_3S$ ou (V), aiguilles, F. 72°; *éther N* et *S-benzylique* $C_{25}H_{23}O_2N_3S$ ou (IV, R = R' = $CH_2C_6H_5$), liquide, hydrolysé par ClH et l'alcool en benzylmercaptan et *éther monobenzylique-2 de la* p-*méthoxybenzyldioxytriazine* $C_{18}H_{17}O_4N_3$ ou (VI), cristaux, F. 120°.

II. — Action de I et CO_3Na_2 sur les semicarbazones des acides α-cétoniques : elle confirme entièrement l'hypothèse de M. BOUGAULT (*Bull. Soc. Chim. France*, 1917, **21**, 180 et 1919, **25**, 384) sur la structure oxotriazolinique des composés obtenus. 1° p-*méthoxybenzyl-5 oxo-3 triazoline-1.2.4*, $C_{11}H_{13}O_2N_3$ ou (VII) : *a*) Préparation : action de CO_3Na_2 et I sur la semi-carbazone de l'acide *p*-méthoxyphénylpyruvique. *b*) Propriétés : cristaux incolores, F. 173°, donnant un monochlorhydrate $C_{11}H_{13}O_2N_3Cl$, cristaux incolores, F. 152°; hydrolysé par ClH et les alcalis en acide *p*-méthoxyphénylacétique pur $C_9H_{10}O_3$ ou $CH_3O.C_6H_4.CH_2.COOH$, F. 87°; 2° *phényl-5 hydroxy-3 triazole-1.2.4*, $C_8H_7ON_3$ ou (VIII, R = C_6H_5). *a*) Préparation : oxydation de la semicarbazone de l'aldéhyde benzoïque par Cl_3Fe en solution alcoolique à 130°-135° en tube scellé; *b*) Propriétés : cristaux incolores, F. 321°-322°, dérivé monoacétylé F. 248°; 3° Les oxotriazolines-1.2.4 donnent par tautomérisation sous l'action de HONa à l'ébullition modérée les hydroxytriazoles 1.2.4, d'où une méthode nouvelle de préparation de ces



derniers qui a été appliquée aux composés suivants : *a*) *p-méthoxybenzyl-5 hydroxy-3 triazole-1.2.4*, $C_{10}H_{11}O_2N_3$ ou (VIII, R = CHO-C_6H_4-CH_3); paillettes nacrées, F. 228°; dérivé monoacétylé, F. 185°; *b*) *Phényl-5 hydroxy-3 triazole-1.2.4* (voir plus haut); c) *Benzyl-5 hydroxy-3 triazole-1.2.4*, $C_9H_9ON_3$ ou (VIII, R = C_6H_5-CH_2), cristaux jaune pâle, F. 225°, dérivé monoacétylé F. 169°; d) *Phényl-éthyl-5 hydroxy-3 triazole-1.2.4*, $C_{10}H_{11}ON_3$ ou (VIII, R = C_6H_5-CH_2-CH_2), cristaux, F. 208°, dérivé monoacétylé F. 167°. Les sels diargentiques de tous ces hydroxytriazoles ont été également préparés.

Contribution à l'étude des éthers carbamiques N-chlorés ; CHABRIER DE LA SAULNIÈRE P. (*Ann. Chimie*, 1942, **17**, 353-370). — I. — N-dichlorocarbamates $RO.CO.NCl_2$. Préparation : on fait réagir en quantité équimoléculaire une solution de ClONa concentrée sur une solution aqueuse d'un éther carbamique $RO.CO.NH_2$ acidulée par SO_4H_2 ou $CH_3.CO_2H$. Propriétés physiques et physiologiques : liquide jaune clair à P. E. assez élevé, se décomposant brutalement quelques degrés au-dessus de leur P.E., ou solides fondant à des températures voisines de la température ordinaire; entraînables par la vapeur d'eau avec laquelle ils donnent des mélanges azéotropes; miscibles à la plupart des liquides organiques et ayant un pouvoir dissolvant étendu; composés suffocants et caustiques, provoquant des brûlures graves de la peau. Propriétés chimiques : propriétés générales des dérivés N-halogénés, hydrolysables (réaction 1); décomposés par ClH sec (réaction 2); oxydant le bisulfite en sulfate (réaction 3); titrables iodométriquement par IK en milieu acide (réaction 4). Les réactions sont de trois sortes : *a*) Réactions d'addition sur certaines liaisons éthyléniques : N-dichlorocarbamate d'éthyle + styrolène → *N-phényl-2 chloro-2 éthyl-N chlorocarbamate d'éthyle* :

$C_{11}H_{13}O_2NCl_2$

ou $C_2H_5O.CO.NCl.CH_2.CHCl.C_6H_5$,

liquide indistillable, ayant un Cl actif, titrable à l'iode et qu'il perd sous l'action des réducteurs comme SO_3HNa en donnant le *phényl-2 chloro-2 éthylcarbamate d'éthyle*

$C_{11}H_{14}O_2NCl$

ou $C_2H_5O.CO.NH.CH_2.CHCl.C_6H_5$,

cristaux, F. 50°. Ce dernier fournit par saponification le *phényl-2 hydroxy-2 éthylcarbamate d'éthyle* :

$C_{11}H_{15}O_3N$

ou $C_2H_5O.CO.NH.CH_2.CHOH.C_6H_5$,

cristaux, F. 85°, et par Zn en milieu ammoniacal le phényléthylcarbamate d'éthyle $C_2H_5O.CO.NH.CH_2.CH_2.C_6H_5$, déjà connu et dont l'hydrolyse conduit à la phényléthylamine. On obtient de même : à partir de l'anéthol → (*m-méthoxyphényl-2, chloro-2, méthyl-1*) *éthyl N-chlorocarbamate d'éthyle* $C_{13}H_{17}O_3NCl_2$, liquide indistillable, et (*m-méthoxyphényl-2 chloro-2 méthyl-1*) *éthylcarbamate d'éthyle* $C_{13}H_{18}O_3NCl$, cristaux, F. 76°; à partir de l'isosafrol → (*méthylènedioxyphényl-2 chloro-2 méthyl-1*) *éthylcarbamate d'éthyle* $C_{13}H_{16}O_4NCl$, cristaux, F. 114°. La réaction de fixation sur les liaisons éthyléniques n'est pas générale; elle n'a pas lieu avec l'acide et l'aldéhyde cinnamiques. *b*) Réactions de chloration. 1° Au carbone : sur le phénol en milieu acétique → trichlorophénol 2.4.6; sur le salicylate de méthyle → dérivé chloré en 6; sur le sulfure d'éthyle β.β' dichloré en milieu benzénique → *sulfure d'éthyle tétrachloré* $C_4H_8Cl_4S$, liquide d'odeur alliacée, Eb_{18} : 115°, s'altérant lentement en libérant ClH; 2° à l'azote : N-dichlorocarbamate de méthyle + phénylacétamide en suspension dans l'eau → N-chlorophénylacétamide C_8H_8ONCl, cristaux, F. 120°. N-dichlorocarbamate de méthyle + dioxo-3.5 alcool-6 triazines-1.2.4 (I) → dérivés dichlorés en 2.4 (II) inaccessibles par une autre voie, comme : *dichloro-2.4 dioxo-3.5 benzyl-6 triazine-1.2.4* $C_{10}H_7O_2N_3Cl_2$, cristaux, F. 119°, explosant à 150°; *dichloro-2.4 dioxo-3.5 phényléthyl-6 triazine-1.2.4* $C_{11}H_9O_2N_3Cl_2$, cristaux, F. 130°, explosant à 165°; N-dichlorocarbamate de méthyle + dérivés alcoylés en 4 des dioxo-3.5 alcoyl-6 triazines-1.2.4 (III) → dérivés chlorés en 2, alcoylés en 4 (IV), comme : *chloro-2 benzyl-4 dioxo-3.5 benzyl-3 triazine-1.2.4* $C_{17}H_{14}O_2N_3Cl_2$, cristaux, peu stables, F. 153°; N-dichlorocarbamate de méthyle + diphényl hydantoïne en milieu alcalin → *dichloro-1.3 diphényl-5 hydantoïne* $C_{15}H_{10}O_2N_2Cl_2$ ou (V), cristaux, F. 166°. 3° Réactions mixtes d'oxydation et de chloration : N-dichlorocarbamate de méthyle + acide indolcarbonique → *trichloro-2.3(5) époxy-2.3 dihydro-2.3 indole* $C_9H_4ONCl_3$ ou (VI), cristaux, F. 188°; N-dichlorocarbamate de méthyle + éther méthylique de l'acide indolcarbonique → *trichloro-2.3(5) hydroxy-3 carboxyméthoxy-2 dihydro-2.3 indole* $C_{11}H_8O_3NCl_3$ ou (VII), cristaux, F. 184°; N-dichlorocarbamate d'éthyle + glycocolle → oxydation en formol et recombinaison en méthylène dicarbamate d'éthyle $CH_2(NHCO_2C_2H_5)_2$.

II. — N-monochlorocarbamates :

ROCONHCl.

Préparation : on dissout en quantité équimoléculaire l'éther carbamique dans son dérivé dichloré : *N - chlorocarbamate de méthyle* $C_2H_4O_2NCl$, cristaux, F. 32°; *N-chlorocarbamate de β-chloroéthyle* $C_3H_5O_2NCl_2$, cristaux, F. 42°. Propriétés : propriétés générales des dérivés N-halogénés, hydrolysables (réaction 5); acylés directement par CH_3COCl avec dégagement de Cl_2 (réaction 6); le N-chlorocarbamate de méthyle agit sur les aldéhydes en milieu éthéré en donnant le diuréthane : $R.CH = (NH.CO_2CH_3)_2$.

III. — Sels des N-chlorocarbamates R.CO.NClM. Préparation : *a*) Sels alcalins : précipitation d'une solution éthérée de N-chlorocarbamate par une quantité moléculaire de C_2H_5ONa dans C_2H_5OH absolu; sels de Na : du N-chlorocarbamate de méthyle $C_2H_3O_2NClNa$, poudre blanche déflagrant à 115°; du N-chlorocarbamate de β-chloroéthyle $C_3H_4O_2NCl_2Na$, poudre blanche déflagrant à 75°; du N-chlorocarbamate d'éthyle $C_3H_6O_2NClNa$, poudre blanche déflagrant à 140°. *b*) Sels des métaux lourds : double décomposition entre une solution aqueuse du sel de Na du N-chlorocarbamate et une solution d'un sel soluble du métal lourd; sel de Ag du N-chlorocarbamate de méthyle $C_2H_3ONClAg$, poudre blanche déflagrant à 40°. Constitution : la formule linéaire RO.CO.NClM semble devoir être préférée à la formule ramifiée

$RO.C{<}^{NCl}_{OM}$

car l'action de $C_6H_5.CH_2Cl$ sur le sel de Na ou de Ag du N-chlorocarbamate de méthyle conduit, après réduction du Cl actif par l'alcool, au benzylcarbamate de méthyle $CH_3O.CO.NH.CH_2.C_6H_5$, F. 65°. Propriétés : Solides se décomposant spontanément ou par élévation de température en émettant des vapeurs lacrymogènes et laissant un résidu de chlorure métallique; doués d'une remarquable activité réactionnelle. Réactions : *a*) Réactions d'addition : sel de Na du N - chlorocarbamate de méthyle + triphénylarsine → *méthylcarbamyltriphénylarsine* $C_{20}H_{18}O_2NAs$, cristaux, F. 84°, hydrolysable en oxyde de triphénylarsine et carbamate de méthyle; *b*) Réactions de double décomposition : même sel + toluène sulfamide en milieu benzénique → sel de Na du *p*-toluène sulfamide N-chloré; sel alcalin d'un N-chlorocarbamate + amide → par une double décomposition suivie de combinaison (réactions 7.8.9) les éthers uréocarboniques dont cette voie constitue la meilleure méthode de préparation (*C. R.*, 1942, **214**, 495). *Diéthylméthyluréocarbonate de méthyle* $C_6H_{12}O_3N_2$, cristaux, F. 65°; ... *d'éthyle* $C_7H_{14}O_3N_2$, cristaux, F. 40°; ... de *β-chloroéthyle* $C_7H_{13}O_3N_2Cl$, cristaux, F. 108°,5; *éthoxyméthyluréocarbonate de méthyle* $C_6H_{12}O_4N_2$, cristaux, F. 100°; ... *d'éthyle* $C_7H_{14}O_4N_2$, cristaux, F. 82°; *benzyluréocarbonate de méthyle* $C_{10}H_{12}O_3N_2$, cristaux, F. 133°,5; ... *d'éthyle* $C_{11}H_{14}O_3N_2$, cristaux, F. 93°; *chlorométhyluréocarbonate de méthyle* $C_4H_7O_3N_2Cl$ cristaux, F. 168°; *nicotyluréocarbonate de méthyle* $C_8H_{10}O_3N_3$, cristaux, F. 218°; ...*d'éthyle* $C_9H_{12}O_3N_3$, cristaux, F. 200°; *phényluréocarbonate de β-chloroéthyle* $C_{10}H_{11}O_3N_2Cl$, cristaux, F. 117°,5. Propriétés des éthers uréocarboniques : saponifiés par les alcalis en sels alcalins de l'acide uréocarbonique, eux-mêmes dédoublés par les acides en CO_2 et urées monosubstituées dont ces réactions sont une excellente méthode de préparation; traités par l'hydrate d'hydrazine au bain-marie, ils donnent les hydrazides correspondantes, alcoyl ou arylcarbamylsemicarbazides. *Ethoxyméthylcarbamylsemicarbazide* $C_5H_{12}O_4N_4$, cristaux, F. 132°; *benzylcarbamylsemicarbazide* $C_9H_{12}O_3N_4$, cristaux, F. 171°; *phénylcarbamylsemicarbazide* $C_8H_{10}O_3N_4$, F. 228°. Ces alcoyl ou arylcarbamylsemicarbazides donnent facilement des carbamylsemicarbazones avec les aldéhydes ou les cétones. *Ethoxyméthylcarbamylsemicarbazone de l'aldéhyde benzoïque* $C_{12}H_{16}O_3N_4$, aiguilles, F. 167°. *Benzylcarbamylsemicarbazones de* : l'acétone, $C_{12}H_{16}O_3N_4$, F. 151°; l'aldéhyde benzoïque $C_{16}H_{16}O_3N_4$, F. 194°; l'aldéhyde anisique $C_{17}H_{18}O_4N_4$, F. 192° l'aldéhyde cuminique $C_{19}H_{22}O_3N_4$, F. 174° l'acide phénylpyruvique $C_{17}H_{16}O_4N_4$, F. 204°. *Phénylcarbamylsemicarbazones de* : l'acétone $C_{11}H_{14}O_3N_4$, F. 214°; l'aldéhyde benzoïque, $C_{15}H_{14}O_3N_4$, F. 233°; l'aldéhyde anisique $C_{16}H_{16}O_4N_4$, F. 215°; l'acétophénone $C_{16}H_{16}O_3N_4$, F. 212°. Toutes ces combinaisons réduites par l'amalgame de Na donnent un corps identique qui semble être la *diphénylcarbamylsemicarbazide* $C_{15}H_{16}O_4N_6$ ou $(C_6H_5.NH.CO.NH.CO.NH)_2$, cristaux, F. 263°. *c*) Réactions de déshydrogénation : sel de Na du N-chlorocarbamate de méthyle + sels de Na des semicarbazones des acides α-cétoniques en milieu aqueux

→ *oxotriazoles* $R.C<^{N-NH}_{NH}>CO$ par perte de H_2 et décarboxylation.

Autres composés nouveaux préparés au cours du travail : *dichlorocarbamate de β-chloroéthyle* $C_3H_5O_2NCl_3$, cristaux d'odeur suffocante, F. 38° ; *tétrachlorocarbazole* $C_{12}H_5NCl_4$, aiguilles, F. 212° ; *chloro(5) époxy-2.6 dihydro-2.6 indole* $C_8H_6ONCl_3$, cristaux, F. 188°.

$$ROCONCl_2 \begin{cases} + 2OH_2 \rightarrow RO.CO.NH_2 + 2ClOH & (1) \\ + 2ClH \rightarrow RO.CO.NH_2 + 2Cl_2 & (2) \\ + SO_4HNa + 2OH_2 \rightarrow RO.CO.NH_2 + SO_4HNa + 2ClH & (3) \\ + 4IH \rightarrow RO.CONH_2 + 2I_2 + 2ClH & (4) \end{cases}$$

$$\underset{(I)}{R.C<^{N-NH}_{CO-NH}>CO} \rightarrow \underset{(II)}{R.C<^{N-NCl}_{CO-NCl}>CO}$$

$$\underset{(III)}{R.C<^{N-NH}_{CO-N.R}>CO} \rightarrow \underset{(IV)}{R.C<^{N-NCl}_{CO-N.R}>CO}$$

$$\underset{(V)}{(C_6H_5)_2C<^{NCl\ CO}_{CO\ NCl}}$$

$$RO.CO.NHCl + OH_2 \rightarrow RO.CO.NH_2 + ClOH \quad (5)$$

$$RO.CO.NHCl + CH_3COCl \rightarrow RO.CO.NH.COCH_3 + Cl_2 \quad (6)$$

$$R'O.CO.NClNa + R.CONH_2 \rightarrow R'O.CONH_2 + R.CONClNa \quad (7)$$

$$R.CO.NClNa \rightarrow R.N{=}CO + ClNa \quad (8)$$

$$R.N.CO + RO.CONH_2 \rightarrow R.NH.CO.NH.COOR \quad (9)$$

Deux sulfanilamidopyrimidines ; Backer H. J. et Grevenstuk A. B. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 502-504). — Les deux composés suivants ont été préparés : *5-sulfanilamidouracile*. En chauffant le 5-aminouracile dans la pyridine anhydre avec le chlorure de N-acétylsulfanile, on obtient le *5-acétylsulfanilamido-uracile* F. 302°,5 qui traité par HONa donne le 5-sulfanilamidouracile, petites aiguilles se décomposant vers 271°. La réduction du 5-nitro-4-méthyl-uracile donne le *5-amino-4-méthyluracile*, se décompose vers 262° qui condensé avec le chlorure d'acétylsulfanile en présence de pyridine fournit le *5.N.acétyl-sulfanil-amido-4-méthyluracile* se décompose vers 288°. L'hydrolyse de ce composé donne le *5-sulfanilamido-4-méthyluracile*, se décompose vers 283°. Le 5-sulfanilamidouracile n'a pas d'action pharmacothérapeutique appréciable tandis que le 5-sulfanilamido-4-méthyluracile agit contre l'infection par les pneumocoques chez les Souris blanches, mais moins fortement que la sulfanilamidopyridine.

(Français.)

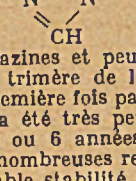
Quelques analogues de la base de Trœger et des composés apparentés ; Miller T. R. et Wagner E. C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 832-836). — La 1.2'-méthylène-3-*p*-tolyl-6-méthyl-1.2.3.4-tétrahydroquinazoline, base de Troeger, est le seul représentant de ce type de composés. En appliquant la procédure qui avait été utilisée dans la préparation de ce composé, les auteurs ont obtenu des composés analogues. *1.2'-méthylène-3-(p-anisyl)-6-méthoxy-1.2.3.4-tétrahydroquinazoline*, $C_{17}H_{18}N_2$, F. 169°-169°,5, à partir soit 1° De la *p*-anisidine et formol, soit 2) de méthylène-*bis-p*-anisidine, ou 3) du trimère de 2), ou 4) de 3-(*p*-anisyl)-6-méthoxy-1.2.3.4-tétrahydroquinazoline. *Chlorhydrate*, F. 213°-215° ; *picrate*, F. 203° ; *dinitrosamine*, F. 225°-226° (déc.) ; dérivé *diacétylique*, F. 298°-300° (déc.) ; *1.2'-méthylène-3-(p-phénétyl)-6-éthoxy-1.2.3.4-tétrahydroquinazoline*, $C_{18}H_{22}O_2N_2$, F. 129°-129°,5, à partir de 1) *p*-phénétidine ; 2) méthylène-*bis-p*-phénétidine, 3) de son trimère ou 4) de 3-(*p*-phénétyl)-6-éthoxy-1.2.3.4-tétrahydroquinazoline. *Chlorhydrate*, F. 230°-232° ; *picrate*, F. 192°-193° ; *dinitrosamine*, F. 181°-183° ; dérivé diacétylique, F. 225°-226°. *1-hydroxyméthyl-3-(p-chlorophényl)-6-chloro-1.2.3.4-tétrahydroquinazoline*, $C_{15}H_{14}ON_2Cl_2$, F. 133°-134°, à partir de *p*-chloroaniline ou des dérivés de celle-ci, analogues à ceux utilisés pour les bases précédentes. *Chlorhydrate*, F. 273°-274° (déc.) ; *picrate*, F. 184°-185° ; *uréthane*, F. 139°-140°. *1-hydroxyméthyl-3-(p-bromophényl)-6-bromo-1.2.3.4-tétrahydroquinazoline*, $C_{15}H_{14}ON_2Br_2$, F. 139°, de *p*-bromoaniline ou de ses dérivés. *chlorhydrate*, F. 276°-278° (déc.) ; *picrate*, 198°-199° ; *uréthane*, 157°-158°.

(*p*-sulfamylophénylamino-)-pyrimidines ; de Suto-Nagy G. et Johnson T. B. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3234-325). — En vue d'applications éventuelles thérapeutiques, les auteurs ont préparé 4 dérivés amidiques des bases pyrimidiniques correspondant à la formule

$$\begin{matrix} N{=}CNHC_6H_4SO_2NH_2 \\ | \qquad\quad | \\ CH \quad CH \\ \| \qquad\quad \| \\ N{-}CH \end{matrix}$$

par synthèse d'halogénures de la pyrimidine avec *p*-aminobenzène-sulfonamide : *2.6-diaminophényle*, $C_{16}H_{16}O_4N_6S_2$: F. 280°-282° ; *4-méthyl-2.6-diaminophényle*, $C_{17}H_{18}O_4N_6S_2$ F. 218°-220° ; *2-amino-6-aminophényle* ; $C_{16}H_{16}O_2N_6$, F. 239°-240° *6-amino-2-aminophényle*, $C_{16}H_{16}O_{10}N_6S$, F. 237°-239°.

Préparation de la mélamine ; Mac Clellan P. P. (*Ind. Eng. chem.*, 1940, **32**, 1181-1186). — La mélamine



appartient à la classe des triazines et peut être considérée aussi comme trimère de la cyanamide. Préparé pour la première fois par Liebig en 1834, ce composé a été très peu étudié jusqu'aux dernières 5 ou 6 années. Actuellement il fait objet de nombreuses recherches grâce à sa remarquable stabilité à la lumière et à la chaleur et les prespectives de son utilisation dans le domaine des amino-plastiques. Bien qu'on considère la mélamine généralement comme amine, il y a quelques indications pour lui attribuer une structure iminique, qui est tout au moins certaine pour quelques composés substitués. La préparation industrielle utilise de préférence la dicyanamide qu'on chauffe en présence de la guanidine, de NH_3 ou de toutes les deux.

Cyanamide, dicyanamide et mélamine ; Rochow T. G., Stafford R. W., Davis D. W. et Gilbert R. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1187-1188). — Propriétés optiques et cristallographiques des 3 composés apparentés (v. extrait précédent).

Les densités de solutions morpholine-eau ; Trimble H. M. et Buse A. F. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3236). — Mesures à 25°, 30° et 35° pour diverses concentrations.

Un dérivé stable de 1-amino-2-hydroxybenzène-4-sulfonamide ; Scudi J. V. et Buhs R. P. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 879). — Les auteurs ont préparé, par suite de son intérêt physiologique, le *benzoxazolone-5-sulfonamide*, $C_7H_6O_4N_2S$, F. 269°-270° (déc.) à l'aide des opérations suivantes : action du phosgène sur *o*-hydroxyanili e avec formation de benzoxazolone. Celui-ci donne, avec l'acide chlorosulfonique, le *chlorure de benzoxazolone-5-sulfonyle*, $C_7H_4O_4NSCl$, F. 182°-183° qui avec $OHNH_4$ libère le sulfonamide. Le même chlorure, traité avec l'aniline dans le dioxane et acidifié avec ClH donne le *benzoxazolone-5-sulfonanilide* : $C_{13}H_{10}O_4N_2S$, F. 215°-216°.

De la préparation de quelques-sulfanilamido-thiazoles et sélénazoles ; Backer H. J. et de Jonge J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 495-501). — Description de quelques nouvelles sulfanilamides dérivant d'amino-2 thiazoles substitués. Elles ont été obtenues en condensant le chlorure de N-acétylsulfanile avec des aminothiazoles au sein de la pyridine ou d'acétone additionnée de pyridine et en éliminant ensuite le groupe acétyle au moyen de HONa. Les nouveaux composés suivants ont été préparés : *N-acétylsulfanilamido-2-éthyl-4-thiazole* F. 233-235° ; *sulfanilamido-2-éthyl-4-thiazole* F. 152°-153° ; *bis-(N-acétylsulfanil)-amido-2-diméthyl-4.5-thiazole* se décompose sans fondre à partir de 175° ; *N-acétylsulfamido-2-diméthyl-4.5-thiazole* F. 252°-253° ; *N-acétylsulfanilamido-2-tert-butyl-4-thiazole* F. 217°-218°,5 ; *sulfanilamido-2-tert-butyl-4-thiazole* F. 205°-207° ; *N-acétylsulfanilamido-2-phényl-4-thiazole* F. 235°-236° ; *sulfanilamido-2-phényl-4-thiazole* F. 196°-197° ; *sulfanilamido-2-carboxy-4-thiazole* se décompose à 224°-225° ; *N-acétylsulfanilamido-2-méthyl-4-carboxéthyl-5-thiazole* F. 252°-253° ; *sulfanilamido-2-méthyl-4-carboxy-5-thiazole* qui, chauffé à 150°, perd CO_2 en donnant le *sulfanilamido-2-méthyl-4-thiazole* F. 239°-240° ; *bis-N-acétylsulfanil-2-amidothiazoline* F. 208°-209° ; *sulfanilamido-2-thiazoline* F. 209°-210°. La même réaction a été appliquée à l'amino-2-méthyl-4-sélénazole et l'amino-2-phényl-4-sélénazole et les composés suivants ont été obtenus : *sulfanilamido-2-méthyl-4-sélénazole* se décompose à 236°-237° ; *N-acétylsulfanilamido-2-phényl-4-sélénazole* F. 244°-245° ; *sulfanilamido-2-phényl-4-sélénazole* F. 209°,5-210°,5. En faisant agir le chlorure d'acétylsulfanile sur l'acide arsanilique en solution neutre, on obtient l'*acide-N-acétylsulfanilamido-4-benzènearsonique* brunit vers 230° et l'*acide sulfanilamido-4-benzènearsonique* brunit vers 220°.

(Français.)

Une nouvelle réaction conduisant à la formation de spirans ; Backer H. J. et Wiggerink G. L. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 453-473). — La condensation de la 1.3-dichloracétone avec le monothioglycol donne naissance à un spiran, le *1.7-dioxa-4.10-dithia-3-spirohendécane* feuillets incolores F. 127°-127°,5. En faisant agir au lieu du monothioglycol, son dérivé monosodique, on obtient le même produit. Ce spiran traité par H_2O_2 dans CH_3CO_2H donne la disulfone, le *4.4.10.10-tétroxo-1.7-dioxa-4.10-dithia-3-spirohendécane* ne fond pas par chauffage. Il donne avec Cl_2Hg et Br_2Hg des composés d'addition fondant respectivement à 133°,5-134° et 139°-140° (décomposition). Afin de savoir si cette formation de spirans est un mode de synthèse général, les auteurs ont remplacé les 2 réactifs par des composés analogues, d'abord le monothioglycol par le dithioglycol et le glycol, puis la dichloracétone par la 2.6-dibromocyclohexanone ainsi que par le chlorure de chloracétyle et le phosgène. La 1.3-dichloracétone donne avec le dithioglycol le *1.4.7.10-tétrathia-6-spirohendécane* F. 103°,5-105°. Avec le glycol, la dichloracétone ne donne qu'un acétal simple, l'*éthylèneacétal de la 1.6-dichloracétone* Eb_{14} : 102°-102°,5. La 2.6-

dibromocyclohexanone donne avec le monothioglycol et le dithioglycol des spirans : le *5.7-triméthylène - 1.11 - dioxa - 4.8 - dithia-6-spirohendécane* F. 133,5 et le *5.7-triméthylène - 1.4 8 11 - tétrathia - 6 - spirohendécane* F. 114°,5-115°,5. Avec le glycol, la dibromocyclohexanone ne donne qu'un acétal, l'*éthylène-acétal de 2.3-dibromocyclohexanone* F. 98°,5-100°. La condensation de la 1.3-dichloracétone avec le 1.3-dimercapto-2.2-diméthylpropane donne le *3.10-bis-diméthyl-1.5.8.12-tétrathia-7-spirotridécane* F. 132°-134° et avec le 1.3-dimercapto-2.2-pentaméthylène-propane, le *8.10.19.22-tétrathia-.6.9.12-trispirotrieicosane* F. 130°-131°. Le chlorure de chloracétyle donne, avec le monothioglycol, l'*ester chloracétylique du monothioglycol* Eb_{15} : 98°-100° ; avec le dithioglycol il donne un spiran, le *1.4.6.9-tétrathia-5-spirodécane* F. 98°-99°. Le phosgène ne réagit qu'avec ses atomes de Cl, il donne respectivement avec le glycol, le monothioglycol et le dithioglycol du carbonate d'éthylène, du *monothiocarbonate d'éthylène* Eb_{14} : 105° et du *dithiocarbonate d'éthylène* F. 34°-35°,5. L'*o*-dimercaptobenzène a été préparé à partir de l'acide *o*-amino-benzènesulfonique par l'intermédiaire de l'acide benzène-*o*-disulfonique. Avec la 1.3-dichloracétone, il donne un produit amorphe. Avec le chlorure de chloracétyle dans le dioxane bouillant il donne un spiran, le *2.3.7.8-bis-tétraméthine-1.4.6.9-tétrathia-5-spirodécane* F. 250°,5-251°,5. En faisant réagir l'*o*-dimercaptobenzène avec $COCl_2$ dans l'éther à chaud, il se forme le *1.3-dithia-4.5-benzo-cyclopentanone-2* F. 78°-78°,5.

(Français.)

GLUCIDES

Fermentation de solutions concentrées de glucose en acide gluconique ; MOYER A. J., UMBERGER E. J. et STURBS J. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1379-1383). — La fermentation du glucose est favorisée par la présence d'un agent de neutralisation comme CO_3Ca, mais l'acide gluconique formé par la fermentation précipite sous forme de gluconate, ce qui a une influence nuisible sur l'activité du ferment. Cette inhibition est empêchée par l'addition de borax ou de l'ac. borique.

Acides cétogluconiques du glucose ; STUBBS J. J., LOCKWOOD L. B., ROE E. T., TABENKIN B. et WARD G. E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1626-1631). — La formation de l'acide céto-5-gluconique par la fermentation du glucose se produit en 2 étapes : oxydation de glucose en acide gluconique, puis oxydation de celui-ci en céto-acide. La population des bactéries croît pendant la première étape seulement. Par contre, la fermentation de l'acide céto-2-gluconique se produit en même temps que l'oxydation primaire du glucose et la multiplication des bactéries s'étend à toute la période de fermentation. On indique des méthodes analytiques, les rendements des fermentations et les utilisations possibles des acides.

Cellulose de bois ; RICHTER G. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1159-1160). — Importance de cette matière première dans la fabrication de textiles, explosifs, laques, matières plastiques, papier, etc.

Propriétés dessicatives de cylindres de cellulose régénérée ; HAWKINS A. U. et BEUSCHLEIN W. L. (*Ind. Eng. Chim.*, 1940, **32**, 944-946). — La contraction de la viscose en fonction de W, sa teneur en humidité peut être représentée, d'après les mesures des auteurs, par la relation V/V. = 1 + 0,0158 W. Les auteurs retrouvent, comme des expérimentateurs précédents, l'existence de trois périodes dans le processus de dessication, dont la première serait à vitesse croissante.

Le gonflement de feuilles de cellulose ; RICHTER G. A. et GLIDDEN K. E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1122-1128). — Le gonflement est exprimé ici en termes de variations des dimensions et du poids. Les essais ont été effectués sur des échantillons en rayonne au sulfite. Le gonflement maximum se produit à 5° C ; il est plus important avec $OHNa^+$ qu'avec OHK ou OHLi. En fonction de l'humidité de la cellulose, il passe par un minimum pour une teneur de 8 à 10 0/0 d'eau. L'influence de divers réactifs : borax, acétone, glycérine, alcool, etc. a été également étudiée.

Plastifiants pour l'acétate de cellulose et l'acétate-butyrate de cellulose ; FORDYCE C. R. et MEYER L. W. A. (*Ind. Eng. chem.*, 1940, **32**, 1053-1060). — On a déterminé les propriétés physiques de plusieurs dizaines de substances utilisées comme plastifiants pour des produits cellulosiques : p. de fusion et d'ébullition, densité, indice de réfraction, solubilité dans l'eau (faible), acidité et stabilité. On a déterminé, d'autre part, les concentrations maxima qu'on peut incorporer dans l'acétate et on a tracé les courbes de rétention correspondantes. A ce dernier point de vue, l'ester cellulosique mixte des acides acétique et butyrique présente des caractéristiques supérieures à celles de l'acétate pur et est plus indiqué comme composition pour moulage.

Dérivés cellulosiques, matériaux de base pour les plastiques ; OTT E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1641-1647). — La constitution moléculaire de la cellulose avec ses trois OH substituables dans chaque groupement de glucose, sa structure à longue chaîne sans branches latérales, les dimensions de la molécule, sont autant de facteurs favorables pour la production de dérivés ayant des qualités plastiques intéressantes. Le rôle du plastifiant dans les dérivés plastiques peut être double : solvatation des chaînes avec augmentation de la distance entre elles et réduction de la force qui les lie (exemple, celluloïd) ; formation d'un réseau de membranes et de filaments de dérivés cellulosiques entourant et pénétrant des régions concentrées en plastifiant (cuir artificiel). La répartition des poids moléculaires autour d'une valeur moyenne est plus favorable dans le cas des dérivés cellulosiques que pour les polymères synthétiques.

La fabrication de l'amidon de pommes de terre blanches aux États-Unis ; BRAUTLECHT C. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 893-898). — Composition chimique des pommes de terre du Maine (E. U.), données économiques sur la production de l'amidon, utilisations.

Le tétraacétyl-β-glucoside de désoxycorticostérone ; JOHNSON W. S. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 3238-3239). — Semi-micropréparation par la méthode d'OAg de Helferich. $C_{31}H_{44}O_{11}$, F. 176-176°,5.

DIVERS

Sur la connaissance du rouge d'alizarine III ; HALLER R. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 466-468). — L'auteur a réussi à préparer un bain de teinture en alizarine composé d'alizarates de Ca et Al et d'huile pour rouge turc, le tout dissous dans du diéthylène-glycol. Le coton imprégné de ce bain, puis séché et vaporisé 2 heures sous 1/2 atmosphère est coloré en rouge bleuâtre, résistant au savon bouillant. Un autre bain donnant une teinte analogue peut être réalisé en dissolvant dans la pyridine des ricinoléates de Al et de Ca et de l'alizarine.

(Allemand.)

Les colorants de cuve comme pigments ; BLACK C. K. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1304-1306). — Les colorants aux pigments doivent souvent présenter une grande résistance à la lumière, particulièrement les teintes pâles, aux acides et aux alcalis. Les colorants de cuve possèdent généralement ces propriétés, mais elles ne sont pas utilisées dans ce domaine par suite de leur prix élevé. Les auteurs montrent certaines possibilités d'une telle utilisation notamment pour les papiers peints, encres d'imprimerie, laques de voitures.

Cuisson d'huile de ricin déshydratée ; MIKUSCH J. D. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1061-1069). — On a étudié la variation de la viscosité et de l'indice d'acidité d'une huile de ricin déshydratée et ayant subi un traitement thermique et d'une huile de vernis provenant de l'huile de ricin. Les mesures sont faites comparativement avec une résine de bakélite BR-2963. Le logarithme de la viscosité augmente linéairement avec la durée de chauffage (entre 500° et 590° F). L'épaississement est de 3 à 4 fois plus rapide qu'avec l'huile de lin. Il est doublé par une augmentation de température de 26°,7. F. L'indice d'acidité varie plus pour l'huile brute que pour l'huile de vernis. La courbe de mélanges établie par Gussman pour les huiles de lin est valable dans le cas présent : 100 log u = A log u' + B log u'' (u — viscosité, A et B, 0/0 en poids des composants).

Composition et analyse de l'huile de ricin déshydratée ; PRIEST G. W. et MIKUSCH J. D. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1314-1319). — Contrairement à ce qui est généralement admis, l'huile de ricin déshydratée contient plus de l'acide 9.12-linoléique que l'acide 9.11-linoléique. L'indice de diènes varie pour les divers échantillons analysés entre 15 et 22, ce qui correspond à une teneur en l'isomère 9.11 variant entre 17,3 et 25,4 0/0. On montre que cet indice peut être évalué pour l'huile étudiée par différence entre l'indice d'iode d'après Hanus et l'indice d'iode d'après Wijs. On a déterminé, en outre, les indices d'acidité et de saponification, l'indice acétylique, la viscosité et d'autres caractères physico-chimiques pour divers échantillons de l'huile et les acides gras qu'on en a extraits par distillation.

Huile de ricin déshydratée. Étude économique ; KILLEFFER D. H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1466-1468). — La molécule de l'acide ricinoléique (en C_{18}) qui est l'acide principal de l'huile contient une double liaison et un groupe OH. Par traitement

catalytique avec un acide minéral oxygéné, une molécule H_2O est éliminée avec formation d'une double liaison en position conjuguée par rapport à celle qui y existe déjà. La nature de l'huile subit alors de profondes modifications en s'approchant de l'huile de bois de Chine au point de vue de propriétés siccatives et de polymérisation. Par chloruration et déchloruration successives, on produit une huile dont l'acide contient trois doubles liaisons et qui ressemble alors, par toutes ses propriétés, à l'huile de bois de Chine et qui la remplace pour diverses applications industrielles.

Dessication de peintures à huile de lin; NICHOLSON D. G. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1259-1261). — La période d'induction qui suit la diminution initiale de poids d'une peinture aux pigments de SZn ou O_2Ti est raccourcie par l'augmentation de la teneur en acides oléique, linoléique, linolénique, diheptylacétique ou caprique; la vitesse d'absorption de O_2 de l'air augmente avec l'acidité. On observe l'inverse avec les huiles aux pigments de OZn. En outre, dans tous les cas, l'âge de la préparation influe sur la durée de la dessication, celle-ci diminuant avec l'augmentation de celui-là.

Préparation d'huiles siccatives. Développements récents; STINGLEY D. V. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1217-1220). — Par l'introduction d'un nouveau type de colonnes à distillation fractionnée sous vide en alliages spéciaux il est devenu possible de séparer les composants d'acides gras provenant d'huiles semi-siccatives de poissons de mer en acides d'huiles siccatives et non siccatives. Les premiers sont transformés de nouveau en glycérides et fournissent ainsi d'huiles siccatives de bonne qualité. Elles contiennent surtout des acides non saturés en C_{18} et C_{22} et leurs indices d'iode sont compris entre 235 et 250. Les huiles provenant de fèves de soja et préparées d'une manière analogues ont des indices d'iode de 150 à 160.

Peintures pour la réflexion de la lumière ultraviolette; WILCOCK D. F. et SOLLER W. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1446-1451). — On décrit un appareil photoélectrique à amplification pour mesurer les coefficients de transmissions dans le domaine de 2.800 à 3.200 A. On a mesuré à l'aide de cet appareil, les facteurs de reflexion de plusieurs pigments minéraux et les coefficients d'absorption dans l'ultraviolet de nombreuses huiles, résines, plastifiants, diluants et d'autres liquides. Les plus favorables parmi les pigments sont les carbonates de Pb et de Mg et OMg; parmi les résines, l'éthylcellulose et méthacrylate d'isobutyle; parmi les plastifiants, la vinylite, le stéarate de butyle et les phosphates triphényliques substitués. La présence de ces derniers conduit cependant à une détérioration de la peinture.

Formation et détérioration de pellicules de peinture; OVERHOLT J. L. et ELM A. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1348-1351). — On a examiné les modifications que subissent les esters glycoliques des acides oléique, linoléique, linolénique et éléostéarique sous l'action des rayons ultra-violets. Généralement, l'oxydation de ces esters se produit comme celle des esters méthyliques, étudiée auparavant (*ibid.*, p. 378). L'éléostéarate toutefois forme au bout de 3 à 6 heures une masse à stries et devient après 200 heures une substance collante, très visqueuse.

Huiles siccatives et résines. Constitution d'un gel d'huile siccative; BRADLEY T. F. et PFANN H. F. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 694-697). — On donne l'analyse d'un gel obtenu par traitement thermique d'un mélange d'huiles d'oiticica et de sardines. Il contient 70 0/0 d'esters glycérinés polymérisés, solides, amorphes; insolubles dans les solvants organiques communs. Leur poids moléculaire moyen est évalué à 7.300 environ. Le reste est constitué par un liquide soluble contenant des esters moins polymérisés, de poids moléculaire moyen de 2850; il contient 10 0/0 d'acides libres et de produits de décomposition thermique, plus légers.

Huiles siccatives et résines; BRADLEY T. F. et RICHARDSON D. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 963-969). — On a étudié, à l'aide d'un spectrographe Hilger, l'absorption dans l'ultra-violet de diverses huiles siccatives et d'esters des acides stéarique, palmitique et oléique. On montre que la méthode est particulièrement efficace pour décéler la présence au l'absence de doubles liaisons conjuguées. Dans le cas d'huiles brutes, elle permet d'identifier la nature des acides qui y sont présents. On a mis en évidence la formation de doubles liaisons conjugées, dans des huiles de lin, à partir de liaisons non saturées et non conjugées lors du traitement thermique du produit.

Pellicules d'huile de lin. Perméabilité, adsorption et solubilité; PAYNE H. F. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 737-743). — Après avoir rappelé les connaissances actuelles sur la nature des pellicules minces formées par l'huile de lin solidifiée, en particulier sur l'existence d'une phase liquide adsorbée par la pellicule, l'auteur décrit ses propres expériences montrant l'influence du traitement thermique sur les propriétés des pellicules. La perméabilité à l'eau, l'adsorption et la solubilité varient largement avec ce traitement. Les pellicules préparées d'huiles à teneur élevée en acides sont moins perméables que celles d'huiles peu acides. Par suite de la complexité des facteurs qui influencent les propriétés des pellicules, il est difficile d'établir des relations nettes entre celles-ci et les caractères chimiques ou physiques des huiles d'origine.

Vernis à l'alcool; ERNST R. C., TEPE J. B. et HUTCHISON I. W. Jr (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1539-1540). — La substitution de l'éthylcellulose à un faible pourcentage de résines contenues dans les vernis à l'alcool améliore les propriétés de ceux-ci: résistance à l'humidité et au froid, résistance à l'abrasion, etc.

Antioxydants et autoxydation de graisses. XII. Les propriétés antioxydantes de tocophérols, hydroxychromans, hydroxycoumarans et composés apparentés; GOLUMBIC C. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 1142. — L'action antioxygène de tocophérols, hydroxychromans et d'autres groupes de composés apparentés est due à la présence d'un OH aromatique. L'activité observée sur quelques autres composés qui ne contiennent pas OH est expliquée par l'énolisation d'un atome H. L'action stabilisante d'hydroquinones décroît avec l'alcoylation progressive du noyau aromatique, mais la formation d'un anneau hétérocyclique tend à annuler cet effet.

Huile de grains de pamplemousses; NOLTE A. J. et VON LOESECKE H. W. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1244-1246). — On décrit l'extraction de l'huile telle qu'on la pratique en Floride et on donne les caractéristiques physiques de l'huile brute et raffinée. Non raffinée, elle a un goût très amer dû à une substance que les auteurs ont pu isoler à l'état cristallin. Ce corps fond à 285° C et serait la *limonine* $C_{26}H_{30}O_8$, trouvée par Bernay dès 1841. L'huile raffinée a un goût doux.

Influence de résines sur le durcissement d'huiles par traitement thermique; SHUEY (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 921-930). — L'action des résines sur la polymérisation et la « solidification » des huiles utilisées pour la fabrication de vernis est spécifique et dépend du degré de durcissement de la résine elle-même par la chaleur. On montre graphiquement l'influence de l'addition de la résine phénylphénolique sur l'indice d'iode, la viscosité et la solubilité dans l'acétone d'une huile et on décrit l'influence de telles additions sur les propriétés élastiques. Conséquences pratiques.

Élimination de chlorures et de sulfates par des résines synthétiques; SCHWARTZ M. C. EDWARDS W. R. jr et BOUDREAUX G. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1462-1466). — Plusieurs résines à base de formol, furfural, alcool furfurylique, urée, aniline, etc. ont été essayées en vue de leur utilisation pour l'élimination de ClH, SO_4H_2, chlorures ou sulfates de solutions aqueuses. La plus appropriée s'est montrée celle qui était constituée par *m*-phénylènediamine, formaldéhyde et ClH. On a étudié l'influence de divers facteurs: dessication, température, dimensions des particules, temps, concentration initiale et *p*H, sur l'action du produit. D'après les résultats, cette action serait due au moins à deux processus simultanés: formation d'un sel par le groupe aminique de la résine et adsorption.

La fabrication de la fibre de caséine; WHITTIER E. O. et GOULD S. P. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 906-907). — On discute l'efficacité des divers produits utilisés dans la fabrication: alcalis pour la dissolution, agents de renforcement tels que les composés de Ca, Ba, Al, acides employés pour donner aux fibres de la flexibilité et pour la coagulation, aldéhydes et émulsions d'huile, etc. Deux recettes de préparation sont indiquées à titre d'exemples.

Matières plastiques protéidiques à partir de produits de fèves de soja; BROTHER C. H. et MAC KINNEY L. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1002-1006). — La poudre de fèves de soja, durcie par le formol, thermoplastique, est transformée en une substance plastique stable à la chaleur par addition de résines phénoliques.

Résines et plastiques pour la modification d'étoffes textiles; POWERS D. H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1543-1547). — On imprégne des textiles de résines à base d'urée et formaldéhyde ou d'acrylates, incolores, solubles ou dispersées dans l'eau, stables à la lumière, de sorte que l'étoffe garde son aspect initial, sa porosité et son élasticité, mais que ses propriétés mécaniques, son lustre et sa durabilité sont augmentés. Les fibres végétales acquièrent ainsi plusieurs propriétés de fibres animales. Pour chaque résine on a une concentration optima qu'on utilise dans ce procédé: de 10 à 15 0/0 de résines à base d'urée-formol, de 2 à 3 0/0 de résines acryliques. D'autres résines telles que les vinyliques, les styrènes etc., trouvent des applications semblables, en particulier lorsqu'elles produisent des effets spécifiques.

Fibres filées naturelles à base de protéines; ATWOOD F. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1547-1549). — L'auteur décrit brièvement les propriétés de la laine artificielle, à base de la caséine, Lanital, et de produits analogues. Cette production n'a

pas connu de succès aux États-Unis, contrairement à ce qu'on sait pour l'Europe et le Japon. L'auteur suggère le nom « prolon » pour ce genre de fibres.

L'acide lactique comme composant de résines synthétiques; STEARN J. T., MAKOWER B. et GROGGINS P. H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1335-1342). — Les esters que l'acide lactique forme avec la glycérine sont capables de se combiner ultérieurement avec des acides polycarboxyliques pour former des résines qui sont donc à trois composants. De telles résines ont été obtenues notamment avec les acides phtalique, maléique, azélaïque et sébacique. Les propriétés physiques de ces résines sont analogues à celles des « alkyd-résines » commerciales. Leurs poids moléculaires du point de gélification sont compris entre 740 et 820 et sont donc inférieurs à ceux des résines correspondantes à deux composants, ce qui est attribué à la différence des mécanismes d'estérification dans les deux cas. L'aspect économique de la production de ces résines est discuté.

Le polystyrène; WHITE A. J., TURKINGTON V. H. et ALLEN I. jr (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1301-1304). — Revue des progrès récents dans la chimie de polymérisation du styrène. Ses propriétés thermiques et plastiques le rendent tout à fait approprié pour la nouvelle technique de moulage à injection. Il sert aussi pour la préparation de résines solubles dans les huiles siccatives et qui trouvent des applications comme enduits. On obtient le styrène par synthèse ou comme produit secondaire de cracking d'hydrocarbures.

La polymérisation du styrène en solution du thymol; MOORE J. K., BURK R. E. et LANKELMA H. P. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **32**, 2954-2957). — La polymérisation suit la loi de réactions de troisième ordre, sans période d'induction. La chaleur d'activation est évaluée à 21.800 calories. Le poids moléculaire moyen du polymère et de l'ordre de 1.000.

L'hydrogénation des résines d'indène-coumarone; CARMODY W. H., KELLY H. E. et SHEEHAN W. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 684-692). — Le jaunissement des résines des polyindènes est attribué à la formation d'une molécule de structure fulvénique, à un haut degré de non saturation. L'hydrogénation des résines empêche cette formation. L'opération s'effectue habituellement par agitation avec le catalyseur de nickel de Raney. On étudie l'influence de la pression, de la température, de la concentration du catalyseur et d'autres facteurs sur l'action catalytique.

Nylon; HUNT J. K. (*Ind. Eng. Chem.*, 1941, **32**, 1160). — Très court aperçu.

Rayonne à l'acétate de cellulose; SMITH H. D. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 1555-1559). — Article d'ensemble sur les divers types de la rayonne, ses propriétés et usages.

Le Nylon, fibre textile; HOFF G. P. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, p. 1560-1564). — Nylon est le nom générique pour toutes les amides polymérisées synthétiques ayant une structure analogue à celle des protéines :

–OC–R–NH–CO–R–NH–CO–R–NH–

Elles sont caractérisées par leur extrême résistance mécanique et élasticité. Dans sa préparation on part de polyamides à faible poids moléculaire qu'on polymérise par condensations successives jusqu'au degré voulu. Le produit ainsi obtenu est cristallisé et a un point de fusion net. Pour ses utilisations industrielles il est nécessaire de l'étirer; on applique une force relativement faible pour l'allonger 4 fois. Dans ce nouvel état, il est stable, orienté et ne revient pas à l'état initial. Il n'est pas attaqué par les solvants habituels, sauf les phénols et l'acide formique. Peu résistant aux acides minéraux, il n'est pas attaqué par les alcalis même assez concentrés et chauds. Il est ininflammable et physiologiquement inerte. Il résiste aux enzymes et à la moisissure. Tout en présentant une affinité pour la plupart des colorants, les meilleurs résultats sont obtenus avec les colorants à l'acétate. Il est utilisé principalement dans la lingerie.

Le vinyon; BONNET F. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1564-1567). — Le vinyon est une résine vinylique constituée par un copolymère du chlorure et de l'acétate de vinyle, le dernier fonctionnant comme plastifiant interne du premier et rendant ainsi la résine stable. Le produit est dissous dans l'acétone et filé à l'air comme l'acétate de cellulose. Dans cet état il n'a pas de résistance mécanique, mais il acquiert celle-ci par traction qui lui fait subir un allongement atteignant plusieurs fois sa longueur initiale. Il est thermoplastique; chauffé au-dessus de 65°, il rétrécit. Il est très résistant aux acides et alcalis concentrés à la température ordinaire, aux alcools, glycols et hydrocarbures aliphatiques, mais il est soluble dans les cétones et sensible aux éthers, esters, hydrocarbures aromatiques. L'eau est sans aucune action. Il n'est pas affecté par les bactéries, moisissures, etc. Il est inflammable et incombustible. C'est un excellent isolant électrique et il est très stable à la lumière solaire. Il peut être pigmenté ou coloré avec les colorants à l'acétate en présence de certains produits organiques (par ex. *o*-hydroxydiphényle). Il est utilisé dans la fabrication du coton et de la laine et comme résine thermoplastique.

Études de la gelsemine. II. La bromuration et la nitration de la gelsemine; CHOU T. Q. et CHU T. T. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **63**, 827-828). — La gelsemine réagit en solution chloroformique avec Br_2, à basse température, pour donner un composé d'addition $C_{20}H_{21}O_2N_2Br$, assez stable pour être isolé et purifié. Traité par les acides ou les alcalis il élimine BrH et donne la *monobromogelsemine*. La dihydrogelsemine, traitée avec un mélange de NO_3H + SO_4H_2, à — 7°, produit la *dinitrogelsemine*, $C_{20}H_{22}O_6N_4$, F. 219°-221° (déc.). On a préparé son nitrate et son méthiodure.

Température de décomposition exothermique de la sciure de bois; MAC CARTHY J. L. et JAHN E. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1257-1258). — Conformément aux résultats trouvés par d'autres auteurs, on trouve que la température de formation rapide de gaz et liquides par la sciure du bois (on a opéré sur le pin blanc d'Idaho) est 274° C. L'addition de Cl_2Cu abaisse cette température notablement (de 60° à 140° selon la concentration), abaissement attribué à la formation de ClH. Il est diminué par la présence de carbonates.

Réduction de la combustibilité de la sciure de bois; MAC CARTHY J. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1494-1496). — L'action protectrice de divers réactifs chimiques étudiés par l'auteur en vue d'augmenter la résistance au feu de la sciure du pin blanc décroît dans l'ordre suivant : phosphate biammoniacal, borax, phosphate monoammoniacal, Cl_2Zn, $SO_4(NH_4)_2$, $ClNH_4$, Cl_2Mg. 8 à 10 0/0 des quatre premiers réactifs sont suffisants pour la protection tandis que le dernier n'est plus recommandé du tout.

Préparation et propriétés du Meadol; PLUNGUIAN M. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, 1399-1400). — Le Meadol est un sous-produit de la lignine obtenu dans la précipitation avec CO_2 de la liqueur noire provenant du traitement du bois par le procédé au CO_3Na_2. Il contient 21,5 0/0 de groupes CH_3O et 8,5 0/0 de groupes OH. Il peut être séparé en deux fractions : soluble dans l'acétone-éther et insoluble. Il est insoluble dans l'eau, dans les acides minéraux dilués et dans les solvants organiques apolaires; soluble dans les alcalis dilués et dans les solvants polaires. Il peut être utilisé comme liant thermoplastique, ajouté aux résines, aux plaques négatives des accumulateurs, etc.

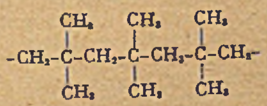
Utilisation de la lignine de déchets; HARRIS E. E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1049-1052). — La « lignine native » s'obtient par hydrolyse du bois ou d'autres matières végétales par hydrolyse avec des acides minéraux ou organiques, des bases ou des enzymes. Celle de l'érable correspond à la formule $C_{42}H_{30}O_6(OCH_3)_6(OH)_4$ et contient deux doubles liaisons. On précise le comportement chimique des divers groupes OH et (OCH_3) et celui de la lignine dans les réactions de chloruration et de bromuration. Plus importantes sont les réactions d'hydrogénation qui permettent d'envisager diverses possibilités de sa transformation en produits de valeur industrielle.

Fibres de coton; NICKERSON R. F. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1454-1462). — On reproduit plusieurs analyses chimiques de la composition du coton (cellulose, cires, protéines, matières pectiques, eau, cendres) et diverses théories sur la structure des fibres. Revue des propriétés mécaniques de celles-ci. Bibliographie abondante.

Revêtement de tissus avec des couches pelucheuses par un procédé électrique; OGLESBY N. E. et HOOGOTOEL L. E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1552-1554). — Une société américaine fabrique actuellement deux types de tissus auxquels la couche pelucheuse est appliquée à l'aide d'un champ électrostatique, procédé analogue à celui qui est utilisé déjà pour le papier émeri (*ibid.*, 1937, **29**, 849). L'un sert pour la fabrication d'étoffes pour vêtements de femmes, l'autre « Norzon » pour doubler des tissus de coton et destiné à l'ameublement, tapisseries de voitures, etc. On obtient des couches contenant jusqu'à 275.000 fibres par pouce carré.

Latex d'Hévéa; MAC GAVACK J. et RHINES C. E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1072-1074). — Les analyses effectuées par les auteurs montrent que la teneur approximative du latex d'Hévéa en azote est de 0,25 0/0, la teneur en cendres est de 0,5 0/0, valeurs indépendantes de la teneur totale en solides. L'azote résiduel, combiné avec le caoutchouc, a une valeur constante (0,1 0/0), qui ne varie pas avec le degré de purification du latex.

Propriétés du polybutène analogues à celles du caoutchouc; SPARKS W. J., LIGHTBOWN I. E., TURNER L. B., FROLICH P. K. et KLEBSATTEL C. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 731-736). — Les polymères du butène :



préparés à basse température ont des propriétés élastiques analogues à celles du caoutchouc, ainsi qu'une structure aux

rayons X analogue. Ils en diffèrent cependant chimiquement, étant des composés saturés. Ils sont inertes vis-à-vis de O_2 et des acides concentrés. Les tentatives de leur vulcanisation n'ont pas réussi jusqu'ici. Additionnés au caoutchouc ils font augmenter sa résistance chimique.

Gonflement de caoutchoucs synthétiques dans des huiles minérales; CARMAN F. H., POWERS P. O. et ROBINSON H. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1069-1072). — On a étudié l'influence de la nature des huiles minérales sur le gonflement de divers caoutchoucs synthétiques: néoprène, perbunan et thiokol, et on en a mesuré les densités, les viscosités et les points d'aniline. Ce dernier critère paraît être le plus approprié pour caractériser l'effet de gonflement des huiles. Le logarithme du gonflement, exprimé en 0/0 du changement de volume, est inversement proportionnel au point d'aniline.

Hystérésis dans la cristallisation du caoutchouc vulcanisé étiré d'après les données aux rayons X; CLARK G. L., KABLER M., BLAKER E. et BALL J. M. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1474-1477). — Comparaison de l'hystérésis des courbes allongement/charge avec l'hystérésis de cristallisation révélée par la diffraction de rayons X pour deux échantillons de caoutchouc vulcanisé différant par leur résistance au choc.

Structure aux rayons X de mélanges caoutchouc-carbon black; GELMAN S. D. et FIELD J. E. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1401-1407). — Examen aux rayons X des effets de l'incorporation de carbon black, à particules de dimensions variables, sur la structure du caoutchouc étiré et discussion des résultats à la lumière de diverses théories du renforcement dû à cette incorporation.

Vulcanisation de composés de caoutchouc; BOOTH E. W. et BEAVER D. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1006-1008). — Le caoutchouc peut dissoudre environ 1 0/0 de SH_2. Ce traitement retarde l'action de tous les accélérateurs de vulcanisation habituellement employés, le retard étant avec certains de ceux-ci transitoire, avec d'autres définitif. Le dégazage dans le vide des produits restaure, dans certains cas, la vitesse normale de vulcanisation; dans d'autres, l'opération est inefficace. Il ne semble pas que SH_2 réagisse avec OZn ou S incorporés dans le caoutchouc.

La diffusion du soufre dans le caoutchouc; KEMP A. R., MALM F. S., WINSPEAR G. G. et STIRATELLI B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1075-1084). — On a déterminé l'absorption du soufre par divers types de caoutchouc entre 25° et 86° C, la vitesse de diffusion, entre 58° et 98° C, et la solubilité, entre 14° et 88°. L'absorption en fonction du temps t est donnée par la formule empirique $C = C_1^{\,5}\sqrt{t}$. Le temps nécessaire pour la dissolution complète dépend de la quantité de soufre à dissoudre et augmente considérablement lorsqu'on s'approche de la saturation à la température donnée. Une vulcanisation défectueuse qui se traduit par une baisse des propriétés physiques du caoutchouc provient de la présence de soufre non dissous et non uniformément dispersé.

Caoutchouc régénéré. Application du test (T-50); PALMER H. F. et CROSSLEY R. H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1366-1371). — L'addition de caoutchouc régénéré à un composé de caoutchouc fait diminuer les valeurs de T-5O (test qui donne la température à laquelle le caoutchouc atteint 50 0/0 de l'allongement qu'on lui a fait subir à très basse température) pendant la première période de la vulcanisation. Avec la progression de celle-ci l'abaissement de T-5O diminue et finalement disparaît. Ce test est approprié, et il est même plus sensible que les tests de traction et d'élasticité, à la détermination de l'effet d'addition du caoutchouc régénéré sur la vitesse de vulcanisation, mais il ne doit pas s'appliquer à la comparaison de degrés de vulcanisation de mélanges contenant des quantités de caoutchouc régénéré différentes ou inconnues.

Études dilatométriques de systèmes pigments-caoutchouc; JONES H. C. et YIENGST H. A. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1354-1359). — Une éprouvette de caoutchouc pigmenté avec OZn croît en volume lorsqu'elle est étirée, tandis que le caoutchouc non pigmenté décroît. Cette diminution de volume est attribuée à l'orientation des molécules, tandis qu'il se formerait autour des pigments des vacuoles. Les dimensions des pigments, leur concentration, la charge et l'état de mastication influent sur les résultats dilatométriques.

Caoutchouc butylique, un nouveau produit hydrocarbonique; THOMAS R. M., LIGHTBOWN I. E., SPARKS W. J., FROLICH P. K. et MURPHREE E. V. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1283-1292). — Les auteurs considèrent que la non-saturation du caoutchouc ordinaire, importante d'une part, parce qu'elle permet sa vulcanisation, est d'autre part, sa plus grande faiblesse en le rendant susceptible à l'oxydation et peu résistant à certains agents chimiques. La vulcanisation, en effet, ne sature que de 2 à 3 0/0 des doubles liaisons. En partant de ce point de vue, les auteurs ont réalisé un nouveau caoutchouc synthétique, constitué par un copolymère d'oléfines avec de faibles quantités de bioléfines. Tout en pouvant varier dans les détails de sa composition, ce caoutchouc butylique est un produit d'hydrocarbures du pétrole avec un degré de non-saturation, déterminé par l'indice d'iode, qui ne dépasse pas les 2 0/0 de celle du caoutchouc ordinaire et d'un poids moléculaire variant entre 40.000 et 80.000 (mesures de viscosité). Exempt d'impuretés décelables par l'analyse chimique, il est incolore et inodore. Tous les accélérateurs utilisés pour le caoutchouc naturel ne sont pas indiqués pour le butylique. Une formule typique de celui-ci est la suivante: caoutchouc 100, OZn 5, acide stéarique 3, soufre 3, bisulfure de tétraméthylthiurame, 1. La résistance du produit à la chaleur et au vieillissement est excellente, et tandis que l'élévation de température de 70° à 100° C modifie profondément les propriétés physiques au vieillissement du caoutchouc ordinaire, elle a peu d'influences sur celles du caoutchouc butylique. Ce dernier présente une résistance remarquable à l'action des acides et certaines de ses variétés à O_2. L'addition de sels de Mn, Co ou Cu ne le détériore pas. La résistance mécanique est également supérieure à celle du caoutchouc naturel. Les propriétés élastiques se conservent jusqu'à — 80° F; résistance exceptionnelle à la flexion. La résistance aux solvants aliphatiques est comparable à celle du caoutchouc naturel, mais il est plus résistant aux solvants aromatiques simples et n'est pas attaqué par des solvants azotés tels que l'aniline ou le nitrobenzène, oxygénés comme les éthers, les alcools, etc. Il est enfin, supérieur au caoutchouc naturel, par ses propriétés électriques et l'imperméabilité aux gaz.

Caoutchouc; SEMEN W. L. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1153-1154). — Considérations générales sur les possibilités du développement de l'industrie du caoutchouc synthétique aux États-Unis.

Le néoprène, le caoutchouc au chloroprène; BRIDGWATER E. R. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1155-1156). — Le néoprène n'est pas proprement dit un caoutchouc synthétique, puisque sa composition chimique est différente. Bien que son prix soit supérieur, en temps normal, à celui du caoutchouc naturel, il était largement utilisé dans l'industrie déjà avant la guerre, en raison de ses qualités remarquables : immunité de détérioration par la lumière solaire, résistance à la chaleur, à l'oxydation et à l'action des huiles. Il brûle au contact d'une flamme, mais la combustion s'arrête dès que la flamme est éloignée.

Caoutchoucs synthétiques; LONGSTRETH B. (*Ind. Eng. Chem.*, 1941, **32**, 1156). — La consommation aux États-Unis des trois caoutchoucs synthétiques: néoprène, thiocol et perbunan, constituait en 1939 moins de 0,5 0/0 de celle du caoutchouc naturel, et ceci en raison de leur prix élevé. L'auteur estime cependant que tous les produits fabriqués avec le caoutchouc naturel peuvent être faits avec les synthétiques.

Caoutchouc synthétique; MURPHREE E. V. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1157. — Les caoutchoucs synthétiques industriels sont les suivants: néoprène, polymère acétylénique contenant Cl; Buna-S, copolymère de butadiène et styrène; Perbunan (ou Buna-N), copolymère de butadiène et nitrile acrylique; améripol et caoutchouc butylique dont la composition est encore gardée sous secret. Abstraction faite du prix plus élevé, ils peuvent tous remplacer le caoutchouc naturel dans la fabrication de pneumatiques.

* **Courbes de distillation et chaleur d'évaporation des mélanges de carburants;** ECKERT E., PIRKL R. (*Forsch. Mg. Wos., D.* 1942, **14**, 198-201). — Étude pour les mélanges binaires essence-alcool, essence-benzol, benzol-alcool et les carburants du commerce. Appareil de distillation Engler Ubbelhode. Calorimètre à réglage automatique de *t*. Courbes obtenues; singularités pour alcool-essence.

Vitesse d'évaporation de solvants de nettoyage à sec « Stoddard »; LOWE C. S. et LLOYD A. C. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 1310-1313). — Courbes d'évaporation en fonction du temps obtenus, à température constante, avec l'appareil de Thorn et Bowman (*Ibid., anal.* 1936, **8**, 432), sur des solvants utilisés pour le nettoyage de vêtements. L'influence de faibles résidus d'huiles minérales ou d'acides gras sur la vitesse d'évaporation est négligeable.

* **Production en grand de gaz à l'eau pour les synthèses chimiques. IV. Procédés comportant un apport indirect de chaleur par un chauffage extérieur;** THAU A. (*Œl u. Kohle*, 1942, **38**, 721-727). — On décrit le procédé *Bubiag-Didier*, qui est employé dans un grand nombre d'usines à la préparation du gaz nécessaire aux synthèses de carburants et de l'ammoniac, ainsi qu'un procédé nouveau actuellement à l'étude.

CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Note sur l'analyse par l'ultracentrifuge; ONCLEY J. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 781-782). — Description de l'analyse du flavoprotéide de Green, Knox et Stumpf, avec 2 photos.

Absorption de la lumière par des solutions de chlorophylle; MACKINNEY G. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 315-322). — Comparaison des coefficients d'absorption dans différents solvants. L'absorption spectrale d'extraits de feuilles d'*Avena* et *Malva* de 6800 à 4250 Å est entièrement due aux chlorophylles; un excès d'absorption entre 5400 et 4250 Å par rapport aux chlorophylles pures est dû aux caroténoïdes. Les chlorophylles de Willstätter et Stoll sont des produits artificiels, mais seulement en tant que groupes prosthétiques libérés de la chloroplastine.

L'adsorption des phosphates à 40° par l'émail, la dentine, l'os et l'hydroxyapatite, indiquée par l'isotope radioactif; HODGE H. C., VAN HUYSEN G., BONNER J. F. et VAN VOORHIS S. N. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 451-457). — L'os, la dentine et l'émail adsorbent les phosphates comme l'hydroxyapatite. La capacité d'adsorption diminue dans l'ordre: os, dentine, émail; elle dépendrait de la taille des cristaux. Discussion de l'importance de l'adsorption pour les phénomènes de calcification et pour expliquer la présence de phosphore radiactif dans la surface de l'émail dentaire.

Études aux rayons X des protéides de la tuberculine; SPIEGEL-ADOLF M., SEIBERT F. B. et HENNY G. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 513-516). — Détermination des modèles de diffraction aux rayons X de 13 échantillons de protéides de tuberculine. En tenant compte des effets des sels de tampon, des glucides et des acides nucléiques, les protéides de la tuberculine offrent des distances réticulaires de 4,43 à 4,60 Å et 9,64 à 10,6 Å. Ces chiffres concordent avec ceux obtenus pour d'autres protéides. Dans trois échantillons de protéides de tuberculine, on a effectué des déterminations de la taille des particules d'après la méthode de Scherrer. Les diamètres sont de 20 Å environ. Ces chiffres concordent bien avec des valeurs estimées d'après le P. M. et la densité. Ces mesures confirment l'hypothèse de la structure cristalline des protéides de la tuberculine.

Electrophorèse de sérum sanguin exempt de lipides; BLIX G. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 495-501). — Dans des sérums délipidés par précipitation et extraction par des solvants, les vitesses de migration des différents protéides sont inchangées, sauf légers changements concernant l'α-globuline. Du cholestérol, du mastic et du Soudan III, ajoutés sous forme de suspensions dans de l'eau migrent généralement avec la β-globuline. Dans les sérums exempts de lipides, la bilirubine est transférée de l'albumine à la β-globuline. La distribution des substances transportées sur les différents protéides ne paraît pas être fixée une fois pour toutes, mais représente un équilibre instable pouvant être facilement changé dans une autre direction.

Pression osmotique de solutions d'albumine d'œuf; BULL H. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 143-151). — Description d'un appareil pour la détermination rapide et exacte de la pression osmotique de solutions de protéides. Le poids moléculaire de l'albumine d'œuf, déterminé par des mesures de sa pression osmotique est de 45,160. C'est le poids moléculaire anhydre. Le P. M. de l'albumine hydratée est de 61,440. La constante théorique de diffusion d'une particule sphérique de ce P. M. concorde bien avec les valeurs expérimentales, il semble donc que la molécule de l'albumine d'œuf soit essentiellement sphérique. Le nombre d'acides aminés dans l'albumine est de 354.

L'influence des protéides du sérum sur la courbe d'absorption spectrophotométrique du rouge de phénol dans un mélange de tampon de phosphates; ROBINSON H. W. et HOGDEN C. G. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 239-254). — Étude spectrophotométrique de l'absorption entre 500 et 600 mμ de solutions de tampons de phosphates M/15 de *p*H 7,74 contenant 5 0/0 de sérum humain, de Chien ou de Lapin et du rouge de phénol. La diminution de la densité optique à 560 mμ est la plus élevée avec le sérum de Lapin, moins forte avec le sérum humain et très légère avec le sérum de Chien. La densité optique à 565 mμ est en rapport direct avec la concentration en albumine. La nature des tampons influe sur la densité du système et sur la position du maximum d'absorption.

La solubilité et la titration de l'hémine et de l'acide ferrihémique; MORRISON D. B. et WILLIAMS E. F. jr. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 461-473). — Trois équivalents d'alcali sont nécessaires pour dissoudre l'hémine avec formation de di-alcali ferrihémate soluble et chlorure d'alcali. Deux équivalents seulement sont nécessaires pour dissoudre l'acide ferrihémique. De même, dans une solution aqueuse de dialcali-ferrihémate, trois équivalents de ClH précipitent l'acide ferrihémique et non l'hémine. L'acide ferrihémique et l'hémine donnent avec l'alcali des sels dibasiques seulement et pas de sels monobasiques. La somme de la charge de l'ion ferrihémate est négative.

La force acide d'acides biliaires; KUMLER W. D. et HALVERSTADT I. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 765-770). — De nouvelles mesures confirment les prédictions théoriques d'après lesquelles les acides li hochol que, desochycholique, apocholique, cholique, déhydrodesoxycholique et déhydrocholique ont des constantes de dissociation presque identiques et de la même valeur que celles de l'acide caproique.

Étude du déplacement électrophorétique de l'interface de l'insuline. Rectification; HALL J. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 671). — Calculées sur la même échelle, les valeurs de Wintersteiner et Abramson, de Howitt et Prideaux, concordent avec celles de l'auteur.

Études spectrophotométriques. VII. Établissement de constantes spectrophotométriques pour le cytochrome *c* et des dérivés de l'hémine, sur la base de leur teneur en fer; DRABKIN D. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 373-396). — Dosage exact du fer des hémines et du cytochrome *c* à l'échelle microanalytique, par l'*o*-phénanthroline. On peut effectuer quatre analyses séparées, exactes du fer sur 0,5 mg d'hémine. L'*o*-phénanthroline ferreux est dosé par photométrie; on récupère du fer ajouté à 1 0/0 près.

La dénaturation du virus de la mosaïque du tabac par fortes pressions; LAUFFER M. A. et DOW R. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 509-517). — Le nucléoprotéide du virus de la mosaïque du Tabac a été exposé à des pressions de 5.000 à 10.000 kg par cm², à 30°. Le virus a été presque entièrement inactivé en quelques minutes par une pression de 7.500 kg. Il se forme des quantités variables d'un coagulat ne contenant qu'une petite quantité de P, ce qui indique que la libération d'acide nucléique n'a lieu qu'au cours de la dénaturation à forte pression. A 7.500 kg, la coagulation semble être une réaction du premier degré. L'inactivation du virus à forte pression a lieu plus rapidement que la formation du coagulat. Par ultracentrifugation les auteurs identifient des produits inactifs, mais non coagulés avec des constantes de sédimentation bien inférieures à celles du virus normal. La dénaturation du virus par pression est une réaction complexe.

Analyse aux rayons X de la dénaturation des protéides; SPIEGEL, ADOLF M. et HENNY G. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XCV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Analyse aux rayons X des protéides de la tuberculine; SPIEGEL-ADOLF M., SEIBERT F. B. et HENNY G. (*J. biol. chem.*, 1940, **133**, XCV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

La chlorophylle, facteur du mécanisme photosynthétique; INMAN O. L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XLVIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Taille et forme moléculaire et homogénéité du protéide-virus du papillome du Lapin; NEURATH H., COOPER G. R., SHARP D. G., TAYLOR A. R., BEARD D. et BEARD J.-W. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 293-306). — Mesures quantitatives de sédimentation, diffusion et viscosité sur le virus-protéide purifié. La sédimentation très nette indique un haut degré de monodispersité. La diffusion est anormale, à des concentrations supérieures à 0,3 0/0, à cause d'une interaction des molécules. En solution plus diluée, la diffusion correspond à la théorie et indique la présence d'une seule espèce de molécule. La viscosité relative du protéide est une fonction linéaire de la concentration jusqu'à 8 mg par l. Des mesures d'électrophorèse dans l'appareil de Tiselius montrent que le protéide est électriquement homogène. Le comportement biologique (mesure de l'infectivité, étude quantitative de la neutralisation avec un sérum spécifique) montrent également l'homogénéité de la préparation. Le poids moléculaire, calculé d'après la sédimentation et les constantes de diffusion, est de 47.100.000. Les mesures physiques indiquées permettent de conclure que le protéide a la forme d'un ellipsoïde de rotation aplati avec un rapport axial de 11, si l'on ne tient

pas compte de l'hydratation; cette valeur est de 7 si l'on admet une hydratation de 33 0/0.

Isolement par électrophorèse des polysaccharides et de l'acide nucléique de la tuberculine; SEIBERT F. B. et WATSON D. W. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 55-69). — Deux types de polysaccharides ont été isolés par électrophorèse de grandes quantités de solutions, ainsi que par voie chimique: l'un ne migre pas dans le champ électrique et ne contient que 0,2 0/0 de N. L'autre, présent en beaucoup plus grande quantité, a une faible mobilité et contient, même après une longue électrophorèse encore 0,85 0/0 de N. Une petite quantité d'acide nucléique a été également obtenue par électrophorèse.

Étude de la réaction entre le virus de la mosaïque du Tabac et son antisérum au moyen du microscope électronique; ANDERSON T. F. et STANLEY W. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 339-343). — Des micrographies électroniques de virus de la mosaïque du Tabac, déposées sur un film de collodion, montrent que les molécules ont une longueur de 280 mμ et une largeur de 15 mμ. Les micrographies d'un mélange de virus et de sérum normal de Lapin montrent des particules de virus de taille normale et indiquent peu (pas du tout) d'adsorption de particules du sérum normal sur les molécules du virus. Des résultats analogues ont été obtenus avec des antisérums d'autres virus. Un mélange de virus de la mosaïque du Tabac et de son antisérum de Lapin, séché sur un film de collodion une heure après les avoir mélangés, montre au microscope électronique des particules de 60 mμ de largeur et de 300 mμ de long avec des profils irréguliers. L'augmentation de la largeur des particules et leur aspect irrégulier indiqueraient que les bouts de molécules asymétriques du sérum réagissent spécifiquement avec les molécules de l'antigène. On ne pouvait déceler aucune réaction entre l'antisérum de virus de la mosaïque de Tabac et le virus de « Tomato bushy stunt ». Quand on applique le mélange d'antigène et d'antisérum sur un film de collodion, plusieurs heures après les avoir mélangés, on observe des amas enchevêtrés de molécules d'antigènes grossies. Ces amas constituent le précipité de l'antigène avec l'antisérum. Une page de micrographies.

Combinaisons de protéides avec l'acide métaphosphorique; PERLMANN G. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 707-711). — Un grand nombre de protéides se combinent avec de l'acide métaphosphorique pour former des précipités insolubles dans lesquels la teneur en phosphore est équivalente au nombre de groupes chargés positivement du protéide.

Photochimie du composant thiazolique de la vitamine B_1; UBER F. M. et VERBRUGGE F. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 81-86). — On démontre la décomposition photochimique à λ 2537 Å du composant thiazolique de la vitamine B_1 (4-méthyl-5-hydroxyéthylthiazole) par la disparition de l'absorption sélective et par l'inactivation par rapport à des cultures de *Phycomyces*. Le rendement quantique de l'inactivation est de 0,347, pour le cas où l'inactivation résulte d'un changement dans les chaînes latérales ou d'une destruction de la structure du noyau. La valeur correspondante pour le composant pyrimidique a été trouvée antérieurement: elle est de 0,0184.

Phosphatides et sels minéraux; CHRISTENSEN H. N. et HASTINGS A. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 387-398). — Des observations avec des électrodes argent-chlorure d'argent, des électrodes d'amalgame et sur la distribution d'ions à travers des membranes et sur des titrations électrométriques indiquent : *a*) que les lécithines, céphalines et sphingomyélines ne se combinent pas avec des quantités appréciables d'ion chlorure; *b*) que les lécithines et les sphingomyélines ne se combinent pas avec des quantités décelables d'ion Na; *c*) que la céphaline lie le Na et le K avec une affinité égale; la quantité liée augmente avec le *p*H. Le comportement de la céphaline au cours de la titration n'est pas en accord avec la structure qu'on lui assigne généralement, mais correspond plutôt à celle des acides phosphatidiques. La céphaline, à l'encontre des lécithines et des sphingomyélinse, jouerait un rôle dans la distribution des électrolytes, étant combinée avec environ 0,5 mol. de base, à neutralité, et tenant cette base surtout sous forme non-ionisée.

Sur la floculation et l'inversion de charge des biocolloïdes par les sels d'alcaloïdes et les teintures basiques. III; BUNGENBERG DE JONG H. G. et MEER C. V. D. (*Proc. Amsterdam*, 1942, **45**, 593-600). — La floculation des biocolloïdes négativement chargés par les cations d'alcaloïdes et de teintures est de nature complexe. La tendance à la floculation des biocolloïdes s'accroît avec l'accroissement de la densité de charge de l'anion colloïde, et dépend de la composition chimique des groupements ionisés du biocolloïde. Les groupements phosphate présentent une plus grande floculabilité que les groupes sulfate, eux-mêmes plus floculables que les groupes carboxyles. L'ordre d'affinité; apomorphine > thébaïne > héroïne > éthylmorphine > morphine > codéine montre que l'affinité du cation alcaloïde pour l'anion biocolloïde est diminuée par les groupements OH^- alcooliques, et accrue par les OH^- phénoliques.

BIOLOGIE GÉNÉRALE

Destruction d'hémine et d'hémoglobine par l'action d'acides gras insaturés et d'oxygène; HAUROWITZ F., SCHWERIN P. et YENSON M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 353-359). — L'effet catalytique connu de Hb ou de l'hémine sur l'autoxydation des acides linolénique et linoléique est accompagné de la destruction des deux pigments. Au cours de cette réaction, des ions minéraux de fer sont libérés; parmi les produits de scission, il n'y a ni porphyrines, ni pigments biliaires. Les auteurs discutent de la signification biologique de cette réaction qui s'accomplit en solution neutre, à 38°.

Purification de la prothrombine; SEEGERS W. H. et SMITH H. P. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 677-678). — Mise au point de la méthode publiée récemment (*J. biol. Chem.*, 1938, **123**, 751; 1940, **136**, 103). La préparation ainsi obtenue est de 20 à 40 0/0 plus pure que celles décrites jusqu'ici; elle est exempte de thromboplastine et peut être utilisée pour l'hémostase chez des malades.

Substances à spécificité de groupe dans la salive humaine; LANDSTEINER K. et HARTE R. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 673-674). — Préparation de substances 40 fois plus actives que la salive, à partir de personnes appartenant aux groupes sanguins, A, B et O. Elles donnent une inhibition complète d'isoagglutination à une dilution de 1 : 4 à 8 millions. Elles contiennent des acides aminés, de l'hexosamine et des sucres réducteurs.

Coagulation du fibrinogène par des substances organiques simples comme modèle de l'action de la thrombine; CHARGAFF E. et ZIFF M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 787-788). — L'addition de ninhydrine à des solutions de fibrinogène ou de plasma provoque la formation de caillots typiques de fibrine; un effet analogue, mais moins prononcé est obtenu avec l'alloxane et l'aldéhyde salicylique.

Purification de prothrombine et de thrombine; propriétés chimiques de préparations purifiées; SEEGERS W. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 103-111). — On décrit l'obtention de préparations de prothrombine ayant 950 unités par mg. Ce sont des protéides contenant des glucides. De faibles concentrations de divers sels précipitent la prothrombine, mais pas la thrombine. En solution aqueuse, la prothrombine est peu soluble à un *p*H d'environ 4,9. Le minimum de solubilité de la thrombine est à *p*H 4,3. La thrombine est irréversiblement inactivée par des acides à *p*H 3,5 et réversiblement inactivée entre *p*H 3,5 à 4,1. Pour la prothrombine, l'inactivation commence à *p*H 4,8; elle est complète à *p*H 3,5. L'inactivation par l'alcali commence pour les deux substances à *p*H 10; elle est assez forte à un *p*H au-dessus de 11. En solution aqueuse, la prothrombine et la thrombine sont partiellement inactivées par un chauffage à 40° pendant 30 minutes. A 60°, l'inactivation est virtuellement complète. L'acide nitreux détruit l'activité des deux substances. Les préparations purifiées de thrombine ne montrent pas le phénomène de fibrinolyse.

Études sur la chimie de la coagulation du sang. IX. Le protéide thromboplastique des poumons; COHEN S. S. et CHARGAFF E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 243-256). — La thromboplastine est la substance qui transforme, en présence d'ions Ca, la prothrombine en thrombine. On décrit la préparation du protéide thromboplastique de poumons de Bœuf. C'est un lipoprotéide dont les lipides (céphaline et lécithine) sont liés assez fermement, puisque l'électrophorèse ne permet pas de les dissocier du protéide. Même à *p*H 8,8 il n'y a qu'une très faible dissociation. Après enlèvement des phosphatides, la protéide n'a plus d'activité thromboplastique. La thromboplastine agit comme antigène.

Études sur la chimie de la coagulation du sang. X. La réaction entre l'héparine et le facteur thromboplastique; CHARGAFF E., ZIFF M. et COHEN S. S. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 257-264). — En traitant le protéide thromboplastique des poumons avec de l'héparine, le phospholipide en est remplacé par l'héparine; le complexe héparine-protéide ainsi formé a des propriétés anticoagulantes marquées. Le phospholipide libéré exerce une faible activation sur la coagulation, comme la céphaline. Une réaction analogue a été observée avec le système héparine + complexe céphaline-histone.

Métabolisme du tissu rénal chez le Rat adrénalectomisé; RUSSEL J. A. et WILHELMI A. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 713-725). — Dans des coupes de reins de Rats adrénalectomisés, la vitesse d'absorption d'oxygène, en absence de substrat et avec la *l*-alanine, l'acide pyruvique,

l'acide *l*(+) — glutamique, l'acide cétoglutarique et succinique comme substrats est nettement plus faible que dans des coupes normales. La vitesse de désamination des deux acides aminés, mesurée par la production d'ammoniaque est également en dessous de la normale. On peut ramener ces activités à la normale en administrant aux animaux adrénalectomisés des extraits de cortex surrénal ou de la désoxycorticostérone.

L'absorption et le sort d'acide citrique libre chez le Rat; KUETHER C. A. et SMITH A. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 647-658). — L'acide citrique libre, administré par voie buccale à des Rats albinos à la dose de 100 mg par 100 g de poids corporel, est absorbé rapidement; la vitesse d'absorption est proportionnelle à la quantité présente dans le tractus gastro-intestinal. L'acide citrique absorbé disparaît et réapparaît sous forme de glycogène hépatique; le rendement serait molécule pour molécule.

Acétaldéhyde dans les globules rouges du sang de Mammifères; BARKER S. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 783-784). — Le sang de Chien, Chat, Lapin et de l'Homme, contient 2 à 10 mg d'acétaldéhyde par 100 g. Cette substance est sous forme liée car elle ne se trouve pas dans les filtrats de défécation par les réactifs habituels; elle est libérée par l'alcool et le réactif de Van Slyke et Salkowski (sulfate de Cu et alcali). L'aldéhyde a été isolé sous forme de sa dinitrophénylhydrazone, F. 146°, et du dérivé avec le dimédon, F. 139°. Le sang frais conserve sa teneur en acétaldéhyde, à la glacière, pendant plusieurs jours.

Propriétés du sang de Nègres et de Blancs en rapport avec climat et saison; DILL D. B., WILSON J. W., HALL F. G. et ROBINSON S. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 449-460). — Les propriétés du sang artériel (capacité et teneur en HbO_2, réserve alcaline, CO_2 total, protéides, HCO_3, Cl, lactate, Na, K) ne montrent pas de dépendance bien nette du climat et de la saison; la déviation de *p*H et de CO_2 artériel observée pendant l'année, dans des climats changeants, n'est pas beaucoup plus grande que celle observée au cours de l'été dans la chaleur humide du Mississipi. Le sang des veines superficielles semble plus alcalin avec un temps chaud; ceci dépend probablement du mouvement plus rapide du sang à travers la peau. Les nègres ont moins d'hémoglobine que les blancs et leur *p*H artériel est moins variable que celui des blancs. Il n'y a pas d'autres distinctions raciales dans les électrolytes du sérum.

Études de la chimie de la coagulation du sang. XI; Le mode d'action de l'héparine; ZIFF M. et CHARGAFF E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 689-695). — L'héparine nécessite la présence d'un protéide du plasma pour empêcher la conversion de la prothrombine en thrombine et la coagulation du fibrinogène par la thrombine (*Am. J. Physiol.*, 1918-1919, **47**, 328). — Les auteurs appellent ce protéide « complément d'héparine » et en étudient la distribution. Toutes les fractions protéidiques du plasma sont actives, sauf l'albumine cristallisée.

Le changement de composition de solutions de chlorure de calcium et de lactate de calcium dans l'intestin; ROBINSON C. S., STEWART D. E. et LUCKEY F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 283-292). — Les auteurs font circuler des solutions de Cl_2Ca et de lactate de Ca pendant 3 heures dans des fistules de Thyri-Vella chez le Chien. L'eau et les sels passent dans les deux directions à travers la paroi de l'intestin en mettant le contenu intestinal en équilibre osmotique approximatif avec le sang. Des solutions concentrées de Cl_2Ca cèdent la plupart du Ca au sang. L'acidité n'augmente pas l'absorption de Ca à partir de solutions de lactate, mais la quantité absorbée augmente avec la concentration. Des solutions alcalines deviennent rapidement acides. Pour des solutions de lactate, ce phénomène est accompagné, en partie au moins, par une migration de CO_2, mais il y a aussi un autre mécanisme non encore éclairci. L'acidose provoquée par Cl_2Ca n'est pas due à l'absorption sélective du chlorure à partir de l'intestin, mais paraît être due au déplacement d'un autre cation par le Ca, dont l'excrétion produit ensuite un déficit total en cations.

Le cortex surrénal; KENDALL E. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Effet de la pancréatectomie sur les besoins en oxygène du muscle de Pigeon et sa réactivité à l'insuline; STARE F. J. et BAUMANN C. A. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XCVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Répartition de l'eau et des électrolytes du sérum dans le diabète expérimental; SUNDERMAN W. F. et DOHAN F. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, CI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Effet de l'administration orale de benzopyrène sur la croissance de Rat recevant un régime pauvre en lysine; WHITE J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, CVII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Effet de l'administration orale du diméthylaminoazobenzène sur la croissance du Rat; WHITE J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, CVIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Action de l'iode et d'autres minéraux sur l'artériosclérose produite par le cholestérol chez le Lapin; MITCHELL H. S., GOLDFADEN M. F. et HADROGG J. (*J. biol. Chem.*, 1930, **133**, LXVIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Nature des modifications sanguines et tissulaires produites par l'absorption de cholestérol par des Cobayes; OKEY R. et GREAVES V. D. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Action du changement d'altitude sur le sang de sujets humains; KINSMAN G., DUVAL A. M., ILLIF A. et LEWIS R. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Métabolisme du tissu rénal dans l'hypertension expérimentale; MASON M. M., BLALOCK A. et ROBINSON C. S. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Observations sur la synthèse des lipides et le métabolisme; MC HENRY E. W. et GAVIN G. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Facteurs provoquant le développement de la tétanie chez le Rat; GREENBERG D. M., BŒLTER M. D. D. et KNOPF B. W. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXXVIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Relation de l'état du suc gastrique et de l'urine, à l'alcalose, dans l'intoxication hydrazinique du Lapin; HENDRIX B. M., CALVIN D. B. et GREENBERG M. M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XLIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Étude de l'action de l'altitude sur le métabolisme basal; ILLIF A., DUVAL A. M., KINSMAN G. M. et LEWIS R. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XLVII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Variations saisonnières du métabolisme des Pneumocoques; FRIEDEMANN T. E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXXIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Action du strontium et du calcium sur l'utérus; COLE V. V. et HABNED B. K. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

L'eau dans les muscles du squelette chez le Chien normal, après l'injection de sels de potassium; EICHELBERGER L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXVIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Facteurs contrôlant l'eau et les électrolytes du muscle; DARROW D. C., YANNET (H.) et MILLER H. C. (*J. Biol., Chem.*, 1940, **133**, XXIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Action du titane sur le métabolisme du soufre; BERNHEIM M. L. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XI-XII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Influence de l'hibernation provoquée sur la croissance des néoplasmes de la Souris; BISCHOFF F., LONG L. et RUPP J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Étude microscopique des effets de la déficience en choline chez le jeune Rat; CHRISTENSEN K. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

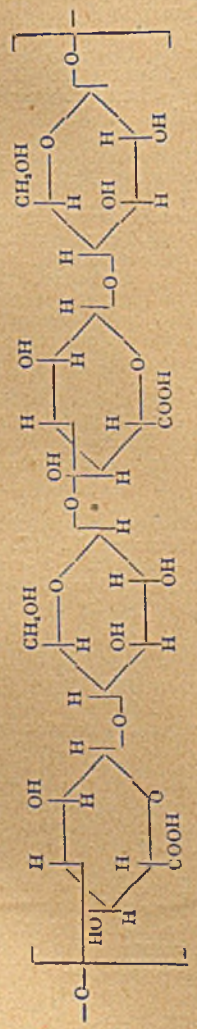
Étude du traitement chimique des tumeurs. V. Séparation de la fraction produisant des hémorragies de filtrats de Bacillus prodigiosus; SHEAR M. J. et TURNER F. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXXVII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

PRINCIPES IMMÉDIATS

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

Sur le groupe glucidique des protéides de l'œuf; LEVENE P. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 279-284). — Le polysaccharide obtenu par les méthodes décrites antérieurement est une poudre blanche, soluble dans l'eau, les acides et les alcalis; biuret négatif; 2,8 0/0 de N. Après acétylation, on en obtient un disaccharide contenant de la glucosamine. Le disaccharide serait un *d*-mannoseglucosaminide. Il n'y a pas de galactose dans la molécule du polysaccharide.

Études chimio-immunologiques sur la substance spécifique soluble du Pneumocoque. V. La structure du polysaccharide du type III; REEVES R. E. et GŒBEL W. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 511-519). — On décrit la méthylation du polysaccharide de la capsule de Pneumocoque type III et sa réduction catalytique. L'hydrolyse du polysaccharide réduit donne le 2.3.6-triméthylglucose et les 2.4-diméthyl-α- et β-méthylglucosides. On établit la structure suivante pour le polysaccharide en question; le glucose est lié au 3e carbone de l'acide glucuronique, qui, lui-même, est lié avec le carbone 4 d'une deuxième molécule de glucose.



Les mucopolysaccharides de la peau; MEYER K. et CHAFFEE E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 491-499). — Préparation d'un mélange de mucopolysaccharides à partir de la peau de Porc; séparation en deux fractions par hydrolyse enzymatique et par fractionnement à l'alcool en présence de Ba. L'une d'elles est de l'acide hyaluronique; sa présence dans la peau est une indication de plus en faveur de l'identité du « facteur de diffusion » et de l'hyaluronidase. La deuxième fraction contient de l'hexosamine, de l'acétyle, un acide uronique et de l'acide sulfurique en quantité équimolaire. L'hexosamine est identique à la chondrosamine, mais la rotation de la fraction la contenant était plus élevée que celle de l'acide chondroitinesulfurique du cartilage de Bœuf.

Préparation des acides céto-l-uroniques et leur relation avec l'oxydation des amides; CREWS L. T., SHEPPARD F., SUDDUTH et EVERETT M. R. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

LIPIDES-STÉROLS ET DÉRIVÉS.

Note sur la purification de la lécithine; PANGBORN M. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 545-548). — Mise au point d'une méthode de purification du sel de Cd de la lécithine.

Les produits formés par action de l'oxygène sur des solutions colloïdales de cholestérol; WINTERSTEINER O. et BERGSTROM S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 785-786). — Après aération de solutions colloïdales de cholestérol stabilisées par du stéarate de Na, pendant plusieurs heures à 85°, avec O_2 moléculaire, les auteurs ont isolé deux produits: le 7(α)-*hydroxy-cholestérol* (*dibenzoate* F. 174°; $[\alpha]^{6} = +94°,3$ dans $CHCl_3$) et le 7-*cétocholestérol* (F. 172°, $[\alpha]^{23} = -104°$ dans $CHCl_3$ $\varepsilon = 12,500$ à 238 mμ dans l'alcool, rendement 45 0/0). La première substance (rendement 25 à 30 0/0) a été isolée antérieurement de différentes sources naturelles; il est probable qu'il s'agit d'un produit artificiel, mais il faut aussi discuter la possibilité d'une transformation du cholestérol en provitamine D_3 par l'intermédiaire du 7-hydroxycholestérol.

Excrétion urinaire de composés stéroïdes. I. Sujets mâles normaux; ENGEL L. L., THORN G. W. et LEWIS R. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 205-215). — Description d'un procédé systématique pour l'isolement des stéroïdes. L'urine de sujets mâles normaux contient de l'androstérone, de l'étiocholanol-3 (α)-one-17, F. 150°-151°, de la trans-déhydroandrostérone, du cholestérol et du pregnanediol-3 (α), 20 (α).

Distillation fractionnée d'acides gras insaturés. I. L'effet de la distillation sous vide sur les spectres d'absorption d'ester polyéthyléniques d'huile de foie de Morue; NORRIS F. A., RUSOFF I. I., MILLER E. S. et BURR G. O. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 199-206). — Malgré de légers changements des bandes d'absorption, les esters méthyliques d'acides gras fortement insaturés, obtenus par distillation sous vide, se rapprochent suffisamment de la matière première pour servir à une étude ultérieure de leur structure. La plus grande partie des substances isomérisées reste dans le résidu de distillation.

L'isolement du 7(β)-hydroxycholestérol à partir du sérum de Juments gravides; WINTERSTEINER O. et RITZMANN J. R. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 697-708). — On a isolé un stérol non encore décelé dans du matériel biologique; c'est le 7(β)-hydroxycholestérol, identique avec un composé synthétisé d'après Barr, Hellbron, Parry et Spring (*J. Chem. Soc.*, 1936, 1437) par oxydation du phtalate acide de cholestérol avec du permanganate. 7(β)-*hydroxycholestérol* F. 183°-186°, $[\alpha]_D^{7} = -96,8°$, *dibenzoate* F. 155°-156°,5.

La structure de la céphaline; GRAY E. LE B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 167-175). — On confirme les analyses élémentaires des auteurs précédents. La divergence entre les chiffres analytiques trouvés et calculés peut s'expliquer par la présence d'un ou de plusieurs autres groupements ayant une faible teneur en carbone et hydrogène et une forte proportion d'oxygène: il y a, en effet, formation d'un corps réducteur par hydrolyse acide de la céphaline. La cuorine n'est pas un produit artificiel; il existe bien dans le cœur et le foie, mais pas dans le cerveau. La céphaline réduite ne diffère pas de la céphaline non réduite, sauf en ce qui concerne les propriétés physiques et chimiques concernant l'état de saturation. Elle n'est pas hygroscopique.

La chimie des lipides des Bacilles tuberculeux. LXI. Le polysaccharide du phosphatide obtenu à partir des résidus de cellules de la préparation de la tuberculine; ANDERSON R. J., PECK R. L. et CREIGHTON M. M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 211-227). — Les fractions de polysaccharides de phosphatides obtenues à partir des résidus cellulaires de la fabrication de la tuberculine ne sont pas identiques au polysaccharide contenu dans le phosphatide préparé à partir de Bacilles tuberculeux vivants, souche H-37. Deux polysaccharides isolés à partir de deux phosphatides ont donné des produits de clivage différents. Le premier polysaccharide a donné, après déphosphorylation, de l'inositol libre et un glucoside dont l'hydrolyse a donné du mannose et un autre sucre réducteur. Le second polysaccharide a donné après déphosphorylation un peu d'inositol libre et un glucoside dont l'hydrolyse a fourni des quantités égales d'inositol et de mannose, avec encore un autre sucre réducteur. Ces sucres réducteurs ont donné des glucosazones typiques, F. 208°. Aucun des polysaccharides des résidus de Bactéries n'a donné le glucoside manninositose. Les acides phosphoriques organiques séparés des polysaccharides sont de deux sortes: *a*) un acide dont la composition correspond approximativement à celle de l'acide inosite-monophosphorique et *b*) un acide dont la composition correspond à celle de l'acide glycérophosphorique.

La chimie des lipides des Bacilles de la tuberculose. LXIV. Au sujet de l'acide phléimycolique; PECK R. L. et ANDERSON R. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 89-96). — Le principal composant éthérosoluble de la cire du Bacille de la fléole est un acide dibasique, de formule approximative $C_{70}H_{132}O_4$. Les propriétés de cet acide ressemblent à celles des acides mycoliques et les auteurs le nomment acide phléimycolique. L'ester diméthylique de cet acide, chauffé sous pression réduite se décompose vers 280° en libérant l'ester méthylique d'un acide tétracosanique qui distille en laissant un résidu non volatil. Par saponification de l'ester volatil, on obtient un acide tetracosanique $C_{24}H_{48}O_2$, F. 75°-76°, ayant probablement une chaîne ramifiée. Le résidu non volatil contient au moins deux esters méthyliques de deux acides différents. F. 42°-43°, P. M. 729; F. 38°-40°, P. M. 578).

Distribution et caractérisation des acides gras du plasme de Bœuf; KELSEY F. E. et LONGENECKER H. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 727-739). — On a fractionné les lipides totaux de 41 *l* de plasme de Bœuf, en phospholipides (I), acides gras libres (II), glycérides (III) et acides gras liés au cholestérol (IV), la séparation de ces dernières fractions est effectuée par une lipase de pancréas purifiée. Par distillation des esters d'acides, on a trouvé que les lipides solubles dans l'acétone contiennent 42 0/0 d'acide linoléique, 21 0/0 d'acide palmitique et 18 0/0 d'acide oléique, avec des petites quantités d'acides stéarique, arachidique, palmitoléique, linolénique et arachidonique. Les acides saturés se trouvent presque entièrement dans I, II et III, tandis que les acides de IV contiennent 85 0/0 d'acides insaturés, dont 62 0/0 d'acide linoléique, isolé sous forme d'acide tétrabromostéarique.

Stéroïdes d'urine de Femmes ovariectomisées; HIRSCHMANN H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 483-502). — On a obtenu les stéroïdes suivants à partir de l'urine de Femmes ovariectomisées : déhydro-isoandrostérone, androstérone, α-3-hydroxy-éthiocholanone-17, pregnandiol et cholestérol. En outre, on a isolé deux autres 17-cétostéroïdes, dont l'un (F. 109°, $C_{19}H_{28}O$) est identique avec une préparation d'androsténone-17 obtenue à partir de l'α-3-chloroandrostanone-17. On en décrit la préparation à partir de l'androstérone. La deuxième cétone, non encore identifiée, fond à 183°-184°. On émet l'hypothèse que la déhydroisoandrostérone, l'androstérone, l'α-3-hydroxyétiocholanone-17 et le pregnandiol sont, au moins partiellement dérivés de substances formées dans le cortex surrénal. *Déhydroisoandrostérone, benzoate* F. 254°-256°,5, *acétate* 161°-164°. *Androsténone*-17 F. 114°,5 par traitement d'α-3-chloroandrostanone-17 avec INa et pyridine. *Androstanone*-17 F. 121°-122° par hydrogénation catalytique de l'androsténone. *α-3-chloroandrostanone-17* F. 172°-174° par chloruration d'androstérone avec PCl_5. *α-3-hydroxy-étiocholanone* F. 144°-147°, *benzoate* F. 163°-164°,5, *acétate* F. 93°-95°.

L'isolement de l'étioallocholanol-3(β)-17-one (isoandrostérone) de l'urine humaine normale et pathologique; PEARLMAN W. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 807-808). — On a isolé de 146 l. d'urine de Femmes normales 30 mg d'une hydroxycétone précipitable au digitonoside, F. 168°-169°, *benzoate* F. 219°-220° identique avec l'*isoandrostérone*. L'urine de cancéreux donne la même substance. La partie hydroxycétonique, précipitable au digitonoside de l'urine mâle normal a donné des cristaux F. 156°,5-157°,5, probablement un mélange de déhydroisoandrostérone et d'isoandrostérone.

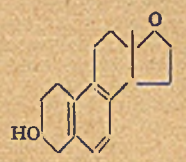
La chimie des lipides des bacilles tuberculeux. LXII; Études sur l'acide mycolique; LESUK A. et ANDERSON R. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 603-613). — L'acide mycolique F. 53°-55°,5 donne, par déméthylation avec IH un *dérivé monoiodé* F. 50°,5-52°,5 qui donne, par réduction, l'*acide hydroxynormycolique* $C_{21}H_{44}O_3$ F. 56°-58°. Ce dernier est scindé par pyrolyse, comme l'acide mycolique, en acide hexacosanoïque normal et en un résidu non-volatil. L'*acide dihodonormycolique* F. 41°-43°, formé par ébullition de l'acide mycolique avec IH concentré, donne par réduction, l'*acide normycolique* F. 74°-76°; ce dernier est décarboxylé par pyrolyse; aucun acide volatil n'en résulte. On a séparé des acides hydroxynormycolique et normycolique une petite quantité d'un hydroxy-acide de formule approximative $C_{19}H_{38}O_3$; ceci indique que l'acide mycolique est un mélange de deux acides. En oxydant l'acide mycolique avec l'acide chromique, on obtient un mélange complexe d'acides mono- et dicarboxyliques. On a pu identifier les acides suivants, parmi les produits d'oxydation : stéarique, *n-hexadécane-1.16-dicarboxylique* F. 121°-122°, ester méthylique F. 55°-56° et *n-hexacosanoïque* F. 88°-89°, *ester méthylique* F. 62°-62°,5.

Études sur la chimie de la coagulation du sang. XIII; Les constituants phosphatidiques du protéide thromboplastique des poumons; COHEN S. C. et CHARGAFF E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 741-752). — Les phosphatides, liés fermement dans le protéide thromboplastique des poumons, ont été extraits par l'alcool-éther. On en a isolé de la sphingomyéline, purifiée sous forme de reineckate; les fractions « lécithine » et « céphaline » ont une forte activité coagulante, qui atteint le même degré pour les deux fractions. Les acides gras de ces fractions consistent essentiellement en acides palmitique et stéarique. Les acides insaturés donnent principalement des dibromures. La plupart de l'azote non-aminé de la « lécithine » a été isolé sous forme de choline. La quantité d'éthanolamine présente ne correspond qu'à 3 0/0 et à 9 0/0 de l'azote aminé des fractions de « lécithine » et « céphaline ». Il doit y avoir une autre base primaire, peut-être en rapport avec l'activité thromboplastique.

Études sur l'aldéhyde acétone-glycérique et des glycérides optiquement actifs IX. Configuration des alcools batylique, chimylique et sélachylique naturels; BAER E. et FISCHER H. O. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 397-410). — Synthèse des formes enantiomorphes d'α-octadécyl-glycérol et d'α-hexa-décyl-glycérol à partir de *d*(+)- et *l*(—)-acétone-glycérol. Les rotations optiques des alcools batyliques et chimyliques naturels sont identiques en direction et en grandeur avec celles des mêmes composés synthétisés à partir du *l*(—)-acétone-glycérol. Ces alcools naturels appartiennent donc à la série *d*. L'alcool sélachylique, parent étroit de l'alcool batylique appartient aussi à la série *d*.

Isolement d'une nouvelle cétone non saturée en α.β à partir de la glande surrénale; PFIFFNER J. J. et NORTH H. B (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 161-166). — La nouvelle cétone, F. 261°-264°, [α] = 133° $CHCl_3$) a probablement la formule $C_{21}H_{28-30}O_4$, elle est physiologiquement inactive. *Semicarbazone*, F. 230° (déc.), acétate F. 208°-210°. Par oxydation chromique on obtient un produit neutre, cétonique, F. 206°-208°, semicarbazone F. 242°-245°, $C_{21}H_{30}O_4$ qui n'est pas l'adrénostérone.

Stéroïdes. III. Isolement de Δ-5.7.9-œstratriénol-3-one-17 à partir de l'urine de Jument gravide; HEARD R. D. H. et HOFFMANN M. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 651-665). — Isolement d'une nouvelle hydroxy-cétone $C_{18}H_{26}O_2$. F. 138°-139°,5 [α] + 59°, *acétate* F. 158°, *benzoate* F. 196°-198°, oxime F. 195°-197°. La réduction du groupe carbonyle donne le Δ-5.7.9-*œstratriènediol*-3.17 (α), identique avec l'épimère en C_3, plus fusible, obtenu par saturation du noyau A de la 17 (α)-dihydroéquilénine. La position du groupe OH est fixée par deshydratation qui introduit une double liaison en conjugaison avec le noyau aromatique B. Le nouveau stéroïde est donc la Δ-5.7.9-*œstratriénol-3-one*-17, un isomère de l'œstrone, dans lequel le noyau B est benzénoïde au lieu du noyau A. L'OH en C_3 aurait la configuration β. Ce nouveau stéroïde urinaire se formerait dans l'organisme à partir de l'équilénine.



Structure de la sphingomyéline; THANNHAUSER S. J. et REICHEL M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, CII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Isolement de l'acide γ-aminobutyrique du foie; SUBBAROW Y. et HITCHINGS G. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, C). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Isolement d'un nouvel acide azoté de la glande surrénale; PFIFFNER J. J. et NORTH H. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

La colamine libre existe-t-elle dans le cerveau? MULLER E. (*Z. biol.*, 1940, **140**, 49-50). — Pas de colamine libre dans le cerveau humain.

Sur la présence de colamine libre dans le cerveau; MULLER E. (*Z. biol.*, 1940, **100**, 249-250). Obtention de colamine à partir du cerveau humain (3,5 mg par kg contre 68,4 mg de choline) identifiée sous forme de picrolonate, de sel d'or et par méthylation en choline.

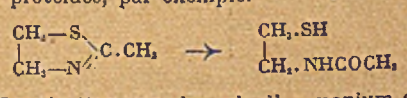
L'échec de la première tentative est dû à la solubilité relativement grande du phosphotungstate de colamine (10 fois plus que celui de choline).

Sur la présence de créatinine dans la bile; MULLER E. (*Z. biol.*, 1940, **100**, 81). — 28,3 l. de bile fraîche de Porc ont donné 1,28 g de picrate de créatinine P. F. 212°-213°.

Sur les substances basiques extraites du cerveau; MULLER E. (*Z. biol.*, 1940, **100**, 315-316). — Créatine : 36 mg. Créatinine : 287 mg. Arginine : 7,3 mg. Lysine : 28,2 mg. Choline : 68,4 mg par kg de cerveau humain.

Sur la présence d'histidine libre dans la musculature du Serpent; ACKERMANN D. (*Z. biol.* 1940, **100**, 318-319). — Identification de l'histidine sous forme de flavianate dans le muscle de *Python molurus*.

Sur les propriétés de la 2-méthylthiazoline et leur rapport avec le problème des protéides; LINDERSTROM-LANG K. et JACOBSEN C. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 443-455). — La 2-méthylthiazoline est une substance instable qui est « dénaturée » par la chaleur, en solution acide et par le chlorure et le bromure d'ammonium; au cours de cette réaction, il y a apparition de groupements -SH, comme dans la dénaturation de protéides, par exemple.



La réaction avec les sels d'ammonium est plus compliquée. Au cours de la « dénaturation » par la chaleur il y a formation d'une

liaison peptidique qui est hydrolysable par certains ferments.

Un acide aminé comme constituant de la céphaline du cerveau de Bœuf; FOLCH J. et SCHNEIDER H. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 51-61). — La céphaline du cerveau de Bœuf contient un acide aminé dont l'azote constitue 40 à 70 0/0 de l'azote total de la céphaline. La céphaline intacte réagit avec la ninhydrine comme les acides aminés en libérant une molécule de NH_3 par molécule de CO_2. C'est un acide hydroxylé, probablement la sérine. En traitant cet acide par la ninhydrine ou par la chloramine T on obtient l'aldéhyde glycolique. L'acide en question semble attaché à la molécule de céphaline par son groupe hydroxyle puisque son groupe NH_2 et son carboxyle sont libres.

Préparation d'un hydrolysat de caséine pour l'étude du rapport entre la choline et l'homocystine; WELCH A. D. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 173-181). — L'hydrolyse de la caséine par IH fournit une préparation déficiente en tryptophane, méthionine et dérivés de l'homocystéine, favorisant la croissance. Elle sert de remplaçant bon marché à des mélanges d'acides aminés purs pour l'étude des rapports entre la choline et l'homocystine. L'auteur confirme les données de Du Vigneaud selon lesquelles la choline ou la bétaïne sont nécessaires au Rat pour l'utilisation de l'homocystine, ainsi que le fait que l'analogue arsénical de la choline est sans effet. (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 325; **131**, 57). L'homologue inférieur de la méthionine, la S-méthylcystéine, le dérivé β-méthylé et l'homologue méthyl-diéthyle de la choline sont également sans effet sur un régime contenant l'homocystine au lieu de méthionine.

Formation de glycogène hépatique par les isomères de l'alanine; MAC KAY E. M., WICK A. N. et BARNUM C. P. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 183-187). — En doses équimoléculaires, la *dl*-alanine racémique forme autant de glycogène hépatique que l'isomère naturel *l* (+). A dose égale, la *d*(—)-alanine forme beaucoup moins de glycogène. L'auteur pense que la *d*(—)-alanine est capable de former plus de glycogène quand elle est ingérée comme partie du racémique; dans ce cas la quantité absorbée dans le même laps de temps est plus petite et l'isomère non naturel est transformé lentement en l'antipode.

Études sur la production d'acide taurocholique chez le Chien; V. Méthionine-sulfoxyde; VIRTUE R. W. et DOSTER-VIRTUE M. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 227-231). — Des Chiens avec fistule biliaire ont été épuisés de leur taurine par le jeûne et par l'administration quotidienne d'acide cholique. Après administration de méthionine-sulfoxyde, en même temps avec l'acide cholique, il y a une excrétion augmentée d'acide taurocholique. Une grande partie du S urinaire provenant de la méthionine se trouve dans la fraction organique, ce qui indique que l'oxydation du méthionine-sulfoxyde en sulfate est plus difficile que l'oxydation de la méthionine en sulfate.

Guanidinurie; GREENBLATT I. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 791). — Un homme de 26 ans atteint de myopathie excrétait, par l'urine, de la guanidine libre. Par simple addition d'acide picrique à l'urine, l'auteur obtient 571 mg de guanidine, sous forme de picrate à partir de l'urine de 24 heures.

Isolement, à partir d'*Astragalus pectinatus*, d'un complexe cristallisé d'acides aminés contenant du sélénium et du soufre; HORN M. J. et JONES D. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 649-660). — *Astragalus pectinatus* est un Liseron qui pousse sur certains sols sélénifères des États-Unis. On a isolé à partir de cette plante une substance cristallisée, F. 263°-265°, difficilement soluble dans l'eau, l'alcool et les solvants organiques, facilement soluble dans les alcalis et acides dilués et contenant du Se et du S. La substance contenant Se est très stable, même envers HONa à 20 0/0, à ébullition. Les analyses élémentaires correspondent à un mélange de deux composés isomorphes $C_7H_{14}N_2O_4Se$ et $C_7H_{14}N_2O_4S$, dans le rapport de 2:1. La structure de ces composants serait la suivante :

$$HOOC.CH(NH_2).CH_2.\underset{(S)}{Se}.CH_2.CH_2.CH(NH_2).COOH$$

Les auteurs pensent que Se dans le blé toxique et dans d'autres graines se trouve combiné aux protéides sous forme d'un acide aminé de structure analogue.

L'isolement d'une phosphatidylsérine à partir de la céphaline de cerveau et identification de la sérine comme composant de cette substance; FOLCH J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 973-974). — La phosphatidyl-sérine est plus soluble dans un mélange d'alcool et de chloroforme que le reste de la céphaline. On obtient une préparation contenant 97 0/0 de son azote sous forme d'acide hydroxy-aminé. Par hydrolyse acide, on en isole la sérine, que l'on identifie par la rotation optique et les valeurs de la combustion.

Groupes sulfhydrylés de l'albumine du sérum, du sérum et du lait, GREENSTEIN J. P. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 795-796). — On étudie la quantité de groupes -SH de diverses substances, dans des solutions de chlorhydrate de guanidine. Dans une solution *m* de guanidine, la réaction au nitroprussiate est négative pour l'albumine du sérum; dans des solutions moins que 8 m en guanidine, la réaction est faible; avec des solutions 8 à 16 m on dose 0,34 0/0 de cystéine (voir *J. biol. Chem.*, 1940, **133**, 397). En exposant des solutions de protéide dans une solution concentrée de chlorhydrate de guanidine, à l'air, pendant 2 heures, il n'y a pas de diminution de la teneur en -SH. Dans le sérum on trouve les chiffres suivants (dans des solutions de 8 à 16 m en guanidine; exprimé en mg par mg d'azote protéidique): Lapin 0,010, Rat 0,004, Cobaye 0,009 et Chien 0,010. Le chiffre correspondant pour le lait de Vache est de 0,008. Chaque fraction des protéides du sérum contient des groupes -SH; dans le lait, la réaction des groupes -SH se trouve dans l'albumine et la globuline, mais pas dans la caséine.

Glutathion. I. Le métabolisme du glutathion étudié avec le glycocolle isotopique; WAELSCH H. et RITTENBERG D. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 761-774). — On décrit une méthode d'isolement du complexe Cu-glutathion à partir de petites quantités de tissu. Un seul foie de Lapin a donné jusqu'à 100 mg de mercaptide pur. On a administré à des Rats et à des Lapins du glycocolle marqué avec l'isotope de l'azote et étudié, à des intervalles de 1 à 72 heures, la concentration en isotope du GSH et des protéides de foie et d'intestin. L'introduction de l'azote du glycocolle dans le GSH est beaucoup plus rapide que dans les protéides. La quantité absolue d'azote nouveau était plus grande dans le protéide que dans le GSH. Deux tiers environ de l'azote isotopique incorporé dans le GSH de foie de Lapins se trouvait dans le glycocolle; le reste se trouve dans les deux autres acides aminés. La distribution relative est la même après 2 heures et demie et après 72 heures. La concentration de l'isotope dans l'acide glutamique est le tiers de celle dans le glycocolle. La cystéine prend part au processus général de transfert d'azote parmi les acides aminés. Dans une expérience, on a administré de l'acide benzoïque en même temps avec le glycocolle marqué; l'acide hippurique excrété avait la moitié de la concentration en isotope du glycocolle alimentaire et 7 fois la concentration du GSH hépatique. Le métabolisme rapide du GSH fait penser que c'est un intermédiaire entre les acides aminés libres et les protéides qui transfère des acides aminés ou fonctionne comme mécanisme régulateur.

La source du carbone pour la formation de l'urée; RITTENBERG et D. WAELSCH H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 799-900). — A l'aide de carbone lourd, on constate que des coupes de foie, suspendues dans un tampon contenant du bi-carbonate avec C_{13} forment de l'urée contenant du carbone lourd.

Le rôle de l'anhydride carbonique dans la synthèse de l'urée dans des coupes de foie de Rat; EVANS E. A. Jr et SLOTIN L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 805-806). — L'urée formée par des coupes de foie dans des tampons de bi-carbonate contenant du carbone radioactif contient également du carbone lourd.

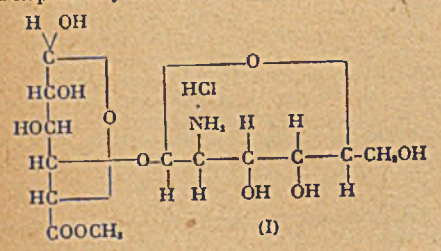
La conversion de l'acide β-phényllactique en tyrosine chez le Rat normal; MOSS A. R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 739-744). — Préparation d'acide deutero-*dl*-β-phenyllactique à partir de la deutero-*dl*-phénylalanine, par action d'acide nitreux; cette substance a été administrée à des Rats recevant un régime contenant de la caséine. La tyrosine isolée des tissus des animaux contient du deutérium. La tyrosine est donc formée à partir de l'acide phényllactique, malgré la présence de quantités largement suffisantes de tyrosine et de phénylalanine dans le régime.

La distribution du soufre dans le protéide-virus de la mosaïque du Tabac; ROSS A. F. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 119-129). — Le protéide-virus, isolé par centrifugation différentielle, contient 0,68 0/0 de cystéine que l'on peut titrer directement. Il y a des traces de sulfates dans quelques échantillons, mais pas dans tous. Il n'y a probablement pas de méthionine.

Études comparatives du métabolisme des acides aminés. IX. Précurseurs du glycocolle. Disponibilité de l'éthyl-glycocolle et de l'acide glycolique pour la synthèse de l'acide hippurique par le Lapin; ABBOTT jr L. D. et LEWIS H. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 535-543). — Contrairement au N-méthylglycocolle (sarcosine), le N-éthylglycocolle administré avec du benzoate à des Lapins, ne cause aucune augmentation de l'excrétion d'acide hippurique. La « déethylation » ne semble donc pas procéder aussi facilement que la déméthylation. L'administration d'acide glycolique, en même temps que du benzoate, cause une augmentation légère de l'excrétion d'acide hippurique, mais moins nette que celle observée après administration de sarcosine et de glycocolle. Le Lapin peut, dans une certaine mesure, transformer l'acide glycolique en glycocolle.

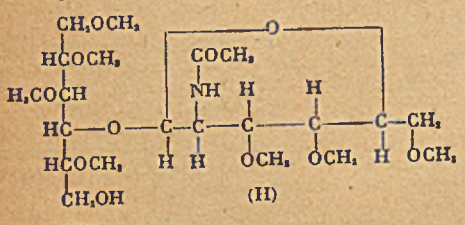
Sur la chondrosine; LEVENE P. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 267-277). — Obtention d'un dérivé cristallisé de la chondrosine,

le chlorhydrate de l'ester méthylique (I), F. 165°-170°, $[\alpha]_D^{20} = +39°,2$; ce produit est transformé comme suit : *méthyl d-chondrosaminido-l-gulonate*, amorphe → *heptaacétate* F. 122°— *éther heptaméthylique du méthyl d-N-acétyl-chondrosaminido-l-gulonate* F. 67° → *N-acétyl-triméthylchondrosaminido-tétraméthyl-sorbitol* F. 55°-57° (II). Ester méthylique d'heptaacétylchondrosine F. 99°-100° →

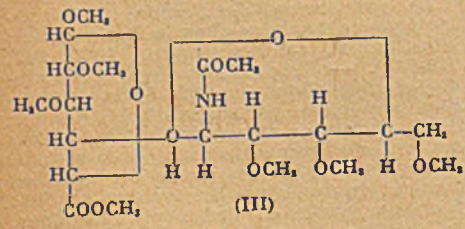


(I)

ester méthylique de la N-acétyl-hexaméthylchondrosine, amorphe (III). L'hydrolyse de II et III devrait permettre de fixer avec plus de certitude le carbone d'attache des deux parties de la chondrosine.



(II)



(III)

Distribution de l'azote et des acides aminés des protéides dans le lait humain et le lait de Vache; BEACH E. F., BERNSTEIN S. S., HOFFMAN O. D., TEAGUE D. M. et MACY I. G. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 57-63). — Le soufre des protéides du lait de Vache est principalement sous forme de méthionine, avec très peu de cystine, tandis que le lait humain contient de la cystine et méthione en quantité égale. 100 cm³ de lait humain (ou de Vache) contiennent : 12 (59) mg d'histidine, 40 (127) mg d'arginine, 50 (223) mg de lysine, 50 (197) mg de tyrosine, 19 (43) mg de tryptophane, 20 (23) mg de cystine et 18 (104) mg de méthionine.

Notes sur la préparation de l'acide adénylique du muscle; KERR S. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 131-134). — Préparation de l'acide adénylique par hydrolyse alcaline du sel de Ba de l'adénosine triphosphate.

Sur la préparation de l'adénosine-triphosphate; KERR S. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 121-130). — Description de la préparation de sels de Ba et d'Ag de l'adénosine-triphosphate, y compris un sel nouveau $C_{10}H_{11}O_{13}N_5P_3Ag_4$. On décrit aussi la préparation d'un complexe mercurique soluble, probablement un sel double de Hg et Na.

Études sur la méthionine. VI. dl-méthionine-sulfone; TOENNIES G. et KOLB J. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 131-134). — La sulfone de la méthionine peut être facilement obtenue par oxydation de la méthionine par H_2O_2 en présence de molybdate comme catalyseur.

Études sur les composés phosphorés du cerveau. II. Adénosine-triphosphate; KERR S. E. avec l'aide technique de SERAIDARIAN K. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 77-81). — Isolement, à partir du cerveau de Chien, du sel de Ba de l'acide adénosinetriphosphorique. L'hydrolyse alcaline donne l'acide adénylique cristallisé, F. 189°-190°, identique d'après le F. du mélange avec l'acide adénylique du muscle.

Synthèse d'un analogue du glutathion, dérivé de l'acide aspartique (asparthion); MILLER G. L., BEHRENS O. K. et du VIGNEAUD V. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 411-416). — Synthèse du tripeptide β-*aspartylcystéinylglycine* (asparthion); la synthèse s'effectue à partir du *chlorure de l'acide α-benzyl-N-carbobenzoxyaspartique* F. 85° par condensation avec l'ester méthylique de la *S-benzylcystéinylglycine*. La *N-carbobenzoxy-β-aspartyl-S-benzylcystéinyl-glycine* F. 168°-170° obtenue après saponification de l'ester qui en résulte, a été réduite par le Na dans l'ammoniaque liquide et l'asparthion isolé par son sel de Hg, de Cu et finalement à l'état libre.

Sous-oxyde de carbone et protéides I. La nature de la réaction; ROSS W. F. et CHRISTENSEN H. N. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 89-99). — C_3O_2 transforme les NH_2 libres des protéides en dérivés malonylés. Le groupe phénolique de la tyrosine réagit également. L'activité protéolytique de la malonylchymotrypsine est inversement proportionnelle à la quantité d'acide malonique introduite. **II. Dosage de l'acide malonique**; CHRISTENSEN H. N. et ROSS W. F. (*Ibid.*, p. 101-104). — Dosage de la teneur en acide malonique de protéides après hydrolyse alcaline, puis destruction de l'acide malonique par traitement acide et dosage de la différence de la capacité réductrice par le sel de Mohr en présence d'o-phénanthroline comme indicateur. **III. La réaction du suboxyde de carbone avec les acides aminés**; ROSS W. F. et GREEN L. S. (*Ibid.*, p. 105-111). — La lysine réagit avec C_3O_2 par son NH_2 en α quand le groupe en ε est protégé; l'ε-benzoyl-*dl*-lysine donne ainsi le *malonyldi-(ε-benzoyl-dl-lysine)-α-amide* F. 239°-240°, $C_{23}H_{34}O_5N_4$. Inversement, l'α-benzoyl-*l*-lysine donne le *malonyldi-(α-benzoyl-l-lysine) ε-amide*, F. 267°. C_3O_2 donne avec la carbobenzoxytyrosine le *di-(N-carbobenzoxy-l-tyrosyl)malonate* F. 155° et le *mono-(N-carbobenzoxy-l-tyrosyl)malonate* F. 53° (90 0/0 du di-ester, 2 0/0 du mono-ester). La vitesse de réaction de C_3O_2 est à peu près la même pour les groupes NH_2 et OH (phénolique). C_3O_2 ne réagit pas avec les groupes fonctionnels des chaînes latérales de la sérine, de l'arginine et de l'histidine.

L'utilisation du groupe méthyle de la méthionine dans la synthèse biologique de la choline et de la créatine; DU VIGNEAUD V., COHN M., CHANDLER J. P., SCHENCK J. R. et SIMONDS S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 625-641). — Le transfert de groupes méthyles de la méthionine sur la choline et la cératine a été démontré par l'isolement de deutérocholine et deutérocréatine à partir des tissus, et de deutérocréatinine à partir de l'urine de Rats auxquels on a administré de la méthionine contenant un groupe deutérométhyle. Chacun de ces composés avait à peu près le même pourcentage de deutérométhyle de la méthionine. Tout le deutérium de la choline se trouvait dans les groupes méthyle. La teneur en deutérium des groupes méthyle de la choline, créatine et créatinine atteint 85 0/0 de la méthionine ingérée; ceci indique qu'il n'y a pas d'autres précurseurs de groupes méthyles dans le régime utilisé. Le transfert de groupes méthyles de la choline vers la créatine a été démontré par l'isolement de deutérocréatine à partir des tissus, et de deutérocréatinine à partir de l'urine de Rats recevant de la deutérocholine et de l'homocystine. Discussion de l'importance de ces faits pour la formation et la prévention de foie gras. L'organisme n'est pas capable de produire de groupes méthyles pour certaines méthylations; ces groupes doivent être fournis par la nourriture sous une forme labile, telle qu'elle existe dans la méthionine et la choline.

La formation de créatine à partir de la glycocyamine dans le foie. Expériences avec des Rats néphrectomisés. Excrétion intestinale et décomposition bactérienne de créatine et créatinine; BODANSKY M., DUFF V. B. et MC KINNEY M. G. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 365-371). — Les expériences indiquent que la conversion de la glycocyamine en créatine se fait dans le foie. Une certaine quantité de créatine est excrétée dans le tractus digestif; le contenu de l'intestin et les fécès contiennent des bactéries capables de décomposer la créatine et la créatinine.

Purification et essai biologique de l'avidine, protéide toxique du blanc d'œuf cru; EAKIN R. E., SNELL E. E. et WILLIAMS R. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 535-543). — L'avidine est le protéide du blanc d'œuf qui se combine avec la biotine en l'inactivant. Les auteurs modifient leur méthode de dosage de la biotine (par la croissance de levure) pour le dosage de l'avidine. La purification de l'avidine comprend les étapes suivantes : précipitation du blanc d'œuf par l'acétone, extraction du coagulat par $SO_4(NH_4)_2$ à 2 0/0, reprécipitation par l'acétone, adsorption sur filtercel, extraction par $SO_4(NH_4)_2$ et précipitation fractionnée par le même sel; finalement dialyse. La concentration de l'avidine est, dans ces préparations, 600 fois plus grande que dans le blanc d'œuf; 350 parties inactivent, 1 partie de biotine; poids moléculaire environ 87.000. Réactions de Molisch, Hopkins-Cole, xanthoprotéique, biuret, positives. L'avidine est relativement thermostable. Aucune inactivation par chauffage à 80° pendant 2 minutes; 80 0/0 sont détruits par chauffage à 100° pendant 2 minutes.

La labilité spéciale de la sérine et de la thréonine envers les alcalis, quand ils se trouvent en liaison peptidique; NICOLET B. H. et SHINN L. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 685-686). — En faisant bouillir de la soie pendant 1 heure avec des alcalis 0,1 *N*, 6 0/0 de la sérine et de la thréonine sont détruits.

L'acide glutamique des protéides de tissu cancéreux; WOODWARD G. E., REINHART F. E. et DOHAN J. S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 677-688). — Les auteurs ont isolé, par la méthode de Kögl et Erxleben (*Z. physiol. Chem.*, 1939, **258**, 57), l'hydrochlorure de l'acide glutamique à partir de 10 protéides représentant 5 tumeurs malignes et 1 tumeur non maligne. Dans aucun cas il n'y avait plus de 4,4 0/0 d'acide *d*(-)-glutamique. Les résultats de Kögl et Erxleben ne sont pas confirmés.

Sur le soufre dans les protéides VI. Études qualitatives sur la décomposition alcaline de la cystine; LINDSTROM H. V. et SANDSTROM W. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 445-450). — Les acide

uvitique, uvitonique (2-méthyl-4.6-dicarboxypyridine) et thiolactique ont été identifiés comme produits de décomposition alcaline de la cystine; ils se forment par action de l'alcali sur les produits primaires: acide pyruvique, NH_3, SH_2. L'alanine se forme également; en réagissant avec l'acide pyruvique, l'alanine protège la cystine contre l'action destructive de ce dernier.

Dosage de quelques acides aminés du protéine-virus de la mosaïque du tabac; Ross A. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 741-749). — Le virus contient 3,9 0/0 de tyrosine, 4,5 0/0 de tryptophane, 4,7 0/0 de proline, 9,0 0/0 d'arginine, 6,7 0/0 de phénylalanine, 6,4 0/0 de sérine et environ 5,3 0/0 de thréonine. Il ne paraît pas y avoir de glycine ni d'histidine. Il n'y avait pas de différence entre des échantillons isolés par des procédés chimiques et d'autres isolés par l'ultracentrifuge.

Les groupes sulfhydrylés des nucléoprotéides du foie de Veau et de Lapin; Greenstein J. P. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXXIX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Un protéide cristallisé de l'urine humaine normale; Hanke M. E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XL). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Constituants du sang. I. Isolement d'une diméthyl-sulfone du sang de Bœuf; Ruzicka L., Goldberg M. W. et Meister H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 559-561). — En traitant l'extrait acétonique de 1.000 kilos de sang de Bœuf desséché, les auteurs ont obtenu une fraction soluble dans l'eau de laquelle, par concentration dans le vide, ils ont pu isoler des cristaux de *diméthyl-sulfone* F. 110°.

(Allemand.)

PIGMENTS.

Le groupe prosthétique de la sulfhémoglobine; Haurowitz F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 771-781). — La sulfhémoglobine se forme par action de SH_2 et de O_2 sur Hb. Contrairement à Hb et ses dérivés, la sulfhémoglobine n'est pas scindée en hémine et globine par des acides dilués. La digestion par la pepsine donne une sulfhémine-protéose, c'est-à-dire une hémine fortement liée à un résidu protéidique. Contrairement à d'autres pigments verts (verdohémochromogènes), la sulfhémoglobine et la sulfhémine-protéose, ne perdent pas de fer après traitement à l'acide dilué. La sulfhémoglobine contient 2 à 4 0/0 de S, la sulfhémine-protéose 7 à 10 0/0 de S, la majeure partie de ce soufre est adsorbée sous forme colloïdale. L'hydrolyse de la sulfhémine-protéose avec ClH concentré, bouillant, donne une porphyrine sans fer qui diffère de la protoporphyrine par un excès de 2 S et de 2 O_2; elle contient probablement deux ponts SO_2 entre le noyau de la porphyrine et ses chaînes latérales.

Une étude de la conversion supposée de la protoporphyrine en coproporphyrine dans le foie; I. Le sort de la protoporphyrine administrée par voie parentérale à des Chiens avec des fistules reliant la vésicule biliaire aux reins; Watson C. J., Pass I. J. et Schwartz S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 583-591). — La plus grande partie de la protoporphyrine injectée n'a pas réapparu dans la bile et l'urine; il n'y avait pas d'augmentation équivalente de bilirubine ou de coproporphyrine. Des dosages de l'excrétion de bilirubine n'ont pas montré une conversion d'une partie appréciable de la protoporphyrine en bilirubine. L'excrétion de coproporphyrine dans la bile et l'urine a été augmentée de 3 à 10 fois. Ceci ne représente qu'une fraction infime de la protoporphyrine injectée. De plus, l'augmentation de l'excrétion de coproporphyrine était due au Type I; un dérivé de la coproporphyrine injectée aurait dû surtout consister en isomère III. Il y avait, après administration de protoporphyrine, apparition d'une porphyrine du type deutero.

La liaison hème-globine de l'hémoglobine. III. Analyse de la carboxyhémoglobine. La digestion pancréatique de plusieurs formes d'hémoglobine; Ross W. F. et Turner R. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 603-610). — Le produit de digestion pancréatique de CO-Hb a un rapport Fe : N variable, ce qui indique que ce n'est pas une substance chimique bien définie. D'après sa teneur en acides aminés, il ne s'agit pas d'un polypeptide de poids moléculaire faible. On a établi l'ordre suivant pour les vitesses de digestion de divers protéides ayant un rapport avec l'hémoglobine : globine > MétHb > HbO_2 > Hb réduite > HbCO.

Quelques aspects du métabolisme de pigments caroténoïdes du Moule Californien (Mytilus californianus); Scheer B. T. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 275-299). — *Mytilus californianus* ne contient que des xanthophylles et leurs esters. On en a isolé une nouvelle xanthophylle acide la *mytiloxanthine*, F. 140°-144°, avec large bande d'absorption à 500 mμ. La teneur en pigments hypophasiques est plus élevée chez les femelles que chez les mâles. On a suivi les changements de la concentration en caroténoïdes, lipides et azote organique pendant une période de 6 mois, en soumettant un groupe de Moules à un régime dépourvu de caroténoïdes, un autre à un régime contenant les Diatomés *Nitzschia closterium* et en laissant le 3e à jeun. Les gonades agissent comme dépôt de caroténoïdes et de glucides, mais pas de lipides. La concentration en caroténoïdes est indépendante de celle en lipides. Au cours du jeûne, il n'y a qu'une très petite perte de pigment; la mytiloxanthine disparaît, tandis qu'il y a formation de zéaxanthine. Les Moules nourries avec *Nitzschia*, montrent une augmentation de la quantité de mytiloxanthine (absente dans *Nitzschia*) et de zéaxanthine. L'absorption de la nourriture et la gamétogénèse sont associées avec une destruction accrue de pigment. Les caroténoïdes semblent donc jouer un rôle actif dans le métabolisme de *Mytilus*.

Isolement et propriétés de particules lourdes pigmentées à partir de Streptococcus pyogenes; Sevag M. G., Smolens J. et Stern K. G. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 925-941). — On a isolé, par centrifugation à grande vitesse, des particules lourdes, pigmentées, probablement macromoléculaires, à partir d'extraits de deux souches de *Streptococcus pyogenes*. La substance est relâchée de la cellule par désintégration à l'aide d'ultrasons ou par broyage dans un moulin à galets. On la purifie par précipitation avec du sulfate d'ammonium saturé à 66 0/0, puis par centrifugation dans diverses centrifugeuses. La purification ne peut pas être poussée très loin par suite de l'instabilité de la substance. Le matériel purifié contient des lipides, de l'acide nucléique, des protéides, des glucides et un pigment vert de constitution inconnue. Dans l'ultracentrifuge, la substance se comporte comme un colloïde polydisperse. En admettant la forme sphérique et une densité de 1,22, on calcule le diamètre moyen des particules (42 m μ) en se basant sur la vitesse de sédimentation observée par la mesure de l'absorption de lumière. Des micrographies électroniques montrent en effet des particules correspondantes. Dans l'appareil de Tiselius, la substance migre avec un seul interface et avec une mobilité de 17,5 × 10^{-5} cm^2 $volt^{-1}$ sec^{-1} à *p*H 7,3. La substance est antigénique et semble contenir un glucide avec spécificité de groupe.

Pigments de la Diatomée marine Nitzschia Closterium; Pace N. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 483-489). — Cette Diatomée, obtenue en culture pure, contient les chlorophylles *a* et *b*, du carotène β et au moins 5 xanthophylles, dont probablement la cryptoxanthine, la lutéine et l'isolutéine. La concentration en pigments se rapproche de celle des Phéophycées.

Études sur la présence d'hémoglobine inactive (ne se combinant pas avec l'oxyde de carbone) dans le sang de personnes normales; Ammundsen E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 563-570). — Dosages de méthémoglobine dans le sang de 53 sujets normaux par la méthode de Van Slyke et Hiller (*J. biol. Chem.*, 1928, **78**, 807) qui consiste à mesurer MétHb par l'augmentation de la capacité d'absorption de CO après traitement du sang par $Na_2S_2O_4$. La globine ainsi dosée est appelée « hémoglobine inactive » car son identité paraît douteuse. Dans 60 0/0 des cas normaux, Hb inactive est inférieure à 0,5 vol 0/0 de CO, c'est-à-dire, en dessous de la limite d'erreur. Dans 40 0/0 des cas, cette hémoglobine varie de 0,5 à 2,5 vol. 0/0 de CO. 35 malades ont donné des chiffres analogues. L'auteur n'a pas trouvé de maladie caractérisée par une teneur élevée en Hb inactive.

Un flavoprotéide de la Levure; Green D. E., Knox W. E. et Stumpf P. K. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 775-782). — Isolement d'un nouveau flavoprotéide. Celui-ci n'exerce aucune activité catalytique; sa structure ressemble à celle de l'aldéhyde-oxydase du foie et de la xanthine-aldéhyde-dihydrocoenzyme I-oxydase du lait. Ces trois protéides ont les propriétés suivantes en commun : couleur brune en solution concentrée; leur teneur en flavine correspond à 33-37 0/0 de l'absorption totale à 450 μ; il y a un groupement non flavine, coloré. Ce groupement pourrait être identique pour les trois flavoprotéides. Son spectre est le même dans les trois cas et il est toujours fermement lié au protéide : il n'est pas libéré par la dénaturation du protéide.

Les fleurs du Chêne « silk oak » comme source de carotène β; Zechmeister L. et Polgar A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 1-3). — Les fleurs jaunes séchées de *Grevillea robusta* Cunningham contiennent 0,15 g de carotène β par kg. Un cinquième du pigment total est un mélange compliqué de xanthophylles.

Étude sur l'hémoglobine des Invertébrés; Salomon K. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXXIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Caroténoïdes des bactéries pourpres. V. Sur la rhodoviolacsine; Karrer P. et Kœnig H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 460-463). — En oxydant la rhodoviolacsine par MnO_4K et en séparant les produits d'oxydation obtenus par chromatographie, on a pu isoler de la bixine-dialdéhyde et un nouveau dialdéhyde qui est probablement

l'hexaméthyl-2.6.10.15.19.23-tétracosa-undécaène-dial-1,24. Les auteurs proposent pour la rhodoviolacsine, la nouvelle formule suivante :

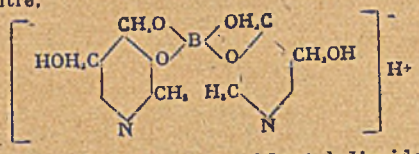
(Allemand.)

VITAMINES-HORMONES.

Sur la synthèse de la vitamine A; KARRER P. et RUEGGER A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 284-237). — R. Kuhn et Colin. J. O. R. Morris ont obtenu la vitamine A en transformant l'éther β-ionylidène acétique (préparé par Karrer et ses collaborateurs) en β-ionylidène-acétaldéhyde, condensant celui-ci avec l'aldéhyde β-méthylcrotonique en aldéhyde de la vitamine A et en réduisant ce dernier en vitamine A par l'isopropylate de Al. Les auteurs ne sont pas d'accord avec Kuhn et Morris. Ils n'ont pu obtenir, par les réactions indiquées, le β-ionylidène-acétaldéhyde pur. La condensation de cet aldéhyde avec l'aldéhyde β-méthylcrotonique fournit un mélange de polyènes dont on a pu séparer diverses fractions par adsorption chromatographique sur alumine. La fraction principale donne une coloration bleue avec Cl_3Sb dont la bande d'absorption maximum est à 602 mμ. Elle est identique au produit de Kuhn et Morris; mais si on la mélange avec de la vitamine A et qu'on soumette le mélange à l'analyse chromatographique, on voit que la vitamine A se sépare et donne avec Cl_3Sb un produit ayant une absorption maximum à 622 mμ. Les auteurs n'excluent cependant pas la possibilité que ce mélange de polyènes ne contienne de la vitamine A.

(Allemand.)

La formation d'un complexe vitamine B_1-borate; SCUDI J. V., BASTEDO W. A. et WEBB T. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 399-406). — La vitamine B_1 forme un complexe avec l'acide borique dans lequel l'acide a le nombre de coordination 4 et se trouve lié avec 2 molécules de la vitamine par les atomes d'oxygène en position 3 et 4. Ce complexe a l'activité physiologique de la vitamine B_1; il est thermostable en solution neutre.



Une substance ressemblant à l'acide ascorbique dans la couche brune de sang oxalaté centrifugé; BUTLER A. M. et CUSHMAN M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 219-226). — Des extraits à l'acide métaphosphorique de la couche brune de sang normal et leucémique contiennent une substance réductrice, donnant une osazone F. 281°-282°, qui ne donne pas de dépression avec l'osazone de l'acide ascorbique. La substance réductrice se trouve dans des extraits des thrombocytes et des leucocytes et provient probablement d'un complexe peu diffusible. Sa concentration dans la couche brune de sang humain normal et de sang de Cobayes dépend de la présence de l'acide ascorbique dans le régime et peut servir de test de carence en vitamine C.

Relations nouvelles de la vitamine B_1 avec les acides gras non saturés; SALMON W. D. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXXIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Vitamine K; ANSBACHER S. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, III-IV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Structure de la vitamine K_1; BINKLEY S. B., MC KEE R. W., THAYER S. A. et DOISY E. A. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Quelques nouvelles cétones stéroïdes de la surrénale; PFIFFNER J. J. et NORTH H. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXVII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Isolement de la dihydrothéline du placenta humain; HUFFMANN M. N., THAYER S. A. et DOISY E. A. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Passage de la testostérone à l'androstérone; DORFMAN R. L. et HAMILTON J. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Hydroxy-6-(α)-progestérone; EHRENSTEIN M. et STEVENS T. O. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXVII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Isolement de la biotine (vitamine H) à partir du foie; DU VIGNEAUD V., HOFMANN K., MELVILLE D. B. et GYÖRGY (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 643-651). — Isolement après estérification, adsorption sur alumine et sublimation sous forme d'ester méthylique $C_{11}H_{18}O_3N_2S$, paillettes incolores, p.f. 166°-167°, $[\alpha]_D$ + 57°.

Identification de l'hormone V^+ de Drosophila d'origine bactérienne; TATUM E. L. et HAAGEN-SMIT A. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 575-580). — La substance produite par certaines bactéries à partir du *l*-tryptophane et qui a l'activité de l'hormone v^+ sur *Drosophila*, est un ester du saccharose et de la *l*-kynurénine; cette dernière est la partie active de la molécule. La *l*-kynurénine, son sulfate et son dérivé avec le saccharose ont la même activité molaire sur les larves de *Drosophila* (12,10⁴ unités par γ).

Sur les constituants des corticosurrénales et des substances analogues. XXXI. Diazo-progestérone; REICHSTEIN T. et v. EUW J. (*Helv. chim. Acta*, 1940, **23**, 136-138). — En laissant la 21-chloro-prégnénolone en contact avec l'acétone et le butylate tertiaire de Al dans C_6H_6 pendant 20 jours, on obtient la chloro-progestérone avec un rendement aussi bon qu'en opérant à chaud. Par le même procédé, on a obtenu à partir de la 21-diazo-prégnène-5-ol-3-one-20, la *21-diazo-progestérone* F. 182°-184°. Ce composé peut aussi s'obtenir en opérant à chaud. Traité par ClH sec, ce composé donne la chloro-progestérone. Par chauffage avec CH_3CO_2H, il donne l'acétate de désoxycorticostérone. **XXXII. Trois allo-prégnane-triols-(3-β-17.20) stéréoisomères;** REICH H., SUTTER M. et REICHSTEIN T. (*Ibid.*, 170-180). Par hydroxylation du *3(β)acétoxy-allo-prégnène-(17)* F. 120°-121°,5 (obtenu en chauffant le monoacétate de l'allo-prégnane-diol (3 β, 17 α) avec la pyridine et $POCl_3$) par le tétroxyde d'osmium, suivi d'une saponification alcaline, on obtient comme produits principaux deux allo-prégnane-triols (3 β, 17, 20) qui diffèrent par la configuration du C_{17}. L'un de ces composés est identique à la substance J et l'autre est un nouveau *allo-prégnane-triol-(3 β, 17, 20)* F. 212°-215°, $[\alpha]_D$ = — 16°,7±2° (*diacétate* F. 135°-136°, $[\alpha]_D^{21}$ = — 18°,2±1°) Par chromatographie des eaux-mères, on a isolé des petites quantités des deux autres stéréoisomères théoriquement possibles : un *diacétate* F. 160° qui par saponification donne un *triol* F. 240° et un *monoacétate* F. 210° donnant un *triol* F. 198° ainsi qu'une petite quantité du *diacétate de la substance O*, F. 250°.

(Allemand.)

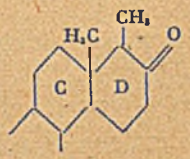
Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. LXII. $\Delta_{9,11}$-3-trans-oxy-17 a-méthyl-D-homo-androstadiène et quelques-uns de ses produits de transformation; RUZICKA L. et MELDAHL H. F. (*Helv. chim. Acta*, 1940, **23**, 513-518). — La fixation d'eau sur le diacétate de Δ_5-17-éthinyl-androstènediol-(3,17) avec formation de Δ_5-3-trans-17 *a*-diacétoxy-17 *a*-méthyl-D-homo-androsténone-17 obtenue par le fluorure de bore et HgO dans CH_3CO_2H peut être réalisée en remplaçant le fluorure de bore par CL_4Sn, Cl_4Si ou Cl_3Fe. La saponification de cette cétone donne la Δ_5-3 *trans-17 a-dioxy-17 a-méthyl-D-homo-androsténone-17* F. 273°-275°. En chauffant ce composé avec l'hydrate d'hydrazine dans une solution d'amylate de Na à 200°, il se forme le *$\Delta_{9,11}$-3-trans-oxy-17-a-méthyl-D-homo-androstadiène* (1) F. 162°-164° (*acétate* F. 121°-122°).

L'hydrogénation catalytique de cet acétate avec PtO_2 dans CH_3CO_2H donne le *3-trans-acétoxy-17-a-méthyl-D-homo-androstane* F. 128°-129° qui, saponifié, fournit le *3-trans-oxy-17-a-méthyl-D-homo-androstane* F. 161°-163°. L'oxydation de I par le butylate tert. de Al dans l'acétone et C_6H_6 donne le *$\Delta_{9,11}$-17 a-méthyl-D-homo-androsta-*

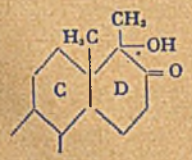
diénone-(3) F. 156°-158°. L'oxydation du 3-trans-oxy-17 *a*-méthyl-D-homo-androstane par CrO_3 dans CH_3CO_2H donne la 17 *a-méthyl-D-homo-androstanone-(3)* F. 181°-182° qui, réduit par le procédé de Wolff-Kishner, fournit le 17-*a-méthyl-D-homo-androstane* F. 107°-109° qui est identique au composé obtenu à partir de la 17 *a*-méthyl-D-homo-androstanedione-(3.17).

(Allemand.)

Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. LIX. Sur la constitution des dérivés de l'hexadécahydro-chrysène dénommés antérieurement « combinaisons du néo-prégnène »; RUZICKA L. et MELDAHL H. F. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 364-375). — L'étude de la constitution des combinaisons de la série du néo-prégnène permet de leur attribuer la formule suivante :

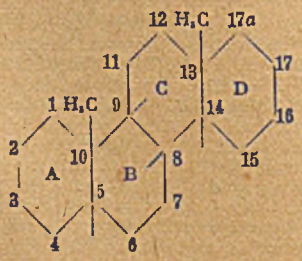


d'où il suit que les *α*-oxy-cétones obtenues par hydratation à l'aide du fluorure de bore des 17-éthinyl-17-oxy-dérivés des séries de l'androstane et de l'androstène ont la constitution :

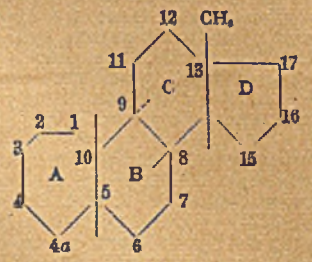


le noyau pentagonal s'étant élargi en noyau hexagonal.

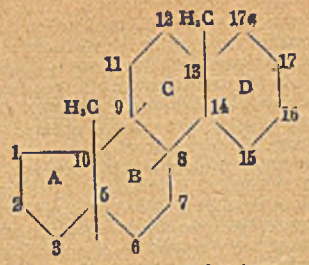
Les combinaisons saturées de ces deux séries sont donc des dérivés du perhydrochrysène et les combinaisons du néo-prégnène seraient à formuler comme dérivés de l'hexahydrochrysène. Les auteurs proposent une nomenclature pour les combinaisons qui dérivent des stéroïdes par élargissement ou rétrécissement d'un noyau. Le noyau élargi est désigné par le préfixe « homo » précédé de la lettre capitale indiquant le noyau; le noyau rétréci est indiqué par le préfixe « nor ». Exemples :



D-homo-androstane

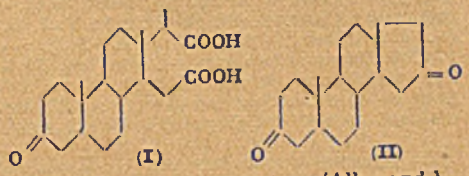


A-homo-androstane



A-Nor-D-homo-androstane

Les composés suivants ont été préparés : *3-trans-Acétoxy-17-a-méthyl-D-homo-androstanone-*(17) (hydrogénation catalytique de Δ_2-3-trans-acétoxy-17 *a*-méthyl-D-homo-androsténone (17) et oxydation du produit de la réaction par CrO_3) F. 174°-175°. Ce composé saponifié donne le *3-trans-oxy-17 a-méthyl-D-homo-androstanone-*(17) F. 222°-224° qui par oxydation fournit le 17 *a-méthyl-D-homo-androstanedione-(3.17)* F. 200°-202° (*dihydrazone* se décompose au-dessus de 320°). Ce composé est réduit par Na dans l'alcool amylique en 17-*a-méthyl-D-homo-androstane* F. 108°-109°. En condensant le 3-trans-acétoxy-17-*a*-méthyl-D-homo-androstanone-(17) avec le formiate d'isoamyle, il se forme le *3-trans-oxy-16-oxyméthylène-17-a-méthyl-D-homo-androstanone-*(17) F. 168°-170° qui oxydé par CrO_3 donne un *acide célodicarbonique* $C_{21}H_{32}O_5$ (I) F. 219°-220° (*ester diméthylique* F. 124°-126°, *anhydride* F. 188°-191°). La cyclisation de l'anhydride de cet acide donne la *17-méthyl-androstanedione-(3.16)* (II) F. environ 124°-127. En soumettant à la déshydrogénation par Se le mélange de diols obtenu par hydrogénation de la Δ_2-3-trans-acétoxy-17-*a*-méthyl-D-homoandrosténone-(17) et en saponifiant le produit de l'hydrogénation, on obtient un hydrocarbure F. 253°-254° identique au 1-méthyl-chrysène obtenu synthétiquement.



(Allemand.)

Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. LX. Transformation des cyanhydrines de la série de l'androstane en cétones de la série du perhydro-chrysène; GOLDBERG M. W. et MONNIER R. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 376-384). — L'hydrogénation catalytique de la cyanhydrine de la trans-déhydro-androstérone en présence de PtO_2 dans CH_3CO_2H donne le *3-trans-17-dioxy-17-aminométhylandrostane* F. 222°-225° (*dérivé triacétylé* F. 166°; *acétate* se décompose vers 220°) qui s'obtient aussi en hydrogénant de la même façon le 3-monoacétate de la cyanhydrine précédente plus facilement soluble. La désamination de l'acétate du composé précédent conduit à une oxy-cétone, la *3-trans-oxy-D-bromo-androstanone-(17-a)* F. 193°-195° (*semicarbazone* F. 252°-254°, *dérivé acétylé* F. 124°-125°). Par hydrogénation catalytique de la cyanhydrine de l'androstérone, on obtient le *3-épi-17-dioxy-17-aminométhyl-androstane* F. 204°-206° (*dérivé diacétylé* F. 207°-208°) qui, par désamination, donne la *3-épi-oxy-D-homo-androstanone-(17 a)* F. 203°-205° (*semicarbazone* F. 233°-235°; *dérivé acétylé* F. 150°-151°). En traitant la 3-trans-oxy-D-homo-androstanone-(17-*a*) par ICH_2Mg et en séparant du produit de la réaction l'oxy-cétone non transformée par le réactif T de Girard, on obtient le 17 *a*-méthyl-3-trans-17-*a*-dioxy-D-homo-androstane qui, traité par Se, donne un hydrocarbure $C_{19}H_{14}$ qui a été identifié comme étant le *méthyl-1-chrysène* F. 253°-254°. **LXI. Synthèse du méthyl-1-chrysène**; RUZICKA L. et MARKUS R. (*Ibid.*, 385-388). — En condensant la méthyl-1-tétralone-5 avec le bromure de β-phényléthylmagnésium et en chauffant le produit de la réaction, on obtient le *méthyl-1-(β-phényléthyl)-5-dihydro-7.8-naphtalène* $Eb_{0,1}$: 149°-150°. La déshydrogénation de ce composé donne le *méthyl-1-β(-phényléthyl)5-naphtalène* $Eb_{0,1}$: 145°. La cyclisation de ce composé par Cl_3Al dans S_2C donne le *méthyl-1-chrysène* F. 254°-255°; *trinitrobenzolate* F. 174°-176°.

(Allemand.)

CHIMIE VÉGÉTALE.

Recherches sur la biochimie des Champignons inférieurs. III. Sur le pigment de Penicillium citreo-roseum Dierckx; POSTERNAK Th. et JACOB J. P. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 237-242). — *Penicillium citreo-roseum* Dierckx a la propriété de produire sur certains milieux de culture un pigment jaune citron; lorsque la culture vieillit, on observe parfois un virage au rose ou même au rouge dû à un phénomène d'alcalinisation spontanée du milieu. En cultivant le champignon sur le milieu synthétique de Czapek-Dox qui ne contient que du glucose comme matière organique, les auteurs ont pu isoler le pigment à l'état cristallisé et l'ont appelé *citréo-roséine*. La *citréo-roséine* $C_{15}H_{10}O_5$ aiguilles jaune orange, F. 273°-275° avec décomposition, soluble en rouge pourpre dans les carbonates alcalins et les alcalis (*dérivé tétra-acétylé* F. 187°-188°; *dérivé tétrabenzoylé* F. 206°-208°; *dérivé tétraméthylé* F. 187°-188°). Distillée sur la poudre de Zn, la citréo-roséine donne du β-méthylanthracène. D'après les propriétés de la citréo-roséine, on peut attribuer à ce pigment la constitution d'une trioxy-4.5.7-β-oxyméthylanthraquinone.

(Français.)

Sur les plantes africaines à poisons pour flèches. I. Adenium somalense Balf. fil.; HARTMANN M. et SCHLITTLER E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 548-558). — Les auteurs ont extrait des racines de *Adenium Somalense* Balf. fil, un nouveau cardio-glucoside, la *somaline*, $C_{29}H_{44}O_7$, cristallisant en aiguilles ou tablettes F. 197°-198° $[\alpha]^{20}_D = +9°,5$. L'hydrolyse de ce composé a donné 1 molécule de digitoxigénine et 1 molécule de cymarose. (Allemand.)

Hémicelluloses polyuroniques isolées à partir du bois de sève (sap-wood) et du bois de compression (compression-wood) du Sapin blanc (*Pinus strobus L.*); ANDERSON E., KESSELMAN J. et BENNETT E. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 563-568). — Le terme « compression-wood » désigne le bois situé sous les branches et qui les fait s'incurver vers le haut. La séparation des hémicelluloses en fractions de même composition est très difficile, surtout parce que l'hydrolyse par les acides est difficile à éviter. On a isolé des pectines et des hémicelluloses polyuroniques à partir du bois de sève et du bois de compression avant et après chloruration du bois. Le bois de compression contient plus d'hémicelluloses et plus de mannane exempte d'acide uronique que le bois de sève. La pectine paraît être la même que celle des bois durs; il s'agirait d'un acide pectinique. Les hémicelluloses du Sapin blanc forment un mélange complexe dans lequel on peut distinguer deux types : un mannane exempt d'acide uronique et un acide monométhyluronique combiné avec une chaîne de 5 ou 6 unités de xylane qui, à leur tour, sont combinés avec une série d'unités de mannane. Ces mannanes semblent

se détacher facilement, séparément ou en bloc. Les hémicelluloses natives sont de taille moléculaire plus large que celles isolées. Les auteurs pensent que le carboxyle d'une hémicellulose est estérifié avec un -OH d'une autre molécule, formant ainsi une longue chaîne ramifiée. Les bouts extérieurs de ces chaînes seraient combinés par liaison glucosidique avec du mannane, de la lignine ou avec d'autres substances.

Le mucilage du blé indien, *Plantago fastigiata*; ANDERSON E., GILLETTE L. A. et SEELEY M. G. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 569-574). — Isolement du mucilage des grains de *Plantago fastigiata*, *T.*, en un rendement de 19 0/0 du poids des grains. C'est un mélange d'acides dont la composition varie entre 8 à 17 molécules de pentosanes combinées avec 1 molécule d'acide *d*-galacturonique. Le mélange consiste en sels de l'acide galacturonique combinés par union glucosidique de son groupe aldéhydique avec une chaîne de quelques molécules de *l*-arabinose. Ce dernier est lié à une chaîne plus longue de molécules de *d*-xylose. Celui-ci est apparemment attaché à une substance qui reste sous forme d'un précipité insoluble après hydrolyse du mucilage. Le mucilage isolé ressemble de près à celui isolé de *Plantago psyllium*.

Globulines des graines de *Cucurbita*. I. Composition en acides aminés et tests préliminaires de la valeur nutritive; VICKERY H. B., SMITH E. L., HUBBELL R. B. et NOLAN L. S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 613-624). — Isolement de globulines cristallisées à partir des graines de dix espèces de *Cucurbitacés* et dosage de leur teneur en arginine, tyrosine et tryptophane. Les trois espèces de Citrouilles et Courges ne se distinguent pas par ce critère, tandis que les globulines des graines de Pastèque, Cantaloup et de Concombre en diffèrent. La globuline des graines de Pastèque donne 17,9 0/0 d'arginine à l'état cristallisé. Administrés comme seuls protéides à de jeunes Rats, leur valeur nutritive ressemble à celle d'une édestine de graines de chanvre. La croissance n'est pas aussi bonne qu'avec de la caséine ou de la lactalbumine.

DIASTASES-FERMENTATIONS

L'influence d'une action enzymatique sur une autre; WUNDERLY Ch. (*Helv. chim. Acta*, 1940, **23**, 414-428).

Phosphorylation du glucose dans l'extrait de rein; COLOWICK S. P., WELCH M. S. et CORI C. F. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Sur l'enzyme de Pasteur dans la rétine; STERN K. G., MELNICK J. L. et DUBOIS D. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XCIX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Phosphorylation et stabilité de la thiamine dans les sucs digestifs; MELNICK D., ROBINSON W. D. et FIELD jr H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXVII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Phosphorylation et oxydation de glucose dans des extraits de tissus exempts de cellules; COLOWICK S. P., KALCKAR H. M. et CORI C. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 343-356). — Des extraits de muscle de cœur et de reins oxydent le glucose en CO_2 et eau. Pour 1 molécule de glucose brûlée complètement, 6 autres molécules de glucose disparaissent, dont 5 sont identifiées comme fructose-diphosphate. Au moins 10 des transferts d'hydrogène impliqués dans l'oxydation complète du glucose sont liés avec des phosphorylations. Dans des extraits de reins qui n'ont pas de glycolyse anaérobie, une grande partie de l'hexose-diphosphate formé à partir du glucose est transformée en acide lactique. L'oxydation du glucose est précédée de phosphorylation et passe par les étapes suivantes: triose-phosphate → phosphoglycérate → pyruvate → $CO_2 + H_2O$. L'oxydation du glucose est empêchée par du fluorure qui inhibe la transformation du phosphoglycérate en pyruvate. L'oxydation du pyruvate nécessite la catalyse par le système succinique-fumarique et comme le glucose est oxydé par voie de pyruvate, son oxydation nécessite une quantité catalytique de fumarate. Des extraits de foie peuvent phosphoryler le glucose et l'oxyder. En présence de fluorure et de glucose, il y a accumulation d'hexose-diphosphate avec l'acide glutamique comme substrat oxydable. Dans des extraits de cerveau il y a phosphorylation de glucose en fructose-diphosphate liée avec oxydation de pyruvate ou de succinate. Dans des extraits de reins, l'oxydation du succinate conduit à la phosphorylation de mannose et d'adénosine; le premier est transformé en fructose-diphosphate, le second en un mélange d'acide adénylique et adénosine-polyphosphate. Dans des extraits de cœur il y a un transfert anaérobie de groupes phosphates labiles de l'adénosine triphosphate vers le glucose, en présence de monoiodoacétate.

Un activateur du système de l'hexokinase; COLOWICK S. P. et KALCKAR H. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 789-790). — Un protéide thermostable du tissu musculaire catalyse le transfert du phosphore labile de l'adénosine-diphosphate sur l'hexose, en présence de l'hexokinase de Levure de boulangerie. Le protéide est inactivé en solution alcaline, réactivé par le glutathion réduit et la cystéine. Il garde la plus grande partie de son activité après 20 minutes d'ébullition avec ClH 0,1 *N*.

La nature de la stimulation de la respiration de la Levure par des extraits de cytochrome C conservés par le chloroforme; CARROLL W. R. et STIER T. J. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 787-788). — L'effet des extraits de cytochrome est dû à l'alcool contenu dans le chloroforme utilisé pour la conservation des extraits; 0,37 mg d'alcool augmentent Q_{O_2} de 9,9 à 28,5 mm³.

Le pyruvate urinaire dans la carence en aneurine; HARPER H. A. et DEUEL H. J. Jr (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 233-238). — L'excrétion de pyruvate dans l'urine de Rats augmente au fur et à mesure que la réserve d'aneurine diminue. Elle peut être diminuée par administration de doses optimales d'aneurine. Le taux de l'excrétion de pyruvate dépend de l'état de nutrition de l'animal; il est plus élevé chez les mâles.

La formation d'acide pyruvique après ingestion de glucose dans l'Homme; BUEDING E., STEIN M. H. et WORTIS H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 793-794). — Après absorption de glucose, le taux d'acide pyruvique du sang monte 1 heure après, pour retomber à la valeur normale après 3 heures.

Études sur la fermentation méthanique V. Activités biochimiques de *Methanobacterium omelianskii*; BARKER H. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 153-167). — Etude de l'aptitude de *Methanobacterium omelianskii* à oxyder certains corps organiques, en culture pure. Seuls des alcools primaires et secondaires simples sont attaqués, en les oxydant en acides gras et cétones. Il n'y a pas de formation de CO_2, mais au contraire, de l'absorption de CO_2 d'après l'équation: $4\ H_2A + CO_2 \rightarrow 4\ A + CH_4 + 2\ H_2O$. L'oxygène et les nitrates sont toxiques, le sulfate et le méthanol sont inertes; le formiate est décomposé, mais ne peut pas remplacer l'éthanol comme donateur d'hydrogène, ni le CO_2 comme accepteur; il n'est pas un intermédiaire normal dans la réduction du CO_2 en CH_4. L'étude de l'assimilation du carbone montre qu'il y a un rapport linéaire entre la quantité d'éthanol oxydée en acide acétique et la quantité de substance cellulaire formée. Pour chaque g de carbone du substrat métabolisé, il y a environ 60 mg de carbone assimilé. A l'aide de CO_2 radioactif, il est démontré que le carbone de l'éthanol et du CO_2 sont transformés en carbone cellulaire.

Quelques observations additionnelles sur la spécificité de la choline-estérase; GLICK D. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 357-362). — Préparation du β-*bromoéthyl-valérate* Eb_{15} 112°-114°, *caproate* Eb_{15} 124°-126°, *heptoate* Eb_{15} 138°-140°, *succinate* Eb_{15} 216°-217°, *maléate* F. 66° et des esters de ces mêmes acides avec le bromhydrate de choline, ainsi que de leurs chloroplatinates. Chloroplatinates d'esters de bromure de choline: *valérate* F. 211°, *caproate* F. 204°-206°, *heptoate* F. 198°-200°, *succinate* F. 222°, *maléate* F. 230°. La scission enzymatique de ces esters augmente avec la longueur de la chaîne jusqu'au terme en C_4, puis diminue. Les esters des acides dicarboxyliques sont hydrolysés lentement; le dérivé succinylé est hydrolysé plus lentement que la maléylcholine.

Étude de l'estérase du cholestérol dans le foie et le cerveau; SPERRY W. M. et BRAND F. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 377-387). — Des émulsions de foie dans l'eau, ou des suspensions obtenues par broyage du foie avec du sable, dans une solution de sel, contiennent un système qui estérifie le cholestérol; il est actif dans un grand intervalle de *p*H acide. Il est différent de l'estérase du sang. Les mêmes émulsions et suspensions de foie hydrolysent les esters de cholestérol, en présence de sérum sanguin. Le cholestérol est estérifié avec des acides gras par incubation, dans CCl_4, avec du pancréas séché, épuisé à l'acétone et du taurocholate de Na ou du glycocholate. Dans des expériences analogues, il n'y avait aucune hydrolyse de palmitate de cholestérol. Des préparations de foie n'ont montré, sous ces conditions, aucune activité d'estérase. Il n'y a pas d'estérase dans le cerveau.

« Couplage » de la phosphorylation et de l'oxydation de l'acide pyruvique dans le cerveau; OCHOA S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 751-773). — Des suspensions dialysées de cerveau de Pigeon n'ont qu'une capacité limitée de phosphoryler l'acide adénylique ou la créatine (en présence de FNa et de tous

les composants du système d'oxydation de pyruvate). La présence de petites quantités d'acide adénylique est indispensable pour la phosphorylation d'hexosemonophosphate ou de glucose en diphosphate. La phosphorylation est en rapport avec l'oxydation de pyruvate, catalysée par les acides dicarboxyliques en C_4 : sans pyruvate-fumarate il n'y a ni absorption d'oxygène, ni phosphorylation; dans des suspensions de cerveau de Pigeons carencés en vitamine B_1 l'estérification est augmentée au même degré par l'addition de cocarboxylase, que la disparition de pyruvate et l'absorption d'oxygène; l'arsénite bloque l'estérification par inhibition de l'oxydation de pyruvate. Sous certaines conditions, le rapport entre atomes de P estérifiés et molécules d'oxygène absorbées est constant. Ce rapport a une valeur maximale de 4 au début, puis diminue par suite de l'inhibition de l'estérification par l'accumulation de produits de phosphorylation. Le rôle de l'acide adénylique dans la phosphorylation anaérobie est interprété par l'hypothèse que l'oxydation de pyruvate est liée avec la phosphorylation de l'acide adénylique en adénosine polyphosphate, qui transfère ensuite son phosphore labile à l'hexosephosphate ou au glucose. L'absorption d'oxygène et la phosphorylation sont relativement résistantes envers l'acide iodoacétique. L'oxydation de succinate par des suspensions de cerveau est également accompagnée de phosphorylation d'hexosemonophosphate ou de glucose. Quand on ajoute de l'arsénite pour empêcher l'oxydation de pyruvate, le rapport : atomes de P estérifiés : molécules d'O_2 absorbées n'est que la moitié (ou moins) de celui obtenu avec le système pyruvate-fumarate (en absence d'arsénite). Il en ressort que l'action catalytique des acides dicarboxyliques en C_4 ne concerne que la moitié de la phosphorylation liée avec l'oxydation de pyruvate.

Études de la diffraction des rayons X par des polysaccharides synthétiques; Bear R. S. et Cori C. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 111-118). — La structure du polysaccharide synthétisé à partir de glucose-I-phosphate par action de la phosphorylase du muscle, ressemble beaucoup à celle des amidons de plantes, en ce qui concerne la réaction bleue avec l'iode, la facilité de dégradation et sa capacité de provoquer les types B et V des diagrammes de diffraction de l'amidon. Les similitudes des diagrammes de diffraction s'étendent aux positions des anneaux, à l'intensité relative des anneaux et aux changements d'intensité causés par le mouillage ou le séchage. Les polysaccharides synthétisés, par la phosphorylase du cœur et du foie ne sont pas dégradés, donnent une couleur rouge-brune avec l'iode et ne donnent qu'une diffraction diffuse, comme des substances amorphes; ils ressemblent ainsi de très près au glycogène. Il reste à expliquer pourquoi la phosphorylase du muscle synthétise de l'amidon *in vitro* et du glycogène *in vivo*, tandis que les phosphorylases du cœur, du foie et du cerveau synthétisent du glycogène *in vitro* et *in vivo*.

Transformation enzymatique de glucose-6-phosphate en glycogène: Sutherland E. W., Colowick S. P. et Cori C. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 309-310). — La réaction glucose-I-phosphate → glucose-6-phosphate, que l'on croyait irréversible, est en réalité réversible. Ceci a été montré à l'aide de la phosphoglucomutase de l'extrait de muscle, séparée de la phosphorylase et de l'isomérase. En présence d'ion Mg la phosphoglucomutase produit à partir du glucose-6-phosphate 6 0/0 d'un ester facilement hydrolysable, le glucose-I-phosphate. Cet ester, additionné de phosphorylase et de ses coferments et d'ions Ba donne du glycogène. C'est ainsi que 33 0/0 du glucose-6-phosphate ont été transformés en glycogène pendant 3 heures à 25°.

L'inhibition in vitro de la cholinestérase par la morphine: Eadie G. S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 597-602). — Les essais sur l'effet inhibiteur de la morphine sur l'hydrolyse de l'acétylcholine par l'estérase du sérum de Chien peuvent s'expliquer par l'hypothèse que le substrat et l'inhibiteur se combinent tous les deux avec le ferment.

Rectificatif sur la préparation de l'acide phosphoglycérique et de l'acide glycérophosphorique par transformation de l'acide hexosediphosphorique par la levure: Hahn, Ottawa et Mehler (*Z. biol.*, 1936, **97**, 573). — Hahn A. (*Z. biol.*, 1941, **100**, 614). — Le sel de quinine décrit antérieurement comme sel de l'acide glycérophosphorique est en fait celui de l'acide hexosediphosphorique (même P. F. et même α). La méthode de préparation proposée n'est donc valable que pour l'acide phosphoglycérique.

Études sur les oxydations biologiques. XIV. Oxydations par des micro-organismes qui ne fermentent pas le glucose; Barron E. S. G. et Friedemann T. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 593-610). — *Micrococcus freudenreichi* et *Alcaligenes faecalis* n'oxydent pas le glucose, mais seulement de l'hexose phosphorylé, ainsi que des acides gras saturés, des acides hydroxylés, cétoniques et aminés. L'incapacité de phosphoryler est due à l'absence du ferment phosphorylant. L'oxydation du glucose est généralement accompagnée de production de CO_2, avec R. Q. + I. *Micrococcus pittonensis* oxyde le glucose sans production de CO_2. *Pseudomonas aeruginosa* oxyde le glucose complètement en absorbant 6 O_2 pour 1 mol. de glucose. Dans ces Bactéries, l'oxydation de l'hexose-monophosphate et des acides aminés non naturels est complètement inhibée par CNH; elle procède donc par l'intermédiaire du cytochrome ou d'un autre catalyseur métallique. Presque toutes les oxydations étudiées étaient inhibées par CH_3COOH. Les cytochromes seraient nécessaires pour toutes les oxydations enzymatiques de ces Bactéries, exception faite peut-être de l'oxydation du pyrocatéchol par *Pseudomonas aeruginosa*, *Phytomonas campestris*, *Gaffkya tetragena*, complètement inhibée par la 8-hydroxy-quinoléine et la salicyl-aldoxime, réactifs formant des complexes avec Cu. Les cellules qui sont incapables de fermenter le glucose ne peuvent pas non plus attaquer le pyruvate en absence d'oxygène. Il existerait deux protéides différents, l'un pour l'oxydation, l'autre pour la fermentation du pyruvate.

Études sur la β-glycuronidase. III. L'augmentation de l'activité de la β-glycuronidase des tissus de Mammifères causée par l'administration de substances glycuronidogéniques; Fishman W. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 229-236). — L'administration, *per os*, de bornéol à des Chiens et de menthol à des Souris, provoque une augmentation de la teneur de différents tissus en β-glycuronidase. En admettant que ce ferment catalyse, dans les tissus des Mammifères, la synthèse de glycuronides conjugués, on peut en conclure que cette augmentation de la teneur des tissus est une réponse à la présence, dans le corps, de grandes quantités du substrat de cet enzyme.

Étude sur l'activité de la phosphatase du plasma en rapport avec le métabolisme des graisses chez des Rats; Weil L. et Russell M. A. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 9-23). — Description d'une méthode colorimétrique pour le dosage de la phosphatase dans moins d'un mm³ de plasma. L'activité de cette phosphatase diminue fortement au cours du jeûne. L'administration de glucides ou de protéides, l'ingestion d'acides gras saturés ou d'acides dicarboxyliques, n'augmente pas l'activité de la phosphatase. Une augmentation de l'activité de la phosphatase est obtenue seulement par ingestion de certains acides gras insaturés (oléique, par exemple), ayant plus de 11 atomes de carbone et un groupe carboxyle libre. L'ingestion de céphaline après le jeûne produit une augmentation sensible de l'activité de la phosphatase, tandis que la lécithine est sans effet. Pour obtenir les valeurs les plus élevées pour l'activité de la phosphatase, il faut ingérer 8 0/0 de lard.

La signification d'une voie de dégradation des glucides ne concernant pas la glycolyse; Fazekas J. F. et Himwich H. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 971-972). — De jeunes Rats peuvent vivre dans une atmosphère d'azote pendant 50 minutes; l'énergie permettant cette survie est fournie en majeure partie par un clivage anaérobie des glucides car, quand on injecte à ces Rats de l'iodoacétate, la survie est réduite à 1 à 4 minutes. Les Rats morts après 50 minutes ont une teneur de 145 mg 0/0 d'acide lactique, ceux ayant reçu une injection d'iodacétate en ont 41 mg 0/0. Le cerveau, à l'encontre des autres tissus ne peut obtenir de l'énergie que par la dégradation de glucides. Les expériences montrent que le cerveau du Rat nouveau-né peut être maintenu en vie sous des conditions anaérobies, pendant 50 minutes par la chaîne oxydative glucose-phosphate → triose-phosphate → acide phosphoglycérique →, etc. Le métabolisme cérébral est, d'autre part, assuré sous des conditions aérobies malgré la cessation de ce mécanisme. Ceci montre qu'il y a au moins deux voies d'oxydation du glucose.

L'effet de l'adrénalectomie sur la phosphorylation des vitamines B_1 et B_2; Ferrebee J. W. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 719-728). — La phosphorylation des vitamines B_1 et B_2 est normale chez le Rat adrénalectomisé; ceci est une nouvelle contradiction à la théorie de Verzar sur l'importance du cortex surrénal pour la phosphorylation.

Phytase dans le plasme et les érythrocytes de diverses espèces de Vertébrés; Rapoport S., Leva E. et Guest G. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 621-632). — La phytase, enzyme hydrolysant la phytine, est absente des cellules et du plasme des Mammifères, mais se trouve dans le plasma des Vertébrés inférieurs. La présence de phytase dans les érythrocytes est limitée à ceux qui contiennent de l'acide phytique. Là, l'activité de la phytase est caractérisée par une constance remarquable, qui contraste avec les grandes variations trouvées dans le plasme. La phytase diffère des autres phosphatases. Les phytases de plasme et des cellules semblent identiques, d'après leurs constantes physico-chimiques. La phytase de l'intestin de Rat étudiée par Patwardhan (*Biochem.*, *J.*, 1937, **31**, 560) semble différer de celle étudiée par les auteurs.

Les effets de différents tampons sur l'activité de la β-amylase; Ballou G. A.

et LUCK J. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 233-240). — On a déterminé l'influence de divers tampons sur l'activité de la β-amylase à 30° et à une force ionique de 0,05, dans un intervalle de *p*H de 3,8 à 6,2. L'optimum de *p*H a été déterminé en présence de formiate, acétate, propionate, butyrate, valérate, phényl-acétate, succinate, phtalate, citrate et phosphate. Des variations de l'anion du tampon sont sans influence sur l'activité relative de la β-amylase au *p*H optimal, sauf pour un léger effet inhibiteur du phényl-acétate et du phtalate. Les courbes d'activité-*p*H coïncident d'assez près du côté alcalin de l'optimum de *p*H, tandis qu'il y a, du côté acide, une influence spécifique du tampon. On décrit une méthode rapide pour préparer de la β-amylase à partir de blé dur d'hiver, sous forme d'une poudre active, hydrosoluble. De fortes concentrations d'urée inhibent l'action saccharigène de la β-amylase sur l'amidon.

Activation de la peptidase de l'intestin par le manganèse; SMITH E. L. et BERGMANN M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 789-790). — Le ferment intestinal qui hydrolyse la *l*-leucyl-glycine est un protéide contenant Mn. Ce ferment, incolore, et différent des ferments qui agissent sur la glycyl-glycine et sur la *l*-alanylglycine et qui sont également activés par Mn. L'hydrolyse des antipodes *d*-leucylglycine et *l*-leucylglycine est effectuée par deux ferments différents.

L'activité de l'uréase crystallisée en fonction du potentiel d'oxydo-réduction; SIZER I. W. et TYTELL A. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 631-642). — L'activité de l'urease cristallisée est une fonction continuelle de E_h; on obtient une courbe en cloche, en exprimant l'activité de l'uréase en fonction du E_h, avec un maximum d'activité à $E_h = +150$ millivolts. Les auteurs interprètent ce résultat comme l'effet d'une oxydation ou réduction des groupes -SH essentiels de l'uréase par des oxydants ou des réducteurs faibles. L'inactivation par des réducteurs forts pourrait être en rapport avec une réduction plus poussée des sulfhydryles ou d'autres groupements essentiels. L'activité de l'uréase brute n'est pas influencée par des agents d'oxydation ou de réduction; les impuretés présentes protégeraient le ferment contre ces agents. Le potentiel moyen de la fève elle-même, mesurée dans le cotylédon est de + 190 mv, et se trouve ainsi assez près de l'optimum pour l'activité de l'uréase.

L'activation de protéidases intracellulaires; IRVING G. W. Jr, FRUTON J. S. et BERGMANN M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 569-582). — On a étudié l'activation des composants de papaïne et de catépsine de rate de Bœuf hydrolysant la benzoyl-*l*-arginineamide. Chacun de ces composants existe sous deux formes inactives (α et β). La forme α n'est pas activée par CNH, mais peut être transformée en la forme β qui, elle-même, peut être activée par CNH. L'activation de la forme β par CNH ou SH, consiste en la formation de composés dissociables de la forme β avec l'activateur. L'activation et l'inactivation de la forme β peuvent être accomplies sans la transformation mutuelle de SS en SH et sans l'existence de processus de réduction ou d'oxydation. Les activateurs naturels présents dans la papaïne et la catépsine ont des influences diverses sur l'effet de l'addition d'activateurs. Il faut enlever les activateurs naturels, pour obtenir des informations précises sur l'effet d'activateurs ajoutés.

Spectre d'absorption ultraviolet de la papaïne; DARBY H. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 721-725). — Le spectre d'absorption de la papaïne montre la présence de tyrosine et de tryptophane dans la molécule intacte. La constatation contraire de FRUTON et LAVIN (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 375) est due à une erreur de technique spectrographique.

Observations sur l'anhydrase carbonique; SCOTT D. A. et MENDIVE J. R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 661-674). — On décrit une méthode de préparation d'une anhydrase carbonique très active, à partir de sang défibriné. L'enzyme pur est très instable en solution diluée. Beaucoup de substances (peptone, gélatine, insuline, saponine, sérum sanguin, protamine, albumine d'œuf, édestine, caséine) ajoutées à ces solutions stabilisent l'enzyme et donnent aussi une augmentation des chiffres d'activité, jusqu'à 4 fois. On n'a pas pu identifier de substance activante minérale ou dialysable. Il semble qu'il s'agit plutôt d'un effet de stabilisation que d'activation.

Chimie de l'embryon de Poussin. I. La dipeptidase d'extraits d'embryon de Poussin; PALMER A. H. et LÉVY M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 407-413). — L'hydrolyse de la *l*(+)alanylglycine par la dipeptidase de l'embryon de Poussin suit l'équation d'une réaction de premier degré, dans les limites de 20 0/0 à 80 0/0 d'hydrolyse. Le rapport entre la concentration en enzyme et la constante de vitesse unimoléculaire est exprimé par l'équation $\log k = 1 + S\log V$ (ou k est la constante de vitesse de premier degré, V le nombre de mm³ d'extrait utilisé et I est l'intercept). La *d*(—)alanylglycine inhibe fortement la réaction, mais n'est pas hydrolysée par l'enzyme et n'a pas d'influence sur le type cinétique de la réaction. La réaction est inhibée par les produits de l'hydrolyse.

Chimie de l'embryon de Poussin; II. Poids, azote et accumulation de dipeptidase; LEVY M. et PALMER A. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 415-423). — On mesure l'augmentation de poids, l'accumulation d'azote et de dipeptidase d'embryons de Poussins (Rhode Island Red Chick) de 1,5 à 18 jours d'incubation. L'accumulation de ces substances peut être divisée en des phases à coefficient d'accumulation constant, dlnQ/dlnA (où Q est une grandeur croissante et A le temps). Les temps de séparation entre les phases apparaissent souvent sur plus d'un diagramme d'accumulation. Les âges aux interphases indiquent probablement des changements dans la prédominance de facteurs déterminant l'accumulation.

Catalase III; SUMNER J. B., DOUNCE A. L. et FRAMPTON V. L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 343-356). — Les valeurs de *Kat. f.* ou « capacité » de la catalase cristallisée de foie de Bœuf est de 28.000 à 35.000, contre 22.000 à 55.000 pour la catalase cristallisée de foie de Cheval. Les valeurs de *Kat. f.* de différentes préparations de catalase sont en proportion inverse du rapport de « fer bleu » à fer d'hémine. D'où l'hypothèse que l'activité de la catalase dépend du nombre des groupes hématiniques dans la molécule et que la substance bleue représente des groupes prosthétiques hématiniques changés, ce qui résulte en une diminution de l'activité. Cette hypothèse a été suggérée indépendamment par Lemberg dans une communication privée. La teneur en fer total de la catalase de foie de Bœuf et de Cheval est de 0,09 0/0; c'est la somme du fer d'hémine et du « fer bleu ». Trois échantillons de catalase cristallisée de foie de Cheval, différents par leurs valeurs de *Kat. f.* ont été trouvés homogènes par diffusion; une préparation cristallisée de catalase de foie de Bœuf a été trouvée presque homogène, par diffusion. La constante de diffusion des deux catalases est de $4,5 \times 10^{-7}$ à 20°. La catalase préparée d'après la méthode d'AGNER (*Biochem. J.*, 1938, **32**, 1702) peut être cristallisée avant ou après adsorption sur une colonne de phosphate tricalcique.

L'activation de la cocarboxylase par la thiamine; LIPTON M. A. et ELVERJEM C. A. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 637-651). — L'activation de la cocarboxylase par la thiamine dépend de la sorte de Levure employéed ans le test; la Levure de boulangerie montre ce phénomène fortement, la Levure de brasserie faiblement. Le mécanisme de cette activation serait le suivant : la Levure de boulangerie contiendrait une substance thermolabile qui peut absorber la cocarboxylase sans production d'un enzyme actif; l'addition d'un excès de thiamine saturerait cette substance et permettrait ainsi l'adsorption de la cocarboxylase sur un apoenzyme actif.

Chimie de l'embryon de Poussin. III. Distribution de la dipeptidase dans la région céphalique de l'embryon de trois jours; PALMER A. H. et LÉVY M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 629-635). — La dipeptidase de la région céphalique de l'embryon est distribuée selon des concentrations caractéristiques pour chaque espèce de tissu. L'ectoderme contient trois fois plus de dipeptidase que le mésenchyme; le liquide céphalique n'en contient pas du tout.

Transamination avec des préparations purifiées d'enzyme (transaminase); COHEN P. P. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 565-584). — En utilisant la méthode de KRITZMANN (*Biochimia U.R.S.S.*, 1938, **3**, 603), on a obtenu des préparations de transaminase à partir du muscle de la poitrine du Pigeon et du cœur du Cochon. Cet (ou ces) enzyme catalyse les réactions suivantes : (1) acide *l* (+)-glutamique + acide oxalacétique $\underset{b}{\overset{a}{\rightleftharpoons}}$ acide α-cétoglutarique + acide *l* (—)-aspartique. (2) acide *l* (+) glutamique + acide pyruvique $\underset{b}{\overset{a}{\rightleftharpoons}}$ acide *o*(—)-cétoglutarique + *l* (+) alanine. (4) acide *l*(—)-cystéique + acide α-cétoglutarique $\underset{b}{\overset{a}{\rightleftharpoons}}$ acide *l*(+)-glutamique + acide β-sulfopyruvique (5) acide *l*(—)-cystéique + acide oxalacétique $\underset{b}{\overset{a}{\rightleftharpoons}}$ acide *l*(—)-aspartique + acide β-sulfopyruvique; mais pas la réaction (3) acide *l*(—)-aspartique + acide pyruvique $\underset{b}{\overset{a}{\rightleftharpoons}}$ acide oxalacétique + *l*(+)-alanine. Un extrait de muscle bouilli est sans influence sur ces réactions. La réaction (3) n'est pas influencée par la présence de quantités catalytiques d'acide α-cétoglutarique ou *l*(+)-glutamique. Seuls les acides aminés de la série *l* sont attaqués par la transaminase. Les acides di- ou tribasiques n'inhibent pas ce ferment; le glutathion ne joue aucun rôle dans la transamination. On décrit une nouvelle méthode de dosage de l'acide aspartique basée sur le fait que cette substance donne avec la chloramine T deux molécules de CO_2, tandis que la plupart des autres acides aminés n'en donnent qu'une molécule. Cette méthode est particulièrement indiquée dans l'étude

de la transaminase, pour des réactions auxquelles les acides oxalacétique et aspartique participent.

Cinétiques de l'activité de la transaminase; COHEN P. P. (*J. biol. Chem.*, 1941, **136**, 585-601). — En présence de transaminase, la réaction (I) (voir mémoire précédent) a une constante d'équilibre (Ka/Kb) = constante d'équilibre) d'environ 3,5, la réaction 2 une constante de I. Les réactions 1 et 2 sont probablement catalysées par le même enzyme (transaminase). Les valeurs de $Q_{transamination}$ (calculées sur la base des vitesses initiales) de la transaminase sont, pour les réactions 1 *a* et 2 *a* de 1668 et 296 respectivement; ceci représente une augmentation d'activité de 38 et 7,6 fois par rapport à l'activité du muscle de la poitrine du Pigeon. L'augmentation de 38 fois, trouvée pour la réaction 1 *a* est probablement incorrecte, due aux difficultés de mesurer la vitesse optimale de cette réaction dans le muscle même. La transaminase a un optimum d'activité à 40° et à *p*H 7,5 avec une constante de Michaelis de 0,0138 *m* pour la réaction 1 *a*. Il résulte de cette étude et des précédentes que le substrat principal de la transaminase du muscle de la poitrine du Pigeon et du muscle de cœur du Cochon est un acide α-aminé dibasique + un acide dibasique α-cétonique. La transamination est non seulement une réaction extrêmement rapide, avec des valeurs $Q_{transamination}$ plusieurs fois plus grandes que Q_{O_2}, mais elle concerne les substances ayant des positions clé dans le métabolisme intermédiaire du muscle. Ceci indiquerait que le rôle de la transamination est de fournir une source commune ou un chemin commun pour ces métabolites importants. Étant donné la vitesse rapide de transamination et son indépendance de conditions aérobiques, on voit clairement l'importance de cette réaction en rendant disponibles pour le métabolisme du muscle des substances telles que les acides α-cétoglutarique et oxalacétique.

Cytochrome C-peroxydase; ALTSCHUL A. M., ABRAMS R. et HOGNESS T. R. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 777-794). — On décrit l'isolement, à partir de la Levure de boulangerie, d'un nouvel enzyme, la cytochrome *c*-peroxydase qui catalyse spécifiquement la réaction entre le cytochrome *c* et l'eau oxygénée. On décrit le test spectrophotométrique pour cette peroxydase et on a mesuré les spectres d'absorption des formes réduites et oxydées de l'enzyme. Par comparaison des activités de la cytochrome-peroxydase et de la peroxydase de Raifort envers le cytochrome *c* et le pyrogallol, on montre que ces deux enzymes sont différents. Le nouvel enzyme est inactivé à 55° et par des traces de cyanure, à un moindre degré par des phosphates et des chlorures. La préparation la plus pure obtenue par les auteurs a une teneur en hémine de 0.30 0/0. On décrit une modification de la méthode de KUHN, HAND et FLORKIN (*Z. physiol. Chem.*, 1931, **201**, 255) pour la détermination de l'hémine. Il n'y a pas de rapport entre la teneur de l'enzyme en cuivre et son activité; il n'est pas inhibé par le dithio-diéthylcarbamate. Une comparaison des activités de la cytochrome *c*-peroxydase et de la catalase, montre que cette peroxydase est aussi efficace que la catalase la plus active, en ce qui concerne l'utilisation du H_2O_2. La Levure contient 250 fois plus de cytochrome *c*-peroxydase que de catalase.

Oxydation du glycogène par des suspensions de cerveau; ELLIOTT K. A. C. et LIBET B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 797-798). — L'action du glycogène sur la respiration du cerveau dépend du mode de préparation des tissus. Avec des coupes de matière grise, dans du Ringer-phosphate, l'addition de glucose provoque une forte augmentation de la vitesse de respiration, tandis que le glycogène est sans effet. Des suspensions de cerveau entier, dans du phosphate NaCl, isotonique avec le sérum, répondent à l'addition de glucose et de glycogène. Si le tissu (cerveau entier ou matière grise) est homogénéisé et mis en suspension dans un milieu hypotonique, la respiration est très faible, sans supplément; le glucose n'a qu'un léger effet et le glycogène a un effet marqué. Il est évident que la cytolyse permet au glycogène d'accéder à l'enzyme qui l'attaque, tandis que le mécanisme concernant le glucose est détruit.

Comparaison de l'action de la papaïne cristallisée sur des protéides natifs, et dénaturés par l'urée; LINEWEAVER H. et HOOVER S. R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 325-335). — Dans des solutions d'urée 5 à 6 M, la vitesse initiale de digestion de Hb par la papaïne est 100 fois plus grande que dans l'eau; la vitesse finale peut être 6.000 fois plus grande. Cette augmentation de la digestibilité va parallèle à la diminution de solubilité de Hb dénaturée par l'urée. L'augmentation de la vitesse d'hydrolyse enzymatique de protéides dénaturés est comparable à l'augmentation de la réactivité de ses constituants -SH et S-S- et des groupes phénoliques de la tyrosine. Les liaisons peptidiques augmentent donc leur réactivité d'une façon analogue. La vitesse de digestion de Hb dénaturée par la papaïne est pratiquement la même pour des préparations dénaturées par l'urée neutre ou alcaline ou par la chaleur. L'augmentation de la vitesse de digestion d'un protéide dénaturé est différente pour chaque enzyme; elle est différente aussi pour le même enzyme par rapport à des protéides différents.

L'action de la ribonucléase cristallisée sur l'acide ribonucléique; ALLEN F. W. et EILER J. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 757-763). — On étudie les courbes de titration de 8 préparations d'acide nucléique; il y a 4 équivalents acide. La ribonucléase cristallisée du pancréas libère un équivalent d'acide en contact avec le tampon acide ribonucléique-ribonucléate de sodium. Le groupe acide libéré est, d'après les titrations un phosphate secondaire.

La chymopapaïne : une nouvelle protéidase cristallisée du latex de Papaya; JANSEN E. F. et BALLS A. K. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 459-460). — Le nouveau ferment est stable à *p*H 2, à 10°; il donne une forte réaction de groupes -SH; il est beaucoup plus soluble que la papaïne cristallisée décrite antérieurement et se trouve dans le latex en quantité supérieure à celle de la papaïne. Son activité est le double de celle de la papaïne par rapport à la coagulation du lait et la moitié de celle de la papaïne en ce qui concerne la digestion de Hb.

L'usage de la rotation optique dans l'étude de l'hydrolyse de protéides; WINNICK T. et GREENBERG D. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 429-442). — Description d'une méthode quantitative pour mesurer le degré de digestion protéolytique par la mesure de la rotation optique des produits non-protéidiques. Les auteurs utilisent la caséine, l'ovalbumine et l'édestine comme exemples. Ils suivent l'hydrolyse acide de la caséine par les changements de rotation optique et l'augmentation de groupes NH_2 libres. La valeur finale de rotation optique de l'hydrolysat concorde bien avec les valeurs théoriques calculées d'après la rotation des différents acides aminés de la caséine. Les mêmes mesures effectuées au cours de l'hydrolyse de la caséine par des protéases végétales et animales indiquent que l'hydrolyse enzymatique et l'hydrolyse acide procèdent par des chemins légèrement différents. L'hydrolyse par différentes protéases végétales s'effectue de la même façon.

Hydrolyse enzymatique de d-peptides; BERGER J., JOHNSON M. J. et BAUMANN C.A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 389-395). — Les sérums de Rats avec un carcinome Flexner-Jobling et de sujets humains avec un cancer gastrique n'hydrolysent pas les *d*-leucyl-peptides, mais bien des *d l*-leucyl-peptides. Les auteurs n'ont pu produire artificiellement des *d*-peptidases en injectant souvent de la *dl*-leucyl-glycine dans la queue du Rat. L'injection sous-cutanée du même peptide racémique dans des Souris n'a pas eu plus de succès. Des peptidases de la muqueuse gastrique de Poussins, d'autolysat de Levure et de malt, hydrolysent la *d*-leucylglycine à un trentième de la vitesse de la *dl*-leucylglycine, en présence d'activateurs (Mn ou Mn-cystéine). Les peptidases de *Leuconostoc mesenteroides* et *Clostridium butylicum* hydrolysent la *d*-leucyl-glycine à une vitesse qui atteint la moitié de la vitesse d'hydrolyse de la *dl*-leucylglycine. Les peptidases de *Bacillus megatherium* et *Pseudomonas fluorescens* hydrolysent la *dl*-leucylglycine 2 à 16 fois plus rapidement que la *d*-leucylglycine.

L'activité relative d'arginase de certaines tumeurs et de tissus de témoin normaux; GREENSTEIN J. P., JENRETTE W. V., MIDER G. B. et WHITE J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 795-796). — Dosage de l'activité de l'arginase dans des tissus de Rat, Souris et Lapin, normaux et avec tumeurs.

Expériences sur la carboxylase de racines de Pois; HOROWITZ N. H. et HEEGARD E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 475-483). — Une préparation de protéides de racines de Pois contient une carboxylase qui décarboxyle l'acide pyruvique en présence de Mg^{++}. Par dénaturation thermique il y a libération de cocarboxylase. L'enzyme est partiellement inactivé au cours de son action sur le pyruvate. Dans le liquide surnageant, après précipitation de l'enzyme inactivé par action sur le pyruvate il n'y a que de la vitamine B_1, mais pas de cocarboxylase. Par dénaturation thermique on ne peut pas libérer la cocarboxylase du ferment inactivé par le pyruvate. On peut réactiver l'enzyme partiellement désactivé par addition de cocarboxylase, de pyrophosphate ou du liquide surnageant concentré. La réactivation par le pyrophosphate suggère que l'essentiel de l'inactivation est l'enlèvement de pyrophosphate minéral de l'enzyme.

Dédoublement de la *dl*-phénylalanine par synthèse enzymatique asymétrique; BEHRENS O. K., DOHERTY D. G. et BERGMANN M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 61-68). — En présence de papaïne et d'aniline, des peptides contenant la *l*-phénylalanine sont transformés en anilides; les peptides contenant la *d*-phénylalanine subissent la même réaction, mais beaucoup plus lentement; le cours asymétrique de la réaction est dû au reste de phénylalanine qui n'est pas directement touché par la réaction, puisque l'acétyl-*l*-phénylalanyl-*l*-leucine donne l'anilide correspondant où l'aniline est combinée avec le groupe carboxyle du glycocolle. L'acétyl-*l*-phénylalanyl-*l*-leucine est transformée en anilide à 70 0/0 au cours

de 24 heures, tandis que l'isomère contenant la *d*-phényl-alanine ne donne que 34 0/0 d'anilide après 48 heures. L'acétyl-*l*-phényl-alanyl-*l*-proline et son isomère contenant la *d*-phénylalanine ne donnent pas d'anilide. *Acétyl-d-phénylalanylglycine*, F. 159°-161°, à partir du filtrat de l'anilide d'acétyl-*l*-phénylalanylglycine; par traitement à l'aniline, en présence de papaïne, à 40° on obtient après 5 jours l'*anilide d'acétyl-d-phényl-alanylglycine*, F. 208°-209°. $[\alpha]^{D}$ = — 21°,0. On prépare la *l-phénylalanine* en traitant l'acétyl-*dl*-phénylalanylglycine dans un tampon d'acétate à *p*H 5, à 40°, avec de l'aniline et de la papaïne. Après 2 heures on filtre le précipité de l'*anilide d'acétyl-l-phénylalanyl-glycine*, F. 205°-207°, que l'on hydrolyse en milieu acide pour obtenir la *l*-phénylalanine $[\alpha]_D$ = — 35°,6. A partir du filtrat de l'anilide on obtient l'acétyl-*d*-acétylphényl-glycine d'où on prépare par hydrolyse la *d-phénylalanine* $[\alpha]_D$ = + 32°,3. *Carbobenzoxy-l-phénylalanylglycine* F. 151°-152°; *carbobenzoxy-l-phénylalanylglycine-anilide* F. 180° par action enzymatique en présence d'aniline. Les mêmes réactions ont été appliquées à l'isomère contenant la *d*-phénylalanine. *Acétyl-dehydro phénylalanyl-l-leucine* F. 218°-219°. *Acétyl-l-phénylalanyl-l-leucine* F. 191°-193°. *Acétyl-d-phénylalanyl-l-leucine* F. 183°-184°. *Acétyl-l-phénylalanyl-l-leucine-anilide* F. 234°-235°; *acétyl-d-phénylalanyl-l-leucine-anilide* F. 205°-206°. *Acétyl-déhydrophényl-alanyl-l-leucine-anilide* F. 205°-206°. *Acide acétyl-d-phénylalanyl-l-glutamique* F. vers 115°; *anilide* F. 232°-233°. *Acétyldehydrophé-nylalanyl-l-proline* F. 140°-142°; par hydrogénation catalytique on en obtient les deux stéréoisomères de l'*acétyl-phénylalanyl-l-proline*; forme I, F., 174°-175° $[\alpha]$ = — 35°,3, forme II F. 186°-187° $[\alpha]_D$ = — 72°,7.

Isolement et propriétés d'une polypeptidase pure de Levure; JOHNSON M. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 575-586). — Isolement d'un protéide ayant une forte activité de polypeptidase, à partir de Levure de boulangerie. Ce protéide est homogène d'après l'électrophorèse et sa sédimentation dans l'ultracentrifuge. Son P. M. est d'environ 700,000. Il hydrolyse des tripeptides plus rapidement que les dipeptides. Il hydrolyse la liaison peptidique voisine au groupe aminé libre des peptides, et ne nécessite pas de groupe carboxyle. La présence d'ions Zn et d'halogènes paraît être nécessaire pour son activité. Les auteurs décrivent aussi une microméthode de dosage d'azote d'après Kjehldal.

Méthode améliorée de recristallisation de l'urease; DOUNCE A. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 307-308). — Méthode permettant l'obtention de cristaux suffisamment grands, au cours d'une heure au lieu de 3 jours.

Spécificité de d-amino-acide-oxydase; KLEIN J. R. et HANDLER P. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 103-110). — On a essayé l'oxydation d'une série d'acides aminés par un extrait de reins et par une oxydase de *d*-amino-acides purifiée. Les formes *d* d'alanine, acide α-aminobutyrique, leucine, isoleucine, norleucine, valine, norvaline, sérine, méthionine, acide aspartique, proline, phénylglycine, phénylalanine, tyrosine, arginine et histidine, ainsi que la *l*(+)-thréonine et l'allothréonine lévogyre ont été oxydées par ces deux préparations. La dernière substance a, de ce fait, la même structure que les formes des autres acides aminés. Les substances suivantes ne sont pas oxydées: glycine, acide α-aminoisobutyrique, pseudoleucine, cystine, acide glutarique et lysine.

L'activité de l'anhydrase carbonique en rapport avec la sécrétion et la composition du suc pancréatique; TUCKER H. F. et BALL E. G. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 71-80). — L'activité de l'anhydrase carbonique du pancréas est inhibée par des concentrations de sulfanilamide analogues à celles utilisées par des chercheurs antérieurs pour des préparations de cet enzyme obtenues à partir d'autres tissus. Des injections de sulfanilamide effectuées dans des Chiens et produisant, dans le suc pancréatique, des concentrations en cette drogue de 200 fois la concentration minimale nécessaire pour l'inhibition de l'anhydrase carbonique, sont sans effet sur la vitesse de sécrétion ou la composition du suc. Des injections de thiocyanate ont donné des résultats analogues quand on s'est borné à atteindre juste la concentration minimale dans le suc pancréatique, nécessaire pour l'inhibition de l'anhydrase. L'augmentation de la dose de thiocyanate a un effet toxique général et résulte en une diminution de la sécrétion du jus. On conclut que l'anhydrase carbonique ne joue aucun rôle essentiel dans la production du bicarbonate du suc pancréatique.

Note sur l'oxydation de plusieurs sucres par le tissu cérébral: BERNHEIM F. et BERNHEIM M. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 441-444). — Détermination de la concentration molaire à laquelle l'oxydation de glucose, mannose, maltose et fructose par des suspensions lavées de cerveau de Rat atteint la moitié de la vitesse maximale. L'oxydation des quatre sucres est inhibée par l'iodoacétate, le 2.3.5-triiodobenzoate et le fluorure. Le glucose et le mannose sont oxydés plus lentement à *p*H 6,7 qu'à *p*H 7,8; l'inverse a lieu pour le maltose et le fructose. Le glucose et le mannose peuvent inhiber l'oxydation du maltose et du fructose.

Transamination dans le foie et dans le rein; COHEN P. P. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

La spécificité des enzymes protéolytiques des tissus normaux et cancéreux; FRUTON J. S. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXXIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Acide ascorbique-oxydase; STOTZ E. (*J. Biol. Chem.*, 1940, **133**. C). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Oxydation enzymatique de la cystine en sulfure correspondant; MEDES G. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**. LXVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

L'effet de carences en cuivre et en fer sur l'activité de la catalase de tissus de Rats; SCHULTZE M. O. et KUIKEN K. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 727-734). — Dans la carence expérimentale en Cu, l'activité de la catalase du foie, des reins et du sang de Rats est sensiblement réduite. L'administration de Cu aux Rats carencés provoque un retour rapide à des valeurs normales. La carence en Fe provoque également une diminution de la catalase du foie, des reins et du sang. La catalase du cœur n'est pas diminuée sous les mêmes conditions; dans la carence en Cu elle est même augmentée.

Observations chimiques sur l'anhydrase carbonique; SCOTT D. A. et MENDIVE J. R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 445-451). — Preuve de la nature protéidique de l'anhydrase carbonique très purifiée. La teneur en cystine du ferment est de 1,3 0/0, celle en tyrosine de 4,1 0/0. L'enzyme est très stable en solution alcaline, mais inactivé facilement en solution acide. La plus grande partie de l'activité peut être récupérée après ce traitement. La teneur en zinc est de 0,15 0/0, la moitié de la valeur trouvée par d'autres chercheurs.

Études sur le mécanisme de déhydrogénation par *Fusarium Lini Bolleu*; XIX. Déhydrogénation d'alcools primaires et secondaires supérieurs: GŒPERT G. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 525-534). — Les déhydrogénases de cet organisme transforment les alcools *n*-propylique, isopropylique, *n*-butylique, butylique secondaire et le propylèneglycol en aldéhydes et cétones correspondants. Les cétones sont dégradées plus loin, puisque l'acétone et le propylèneglycol donnent de l'aldéhyde formique. La déhydrogénation est plus rapide pour les alcools secondaires. L'identification des aldéhydes ou cétones est effectuée à l'aide des dérivés du dimédon ou des dinitrophényl-hydrazones et des semicarbazones.

Inhibition de la déhydrogénase succinique par la phénothiazone; COLLIER H. B. et ALLEN D. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 675-676). — En présence de succinate, l'absorption d'oxygène par la déhydrogénase succinique du cœur de Bœuf est complètement inhibée par des concentrations de 5 × 10^{-4} molaires de phénothiazone. Il n'y a pas d'inhibition avec la *p*-phénylène-diamine comme substrat.

Quelques propriétés de la désulfurase; LASKOWSKI M. et FROMAGEOT Cl. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 663-669). — Le foie de Chien est la meilleure source de désulfurase; ce ferment est très instable en solution aqueuse; le maximum de stabilité est à un *p*H de 6 à 8. Les ions de Pb ne sont pas toxiques jusqu'à une concentration qui provoque la précipitation du ferment qui, ensuite, est inactivé. SO_4Na_2 et $SO_4(NH_4)_2$ précipitent le ferment à une concentration de 40 à 60 0/0 sans l'inactiver. Le ferment est complètement précipité par l'acétone à 50 0/0 à un *p*H de 6; il y a dénaturation partielle, même à — 20°. La désulfurase n'est que faiblement adsorbée sur les adsorbants usuels. Les auteurs réussissent à préparer un ferment 80 fois plus actif que la purée de foie.

Carboxylases pyruvique et α-cétoglutarique des tissus animaux; GREEN D. E., WESTERFIELD W. W., VENNESLAND B. et KNOX W. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 683-684). — Préparation, à partir du cœur de Cochon, d'un ferment qui catalyse la décarboxylation d'acide pyruvique et d'acide cétoglutarique en présence de protéides, d'un ion bivalent (Mn ou Mg) et de la diphosphothiamine. L'acide pyruvique est transformé en acétaldéhyde, qui se condense avec une deuxième molécule d'acide pyruvique en un produit intermédiaire qui est ensuite transformé en acétylméthylcarbinol que les auteurs ont isolé sous forme de dinitrophénylhydrazone. L'acide cétoglutarique donne le semialdéhyde succinique.

Études sur le mécanisme du transport d'hydrogène dans les tissus animaux. II. Réactions concernant le cytochrome *c*: LOCKHART E. E. et POTTER V. R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 1-12). — Le cytochrome *c* est impliqué dans le transport d'hydrogène du coenzyme (I) à l'oxygène. Les auteurs étudient le mécanisme de la réduction du cytochrome *c* et pensent que le Co-H₂ (I)

réduit le cytochrome *b* en présence de diaphorase et que le cytochrome *b* réduit ensuite le cytochrome *c*. La réduction de ce dernier ne s'effectue pas en présence de diaphorase seule; elle est inhibée par du cyanure 0,01 M. L'effet du cyanure est augmenté par incubation et par une augmentation du *p*H du milieu. III. **Inhibition par le cyanure de la réduction de cytochrome *c*:** POTTER V. R. (*Ibid.*, p. 13-20). — Étude spectrophotométrique de l'inhibition par le cyanure de la réduction enzymatique du cytochrome *c*. L'enzyme n'est pas touché par le cyanure, mais seulement le cytochrome *c*. Le spectre d'absorption du ferricytochrome est déplacé de 5 m μ vers le rouge par incubation avec du cyanure.

L'inhibition de la diaminoacidoxydase par l'acide benzoïque: KLEIN J. R. et KAMIN H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 507-512). — La vitesse d'oxydation de 1 mg de *dl*(-)-alanine est diminuée de 60 0/0 par l'acide benzoïque 10^{-4} *M*; cet effet serait dû à la formation d'un complexe acide benzoïque oxydase.

L'effet du 2.3.5-triiodobenzoate et du monoiodoacétate sur l'oxydation de certaines substances par le cerveau du Rat: BERNHEIM F. et BERNHEIM M. L. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 501-505). — Le monoiodoacétate inhibe à une concentration de $2,7 \times 10^{-4}$ *M* immédiatement et complètement l'oxydation du glucose; l'oxydation de pyruvate et de lactate n'est inhibée qu'après une incubation de 90 minutes. Le triiodobenzoate ($1,0 \times 10^{-3}$ *M*) inhibe l'oxydation des trois substances.

L'effet de l'acétate de plomb sur l'absorption d'oxygène de coupes de foie de Rat: BAERNSTEIN H. D. et GRAND J.A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 285-291). — L'absorption d'oxygène est légèrement augmentée par l'agitation des coupes de foie dans une suspension de phosphate de Pb à *p*H 7,4, mais il est douteux que cet effet soit dû à l'action d'ions sur les enzymes de tissu. En présence d'un complexe de citrate de Pb soluble, à *p*H 7,30, l'absorption d'oxygène est légèrement diminuée.

Sur la destruction enzymatique des polyamines. VI. Sur la réaction diamine-diamine-oxydase: ZELLER E. A., STERN R. et WENK M. (*Helv. chim. Acta*, 1940, **23**, 3-17). — Dans la réaction diamine-diamine-oxydase, il se forme vraisemblablement un amino-aldéhyde. La *l*-éphédrine a une action inhibitrice sur l'action de la diamine-oxydase et cette action est plus ou moins grande avec des substrats ayant des affinités différentes.

Le curare n'agit sur la diamine-oxydase qu'à des doses supérieures aux doses pharmacologiquement actives. Le mécanisme de l'action inhibitrice des cyanures sur la diamine-oxydase est différent des deux modes d'action connus jusqu'ici des cyanures sur les enzymes. La diamine-oxydase peut être scindée en un apoferment et un coferment. Ce dernier semble renfermer un groupement flavine. La question de l'oxydation enzymatique des produits de la réaction diamine-diamine oxydase est discutée. Le foie de Rat désamine oxydativement la β-alanine.

(Allemand.)

RÉSULTATS ANALYTIQUES

ÉLÉMENTS.

La démonstration d'une affection pulmonaire au moyen d'une analyse des gaz du sang: DIJKSTRA C. (*Proc. Amsterdam*, 1942, **45**, 506-513). — Discussion sur l'examen de la fonction pulmonaire au moyen d'une analyse des gaz du sang. On détermine la teneur en O_2 du sang artériel à l'aide de l'hémoxymètre de Brinkman; on détermine parallèlement la teneur en O_2 du sang pendant la respiration dans l'air et pendant la respiration dans un mélange gazeux contenant 17 0/0 O_2.

Le dosage de chlorures dans une seule fibre musculaire isolée: DEAN (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 113-121). — En moyenne, la concentration en chlorures est de 15.10^{-4} mol. par cm^3, mais il semble que la plupart du chlorure est sur la surface de la fibre. La membrane de la fibre musculaire serait imperméable aux chlorures.

Augmentation de l'excrétion d'ammoniaque urinaire par le Chien après injection intraveineuse des formes naturelles et non-naturelles de certains acides aminés: BLISS S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 217-225). — Après injection d'alanine et de leucine, il y a une augmentation de l'excrétion de NH, dans l'urine; les deux énantiomorphes agissent dans ce sens, mais la forme non naturelle (*d*) provoque une excrétion plus forte.

Le calcium dans le tractus alimentaire du Rat: ADOLPH W. H. et LIANG C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 517-523). — Description d'une technique microanalytique pour la détermination de l'absorption du Ca chez le Rat. Après injection intraveineuse de borogluconate de Ca à des Rats soumis à un régime pauvre en Ca, il n'y a pas d'augmentation de Ca dans l'intestin. On en conclut que le tractus intestinal n'excrète pas de Ca en quantité suffisante pour influencer son métabolisme.

L'effet de l'alcalose sur le rapport entre le calcium et les protéides du sérum *in vivo*: YANNET H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 409-415). — L'alcalose, chez le Chat, est accompagnée d'une hypocalcémie, due, probablement, à une réduction marquée de la concentration en ions Ca^{++}; il y a aussi une hyperphosphatémie. Le rapport Ca/protéides est réglé par une simple équation de loi de masse suivant la constante d'ionisation de protéidates de Ca.

Chlore sanguin et teneur en phosphore suivant des injections d'adrénaline; MAC VICAR R. et HELLER V. G. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 643-646). — Chez le Rat, le Lapin et le Poussin, des injections d'adrénaline réduisent le P inorganique du plasma et, un peu moins, celui des cellules. D'après des calculs statistiques, cette réduction n'est que probable chez le Rat et le Poussin, mais très nette pour le Lapin. Dans le Poussin, la fraction phospholipidique est sensiblement réduite. Il n'y a pas de changements appréciables dans les chlorures du sang entier, du plasme ou des cellules.

Influence de différentes conditions de nutrition sur le taux atteint au cours de l'augmentation normale du calcium dans le corps en croissance; LANFORD C. S., CAMPBELL H. L. et SHERMAN H. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 627-634). — Chez le Rat, l'augmentation de la teneur en Ca du régime de 0.48 à 0.64 0/0 conduit à une augmentation du pourcentage de Ca de l'organisme. Les Rats soumis au régime contenant le plus grand taux de Ca avaient, à l'âge de 2 mois, un pourcentage de Ca que des Rats recevant un régime avec 0.35 0/0 de Ca atteignent seulement après 50 jours. Les auteurs étudient le rapport entre la teneur en Ca et le poids à différents âges.

L'effet de l'alcalose sur la composition chimique du cerveau, des muscles squelettiques, du foie et du cœur; YANNET H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 265-274). — On a soumis des Chats à un traitement provoquant une réduction de chlorure et une augmentation de bicarbonate, sans changer le taux de Na dans le sang. Le résultat en est une alcalose que l'on a laissé persister pendant 24 heures. Il n'y avait aucun changement significatif dans la composition chimique du cerveau ou du muscle de squelette. Le muscle cardiaque avait une augmentation de la teneur en K et P, mais pas de changement dans l'eau totale ou dans sa distribution. Il y avait des augmentations sensibles de l'eau, K et du P dans le foie; l'augmentation de Na était moins forte. Ces changements représenteraient une expansion de la phase intracellulaire.

Études du métabolisme minéral à l'aide des isotopes artificiels radioactifs. V. L'absorption, l'excrétion et la distribution de sodium marqué dans des Rats soumis à un régime normal et à des régimes pauvres en sodium; GREENBERG D. M., CAMPBELL W. W. et MURAYAMA M. (*J. biol. chem.*, 1940, **136**, 35-46). — Na radioactif, administré à des Rats à jeun, sous forme de ClNa, est absorbé par le tract gastro-intestinal plus rapidement que le potassium; l'absorption a lieu probablement par un processus de diffusion. L'excrétion du Na marqué par les reins suit une courbe exponentielle. Des animaux soumis à un régime faible en Na en retiennent une plus grande proportion que les animaux recevant des quantités suffisantes de Na. Na absorbé est distribué très rapidement à travers les humeurs et tissus du corps; après 10 minutes déjà, le maximum de l'accumulation spécifique est atteint; après cela, le taux reste constant pendant plusieurs heures. Na marqué peut être dans toutes les régions du corps où le Na est normalement présent (exception pour les muscles des animaux soumis au régime pauvre en Na, qui montrent une augmentation constante de la teneur en sodium spécifique, vers la fin de la période expérimentale).

Transfert de sodium radioactif à travers le placenta du Chat: POHL H. A. et FLEXNER L. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 163-173). — L'équilibre de Na^{24} entre le plasma maternel et le fœtus de Chat est atteint après 12 à 18 heures seulement. Ceci est en contraste avec le liquide extracellulaire maternel qui est en équilibre avec le fœtus déjà 4 minutes après injection intraveineuse de Na^{24}. On a mesuré des changements de vitesse de transfert placentaire par unité de poids de placenta, à l'aide de Na^{24}, à partir du 15e à 20e jour de la gestation jusqu'au terme. La vitesse de transfert de Na^{24} par unité augmente de 60 fois au cours de cette période. La forme de la courbe de croissance relative du fœtus de Chat est analogue à celle de la courbe décrivant le changement de vitesse de transfert de Na^{24} par unité de poids du fœtus. Le fœtus reçoit à travers le placenta une moyenne de 25 fois

plus de Na qui se trouve incorporé dans le tissu en croissance. Les différences de vitesse de transfert par unité de placenta de Chat et de Cobaye, à des périodes comparables de la gestation, peuvent être mises en corrélation avec des différences histologiques connues.

Études spectrochimiques du potassium dans l'os et dans la substance dentaire; STEADMAN L. T., HODGE H. W. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 71-76). — L'émail contient 0,3 0/0 de K; la dentine moins, l'os encore moins. La présence de phosphates de calcium en grande quantité gêne le dosage spectrochimique du potassium.

Les sources du bicarbonate du suc pancréatique; BALL E. G., TUCKER H. F., SOLOMON A. K. et VENNESLAND B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 119-129). — L'injection intraveineuse de bicarbonate préparé à partir de carbone radioactif est rapidement suivie de son apparition dans le suc pancréatique, à une concentration 4 à 5 fois plus grande que dans le sérum. Comme la teneur totale en CO_2 du suc est également à peu près 5 fois plus grande que celle du sérum, il faut en conclure que le bicarbonate du plasma est la source principale du bicarbonate du suc. La formation du suc pancréatique, riche en bicarbonate et pauvre en chlorure peut être expliquée par une diffusibilité limitée des ions chlore à travers les cellules pancréatiques.

L'effet de la grossesse sur le métabolisme du phosphore du squelette de Rats soumis à des régimes normaux et rachitogéniques; MANLY M. L. et LEVY S. R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 35-41). — Détermination de la distribution du P radioactif des tissus calcifiés de 40 Rates auxquelles on avait administré une seule dose de PO_4Na_2H et qui étaient soumises, pendant leur grossesse à des régimes normaux ou rachitogéniques. Il n'y a pas d'effet notable de la grossesse, soit seule, soit en combinaison avec une carence alimentaire, sur la distribution du P marqué dans le squelette de la mère. Le régime de Steenbock et Black (*J. biol. Chem.*, 1925, **64**, 263) provoque une augmentation de la fraction $_{II}P^{32}$ du phosphore total des tissus en calcification active. Il n'y a pas de changement dans le phosphore marqué des molaires ou des diaphyses, bien qu'elles contiennent des quantités appréciables de l'isotope radioactif.

État du calcium et du magnésium dans le sérum sanguin; CHANUTIN A., LUDEWIG S. et MASKET A. V. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XIX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Étude du métabolisme du fer à l'aide des isotopes radioactifs artificiels; AUSTONI M. E. et GREENBERG D. M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, IV-V). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Étude de la perméabilité des érythrocytes humains au potassium, au sodium et aux phosphates au moyen des isotopes radioactifs; EISENMAN A. J., OTT K., SMITH P. K. et WINKLER A. W. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXVIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Échange du phosphate radioactif dans l'émail dentaire; VON HEVESY G. et ARMSTRONG W. D. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XLIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

L'excrétion des sulfates chez l'Homme normal; POWER M. H., GOUDSMIT jr A. et KEITH N. M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXVII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Relation entre les teneurs des différentes fractions du magnésium du sérum et la thyroïde; SOFFER L. J., GROSSMAN E. et SOBOTKA H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XCIII). — Communication faite au 34e Congrès de Chimie biologique (mars 1940).

Le transfert de potassium à travers la membrane du globule sanguin humain; DANOWSKI T. S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 693-705). — On a étudié les effets de température, glycolyse et de NaF sur la distribution du K entre globules et sérum, *in vitro*. A 7°, le K sort des globules, à une vitesse constante au cours de 48 heures. Il n'y a pas de transfert d'eau. A 37°, au contraire, K entre dans les globules au cours des premières 5 heures. Il change ensuite de direction et se déverse dans le sérum; à ce moment le volume des cellules augmente. Le changement de direction de la migration du K coïncide avec la fin de la glycolyse. En prolongeant la glycolyse par addition de glucose, on retarde ce moment. Après addition de FNa à 37°, il y a un transfert rapide de K des globules vers le sérum, sans changement du volume globulaire.

Échange de phosphore dans le phytate, les lipides et les nucléo-protéides des érythrocytes d'Oie; RAPOPORT S., LEVA E. et GUEST G. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 633-639). — On a trouvé, avec du phosphore radioactif, un lent échange de phosphore, sous conditions aérobies, dans le phytate, les lipides et les nucléoprotéides des érythrocytes d'Oie, *in vitro*. L'échange de P est inhibé réversiblement par des conditions anaérobies établies par le cyanure, le CO et l'azote.

Métabolisme du phosphore dans le diabète phlorhizinique, étudié avec du phosphore radioactif comme indicateur; WEISSBERGER L. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 543-550). — On décrit une nouvelle méthode d'injection de phlorhizine, dissoute dans le propylène glycol. On compare le métabolisme du P dans certains tissus de Rats normaux et phlorhizinés, 6 et 17 heures après l'injection de phosphore radioactif. Il n'y a aucune différence à constater dans la vitesse d'incorporation du P marqué, dans le rein, l'intestin, le sang et le foie ou dans les phospholipides de ces organes. Il n'y avait pas non plus de différence dans l'excrétion urinaire du P radioactif, bien que les Rats phlorhizinés avaient une forte diurèse et glycosurie. On conclut que la phlorhizine n'inhibe pas les processus de phosphorylation chez l'animal intact.

Perméabilité des érythrocytes humains pour le sodium et le potassium; KURNICK N. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 581-595). — Le rétablissement de l'équilibre osmotique après ajustage de sang entier à un pCO_2 loin en dessous de la normale est atteint non seulement par un échange d'anions et d'eau entre cellules et plasma, mais aussi par un échange de Na. La membrane intacte des érythrocytes est imperméable à K, mais non à Na. La migration de bases n'est pas seulement un transfert mécanique à travers des « pores » dans la membrane cellulaire. La membrane devient perméable pour le K après lésion.

Distribution de l'eau du corps et d'électrolytes dans le muscle de squelette du Chien avec hydronéphrose expérimentale suivant des injections de sels de potassium; EICHELBERGER L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 467-481). — Dans le muscle de Chiens avec un seul rein hydronéphrotique, le volume des phases était normal. Chez des Chiens avec deux reins hydronéphrotiques le muscle consistait en une phase extracellulaire de 21 0/0 et de l'eau intracellulaire de 70,9 0/0. Ceci montre une augmentation de la phase extracellulaire avec une diminution du pourcentage d'eau intracellulaire dans le muscle. En même temps, la concentration de K dans le muscle est faible. Suivant l'augmentation de l'eau totale du corps et du K du corps, l'eau supplémentaire est distribuée dans le muscle de la même façon que chez des Chiens normaux. Il n'y a pas d'indication sur une influence quelconque du K sur la distribution de liquide dans le muscle chez des animaux avec hydronephrose expérimentale. Parallèlement avec l'augmentation de l'eau cellulaire dans le muscle de Chiens avec deux reins hydronéphrotiques, il y a une augmentation de K dans les cellules du muscle.

Métabolisme du soufre. XXVII. Distribution du soufre dans les ultrafiltrats du plasma sanguin; BROWN B. H. et LEWIS H. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 705-726). — Dosage de la cystine et des différentes formes de soufre dans les ultrafiltrats du plasma de Lapins auxquels on a administré par voie buccale ou par injection sous-cutanée de la *l*-cystine et de la *dl*-méthionine. La méthionine paraît être métabolisée plus lentement que la cystine, en jugeant d'après l'augmentation du sulfate des ultrafiltrats après administration des deux aminoacides. L'administration de *dl*-méthionine augmente le taux de la cystine ce qui indique de nouveau que la cystine peut être synthétisée à partir de la méthionine dans l'organisme.

Sur la distribution de l'eau du corps dans le muscle du squelette et dans le foie de Chiens normaux après injections de sels de potassium: EICHELBERGER L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 583-595). — Les expériences n'ont pas fourni d'indication sur l'influence du K sur la distribution de l'eau dans le muscle de l'organisme normal; il n'y a pas de rétention de K dans le muscle. Dans le foie, la phase intracellulaire et extracellulaire est considérablement augmentée par les injections et il y a augmentation de la teneur des cellules en K.

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

Influence d'une température ambiante élevée sur le sucre sanguin, le glycogène hépatique et l'absorption des Rats après administration de glucose et d'amidon; RAFFERTY M. A. et MAC LACHLAN P. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 167-170). — Après administration de glucose ou d'amidon, le taux du sucre sanguin de Rats soumis à une température élevée (36°) était plus fort que celui des témoins; le taux du glycogène hépatique et la quantité de glucide absorbé par l'intestin étaient abaissés.

La participation du gaz carbonique au cycle des glucides; SOLOMON A. K., VENNESLAND B., KLEMPERER F. W., BUCHANAN J. M. et HASTINGS A. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 171-182). — Après injection de bicarbonate radio-actif et d'acide lactique à des Rats à jeun, le glycogène hépatique contient 0,3 à 1.1 0/0 du C^{14} injecté. Un atome

de carbone sur huit de ce glycogène est dérivé du carbone du bicarbonate. Le CO_2 réagirait avec l'acide pyruvique pour former de l'acide oxalacétique; la synthèse du glycogène passerait ensuite par l'intermédiaire de l'acide phosphopyruvique. 60 0/0 du carbone C^{14} ont été retrouvés; le reste est probablement retenu dans l'organisme en combinaison organique.

L'excrétion d'acides cétoniques; WAELSCH H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 313-314). — L'excrétion d'acides cétoniques dans l'urine de Rats sur un régime mixte est de 1 à 4 mg (exprimé en acide pyruvique); avec un régime exempt de protéides, cette excrétion tombe immédiatement à 0.5-0,8 mg par jour. L'addition de glycine, d'alanine, acide *l*-glutamique, *l*-leucine n'y change rien. La *d.l*-phénylalanine, *l*-tyrosine et *dl*-méthionine augmentent cette excrétion à 5 mg. Dans ce dernier cas on a isolé la dinitrophénylhydrazone de l'acide α-céto-γ-méthiolbutyrique.

L'influence de la carence en thiamine sur l'excrétion de l'acide citrique; SMITH A. H. et MEYER C. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 227-231). — Une carence en vitamine B_1 dans le régime résulte en une diminution de l'excrétion de l'acide citrique dans l'urine de Rats. L'expérience montre cependant que cette diminution est plutôt due à la diminution de la quantité de nourriture absorbée, qu'à l'absence de thiamine.

L'effet de la carence en thiamine, chez le Rat, sur l'excrétion dans l'urine de l'acide pyruvique et de substances se combinant au bisulfite; SHILS M. E., DAY H. G. et MC COLLUM E. V. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 145-161). — Description de méthodes pour le dosage, dans l'urine de Rats, de substances se combinant au bisulfite. Dans l'urine de Rats soumis à un régime pauvre en thiamine, il y a une augmentation rapide de substances se combinant avec le bisulfite; cette augmentation est proportionnelle au degré de carence et se manifeste avant les autres symptômes associés avec la carence en vitamine B_1. L'administration de thiamine ramène à la normale, au cours de 24 heures, le taux des substances se combinant avec le bisulfite. La plus grande partie de ces substances consiste en acide pyruvique. La quantité de nourriture ingérée a une grande influence sur l'excrétion des substances en question. La substitution isocalorique de graisse au saccharose, dans le régime de Rats carencés en thiamine, provoque une amélioration de croissance et un retour partiel à la normale de l'excrétion des substances se combinant avec le bisulfite. Dans quelques animaux carencés, le taux de ces substances dans l'urine reste anormalement élevé jusqu'à ce que l'on ait donné de la thiamine.

Métabolisme d'acide lactique contenant du carbone radioactif dans son groupe carboxyle; CONANT J. B., CRAMER R. D., HASTINGS B. A., KLEMPERER F. W., SOLOMON A. K. et VENNESLAND B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**; 557-566). — On a administré à des Rats du lactate contenant un carboxyle avec carbone radioactif et mesuré le CO_2 expiré et le glycogène hépatique. Le CO_2 expiré pendant 2,5 heures après l'administration du lactate représente 20 0/0 de la radioactivité ingérée. La quantité de glycogène formée dans le foie paraît correspondre à 32 0/0 du lactate, mais sa radioactivité ne correspond qu'à 1,6 0/0 du lactate administré. Le glycogène hépatique doit donc avoir d'autres sources de carbone. D'après des expériences préliminaires, il y a formation de glycogène radioactif après administration de bicarbonate radioactif.

L'activité anticétogène relative du glucose, du glycocolle et de l'alanine; WICK A. N., MACKAY E. M., CARNE H. O. et MAYFIELD H. M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 237-242). — D'après des mesures du taux des corps cétoniques dans le sang et de la quantité de ces corps excrétée dans l'urine, le glucose et des quantités équivalentes de glycocolle, *dl*-alanine et *l*(+) — alanine exercent la même action anticétogène, administrés à des Rats à jeun.

Le dépôt de glycogène avec de l'eau dans le foie de Chats; FENN W. O. et HAEGE L. F. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 87-101). — Dosage des protéides (P), du glycogène (G), des lipides totaux (L), de l'eau (W), Cl et K dans 20 foies de Chats. On analyse les résultats d'après la méthode de la corrélation multiple en admettant l'équation suivante: $W = k_1G + k_2L + k_3P$. La teneur en eau du foie correspond bien aux valeurs calculées si 1 g de glycogène est déposé avec 1,63 + 0,303 g d'eau, 1 g de protéide avec 3,35 + 0,107 g d'eau et les lipides sans eau. L'analyse des données de KAPLAN et CHAIKOFF (*J. biol. Chem.*, 1935, **108**, 201; 1936, **116**, 663) donne un résultat analogue, indiquant le dépôt d'un g de glycogène avec 1,46 + 0,209 g d'eau, d'un g de protéide avec 3,58 + 0,107 g d'eau et d'un g de lipide avec 0,125 g d'eau. Sur les 1,63 cm³ d'eau accompagnant le glycogène, 0,45 + 0,22 cm³ sont accompagnés de Cl et sont probablement extracellulaires. Le reste est accompagné d'une certaine quantité de K, car la concentration en K de l'eau cellulaire n'est pas diminuée par l'augmentation du glycogène. Comme résultat de cette distribution de l'eau entre les cellules et les espaces intercellulaires, le dépôt de glycogène est accompagné d'une petite diminution de Cl et d'une augmentation correspondante de la teneur du foie entier en K. Le poids du foie entier augmente avec la teneur en glycogène comme si l'on avait ajouté de l'eau et du glycogène sans remplacer les autres constituants déjà présents.

Comparaison du métabolisme du glucose et du fructose dans le Rat; BLATHERWICK N. R., BRADSHAW P. J., EWING M. E. et SAWYER S. D. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 615-618). — L'administration de fructose à des Rats, par sonde stomacale, provoque une augmentation de 50 0/0 de la teneur en acide lactique du foie et des muscles par rapport au résultat obtenu avec du glucose. Cette production intermédiaire d'acide lactique à partir du fructose semble confirmer la théorie selon laquelle l'augmentation du quotient respiratoire observée après ingestion de fructose est due, en plus grande partie, à l'acide lactique.

L'effet du chlorure de sodium sur la tolérance du Rat diabétique au glucose; ORTEN J. M. et DEVLIN H. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 461-467). — On étudie l'effet de ClNa sur la tolérance au glucose chez les Rats normaux et sur les Rats diabétiques partiellement pancréatectomisés. Les deux types de Rats diabétiques avaient une tolérance normale quand le glucose était administré avec du ClNa. On discute de l'importance possible du ClNa dans l'augmentation de la glycogénèse ou dans la prévention d'une hyperglycémie due à un rapport Na/K diminué ou dans une augmentation de l'excrétion rénale de glucose.

Resynthèse du glycogène musculaire après l'exercice; FLOCK E. V. et BOLLMANN J. L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 469-478). — Dans des muscles en contraction répétée trois fois par seconde, la dégradation de glycogène est très rapide la première minute, moins la seconde et très lente après. On n'a pas pu modifier la dégradation de glycogène et l'accumulation d'acide lactique dans le muscle au cours de la première minute par l'administration de quantités subléthales de cyanure, azide ou iodoacétate, ou en privant le muscle de la circulation du sang avant la stimulation. Au cours du repos, après 1 à 3 minutes, la resynthèse du glycogène est lente; même après 20 minutes, il y a peu de glycogène formé; à ce moment l'excès d'acide lactique a disparu du muscle. La vitesse de resynthèse est peu influencée par l'administration de lactate ou d'éninéphrine ou par une hypoglycémie due à l'insuline. Elle est légèrement augmentée par l'administration de glucose. La différence entre les vitesses d'hydrolyse et la resynthèse du glycogène limite l'efficacité du glycogène comme source d'énergie pour la contraction musculaire continue.

L'accumulation des composants principaux du foie en soulignant le rapport entre le glycogène et l'eau dans le foie et l'hydratation du glycogène; MC BRIDE J. J., GUEST M. M. et SCOTT E. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 943-952). — On reprend les calculs d'après les expériences de MAC KAY et BERGMAN (*J. biol. Chem.*, 1932, **96**, 373; 1934, **105**, 59), et trouve qu'ils indiquent que durant la glycogénèse il y a une augmentation des substances solides autres que le glycogène, dans le foie, atteignant 32 0/0. Le rapport apparent entre le glycogène et l'eau varie avec l'augmentation de la teneur de ces substances solides autres que le glycogène. Dans des Rats à jeun, nourris précédemment avec des protéides, il ne semble pas y avoir d'accumulation d'eau avec des concentrations faibles de glycogène. Quand il n'y a pas de changement des substances solides autres que le glycogène, dans le foie chaque g de glycogène déposé est accompagné de 2,7 g d'eau. Dans des Rats soumis à un régime normal, il y a déposition de graisse au cours de la glycogénèse. Le rapport glycogène: eau de 1 : 2,7 correspond à 24 molécules d'eau (ou six unités tétrahydrols) par unité de glucose dans le glycogène.

Le métabolisme du l-xylose; LARSON H. W., BLATHERWICK N. R., BRADSHAW P. J., EWING M. E. et SAWYER S. D. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 1-7). — L'administration de *l*-xylose à des Rats augmente sensiblement les substances réductrices, non fermentescibles de foie, rein et sang mais n'augmente pas la teneur des tissus en glycogène. Il y a des diminutions d'acide lactique dans le foie et le sang, de glycogène hépatique et des substances réductrices fermentescibles du foie. Le *l*-xylose est très faiblement absorbé par le tractus gastro-intestinal; son coefficient d'absorption, 0,007, est le plus bas trouvé jusqu'ici pour des glucides.

Métabolisme intermédiaire dans le diabète sucré; sur la synthèse de glucides à partir de graisse dans le foie et à partir d'acétoacétate dans le rein; STADIE W. C., ZAPP J. A. Jr et LUKENS F. D. W. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 63-74). — Les auteurs ne confirment pas l'observation de Weil-Malherbe (*Biochem. J.*, 1938, **32**, 2276) que des coupes de reins transforment *in vitro* l'acide acétoacétique en glucides. Des mesures directes de la formation de glucides fermentescibles par des coupes de foie de Chats diabétiques montrent que ces coupes gardent leur capacité de former des glucides nouveaux à partir de lactate. Toute l'augmentation peut être expliquée

par une formation de glucides à partir d'acides aminés glycogéniques, de glycérol formé à partir des graisses et à partir d'acide lactique.

Resynthèse du glycogène musculaire après exercice; FLOCK E. V. et BOLLMAN J. L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXXII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Absorption intestinale de solutions de glucose chez le Rat; FENTON P. F. et PIERCE H. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXXI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Tolérance du galactose administré par voie intra-veineuse; KŒHLER A. E. et HILL E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Action de certaines substances inorganiques sur la tolérance au glucose du Rat diabétique; ORTEN J. M. et DEVLIN H. B. (*J. Biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Perturbation du métabolisme des glucides chez des Rats maintenus plus d'un an à un régime sans graisse; WESSON L. G. (*J. biol. chem.*, 1940, **133**, CVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Au sujet de la quantité d'acide lactique contenue dans le sang du Cheval en rapport avec son état d'entraînement; DE GROOT Th. et VAN DER PLANK G. M. (*Arch. Néerl. Physiol.*, 1941, **25**, 421-424). — La lactacidémie dosée selon Friedman passe de 10 à 14 mg 0/0 au repos à 20 mg 0/0 chez des purs-sang entraînés et à 30 à 70 mg 0/0 chez des chevaux indigènes non entraînés, après une même performance.

LIPIDES-STÉROLS.

Le dépôt de lipides dans les diverses parties du système nerveux central du Rat en croissance; FRIES B. A., ENTENMAN C., CHANGUS G. W. et CHAIKOFF I. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 303-310). — Les auteurs étudient le dépôt de cholestérol, de phospholipides et d'acides gras dans les diverses parties du système nerveux central du Rat (corde spinale, moelle, cervelet et cerveau antérieur), de la naissance jusqu'à un poids de 300 g. Dans toutes ces parties le maximum de dépôt de lipides a lieu avant que le Rat ait atteint le poids de 50 g. Il y a des différences en composition des lipides de toutes les parties étudiées. La corde spinale contient la plus grande quantité de cholestérol, de phospholipides et d'acides gras; vient ensuite la moelle; la composition des lipides du cervelet et du cerveau antérieur est presque identique. La composition relative en lipides de chaque partie du système nerveux central, reste relativement constante de la naissance jusqu'à maturité.

Lipides et polysaccharides dans des protéides de sérum séparés par électrophorèse; BLIX G., TISELIUS A. et SVENSSON H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 485-494). — Les protéides, albumines, α, β et γ globulines de sérum séparés par électrophorèse contiennent tous du cholestérol et des phospholipides. Les α et β globulines sont beaucoup plus riches en ces substances que les autres. Dans la couche de β-globuline, une partie des lipides paraît exister sous une forme plus grossièrement dispersée que dans les autres protéides du sérum. Tous les protéides contiennent également des glucides; là aussi les α et β globulines ont le pourcentage le plus élevé.

Métabolisme intermédiaire dans le diabète sucré; sur la non-formation d'acide acétique et sur le rapport entre augmentation de corps cétoniques et diminution d'acides gras dans le foie d'animaux diabétiques; STADIE W. C., ZAPP J. A. Jr et LUKENS D. W. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 75-87). — Des coupes de foie de Chats dépancréaté forment, *in vitro*, des corps cétoniques en grande quantité par oxydation partielle d'acides gras, mais pas d'acide acétique ou d'autres acides volatils. Ceci confirme l'hypothèse d'une oxydation « multiple alternée » et réfute l'hypothèse d'une oxydation successive. Dans les coupes de foie de Chats dépancréaté et de Rats et de Chats phlorhizinisés, le rapport entre l'augmentation de corps cétoniques et la diminution d'acides gras est de 3,3 + 0,7. Les auteurs en concluent que 4 molécules de corps cétoniques se forment à partir d'une molécule d'acide gras, et ne pensent pas qu'il y ait une autre réaction parallèle avec celle-ci.

Les lipides de la glande surrénale de Lapins normaux et à jeun; MAC LACHLAN P. L., HODGE H. C. et WHITEHEAD R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 185-191). — Analyses de lipides totaux, phospholipides, graisse neutre, cholestérol libre et estérifié des surrénales de Lapins anormaux et après 3, 7, 14 et plus de jours à jeun. La teneur en phospholipides reste constante.

La question de l'absorption portale des acides gras; WINTER I. C. et CRANDALL L. A. jr. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 97-104). — Après angiostomie de Chiens normaux, non anesthésiés, on prend simultanément des échantillons de sang des veines portale et hépatique et de l'artère fémorale, avant et pendant l'absorption de graisse. On analyse le plasma et le sang entier en ce qui concerne les acides gras. Pendant l'absorption de graisse il n'y a pas de différence significative entre la teneur en acides gras entrant dans le foie ou en sortant. Si 10 0/0 au moins de la graisse ingérée étaient absorbés par la veine portale, on aurait pu constater des différences.

L'influence des surrénales sur le transport de graisse dans le foie; BARNES R. H., MILLER E. S. et BURR G. O. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 247-253). — Essais sur des Rats; la différence dans la composition de la graisse hépatique des deux sexes ne concerne que la fraction soluble dans l'acétone. On confirme l'observation que le transport de graisse est empêché dans des rats adrénalectomisés et maintenus en vie avec du sel; cet empêchement ne concerne que la fraction soluble dans l'acétone. La vitesse d'entrée d'acides gras dans la graisse neutre du foie redevient normale dans des Rats adrénalectomisés par administration d'un extrait de la surrénale. L'adrénalectomie ne diminue pas la vitesse de phosphorylation des acides gras en phospholipides hépatiques.

Les surrénales et l'absorption de graisse; BARNES R. H., MILLER E. S. et BURR G. O. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 241-246). — La surrénale n'est pas indispensable pour maintenir la vitesse normale d'absorption de graisse ni pour l'incorporation à vitesse normale des acides gras absorbés dans les phospholipides et la graisse neutre de la muqueuse intestinale.

L'absorption et le transport d'acides gras à travers la muqueuse intestinale; BARNES R. H., MILLER E. S. et BURR G. O. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 233-240). — L'étude est faite avec de l'huile de maïs, dont les acides gras à doubles liaisons conjuguées sont décelables par suite de leur forte absorption spectrale à 2325 Å. Il n'y a pas de parallélisme entre le transport des acides gras à travers la paroi et leur incorporation dans les phospholipides de la muqueuse.

Céphalines, phospholipides contenant de la choline et phospholipides totaux du plasma humain normal; ARTOM C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 65-70). — 16 dosages effectués sur les lipides du plasma d'hommes jeunes ont donné les valeurs moyennes suivantes : phospholipides totaux 152 + 16, phospholipides contenant de la choline 122 + 14, céphalines 30 + 9.5 mg pour 100 cm³ de plasma. Dix dosages effectués sur du plasma humain après ingestion de lait ou de crème ont donné des valeurs augmentées, spécialement pour les céphalines. Il n'y a pas d'augmentation isolée de phospholipides contenant de la choline.

Rapports biologiques entre choline, éthanolamine et composés apparentés; STETTEN D. Jr (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 143-152). — En administrant à des Rats de l'éthanolamine, de la choline, du glycocolle, de la bétaïne et NH_3, tous marqués avec l'isotope N^{15}, l'auteur étudie l'origine et le sort de l'éthanolamine et de la choline des phosphatides. Ces substances sont rapidement remplacées dans les phosphatides du corps par l'éthanolamine et la choline alimentaire. En ce qui concerne la choline, le foie est l'organe le plus actif dans ce processus d'échange, le cerveau le moins actif. L'éthanolamine est le précurseur biologique de la choline. L'éthanolamine elle-même peut être formée à partir du glycocolle. La voie principale du métabolisme de la bétaïne est la déméthylation en glycocolle. Son activité lipotropique est donc due à sa capacité d'agir de donateur de groupes méthyles.

Métabolisme de la choline. VI. La dégénérescence hémorragique et l'approvisionnement en méthyles labiles; GRIFFITH W. H. et MULFORD D. J. (*J. amer. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 929-932). — La dégénérescence hémorragique observée chez des Rats est le résultat d'une carence alimentaire en choline et de l'approvisionnement en groupes méthyles labiles. La bétaïne, comme la méthionine, contribue au ravitaillement de l'organisme en groupes méthyles et peut se substituer à la choline. Un seul groupe méthyle de la bétaïne est utilisable. La créatine ne fournit pas de méthyles, mais exerce une action d'épargne sur le nombre disponible de groupes méthyles. La cystéine, l'homocystine et le glutathion, mais non la taurine augmentent la sévérité de l'hémorrhagie.

Le rôle de la sécrétion externe du pancréas dans le métabolisme des lipides. L'influence d'ingestion quotidienne de suc pancréatique sur le taux des lipides du sang de Chiens complètement dépancréatisés et de Chiens avec ligature du canal, maintenus en vie avec l'insuline; ENTENMAN C., CHAIKOFF I. L. et MONTGOMERY M. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 699-706). — Il a été montré précédemment que le pancréas cru peut augmenter la teneur du sang en cholestérol, phosphatides et acides gras

totaux (*J. biol. Chem.*, 1935-1936, **122**, 155); on montre maintenant que l'administration de suc pancréatique frais a le même effet.

Le rôle de la sécrétion externe du pancréas dans le métabolisme des lipides. La prévention de foies gras dans des Chiens dépancréatisés et ayant une ligature du canal, par l'administration quotidienne de jus pancréatique frais; MONTGOMERY M. L., ENTENMAN C., CHAIKOFF I. L. et NELSON C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 693-698). — La production de foies gras, provoquée par excision du pancréas ou par ligature du canal pancréatique peut être complètement empêchée par administration du suc pancréatique frais. Ceci établit une nouvelle fonction essentielle de la sécrétion externe du pancréas: le maintien d'un taux normal des lipides dans le foie. Le mécanisme de cette action est encore inconnu. L'absorption du facteur en question a probablement lieu dans l'intestin grêle.

L'effet de la surrénalectomie sur le dépôt dans le foie d'acides gras spectroscopiquement actifs; BARNES R. H., MILLER E. S. et BURR G. O. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, V-VI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Les phospholipides dans le plasma du Lapin après un repas riche en graisses; ARTOM C. et FREEMAN J. A. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, IV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Les lipides administrés par voie intraveineuse ne produisent pas d'acide cholique chez le Chien; DOSTER-VIRTUE M. E. et VIRTUE R. W. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXVII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Teneur en cholestérol du plasma et des érythrocytes rapportée à l'activité thyroïdienne; HUGHES H. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Le phosphore et le métabolisme des graisses et du glucose; REISER R. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Métabolisme des lipides dans le cerveau pendant la myélinisation; WAELSCH H. et SPERRY W. M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, CV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Métabolisme des acides gras du foie des Chats diabétiques; STADIE W. C., ZAPP J. A. Jr et LUKENS F. D. W. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XCVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Métabolisme des lipides dans le cerveau et les autres tissus du Rat adulte; SPERRY W. M. et WAELSCH H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XCIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Cétonurie due à des doses trop fortes d'insuline; SOMOGYL M. (*J. biol. chem.*, 1940, **133**, XCII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Lipides de la Souris à jeun. I. Le rapport entre les lipides du corps et les lipides du foie; HODGE H. C., MAC LACHLAN P. L., BLOOR W. R., STONEBURG C. A., OLESON M. C. et WHITEHEAD R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 897-915). — La Souris mâle albinos montre une forte mortalité, à jeun: 70 0/0 en 4 jours. La perte de poids (30 0/0) est faible par rapport à cette forte mortalité. Les lipides du corps utilisables sont mobilisés et disparaissent en deux jours; chaque jour la moitié environ de la quantité présente au début est perdue. Il y a un rapport linéaire entre le logarithme de la quantité totale de lipides du corps et leur indice d'iode. Il n'y a pas d'indication d'une utilisation sélective des acides gras plus insaturés. La Souris à jeun perd par jour 1 g de constituants non-lipidiques; en plus, elle perd les deux premiers jours 2 g de graisse. Le foie perd la moitié de son poids en 2 jours; après cela il n'y a plus de porte. Le corps, au contraire perd seulement 20 0/0 de son poids en deux jours et ensuite encore 10 0/0. Les lipides totaux du foie augmentent au double ou triple au cours du premier jour du jeûne et diminuent jusqu'à la normale au cours du 2e jour et à la moitié au cours du 3e et 4e jour. Les phospholipides hépatiques diminuent de moitié; la graisse neutre augmente de 300 0/0 le premier jour et diminue ensuite pour atteindre la moitié de sa valeur initiale, le 4e jour. Le corps perd 8 mg de cholestérol au cours du jeûne; 1 mg en apparaît dans le foie sous forme d'ester, le reste est brûlé et excrété. Le foie métabolise 92 0/0 des 800 mg de graisse de dépôt le premier jour, et autant le 2e. La distribution des lipides hépatiques est la même dans la Souris à jeun et dans l'animal normal.

L'effet de la testostérone sur les lipides du sérum de sujets normaux; LOONEY J. M. et ROMANOFF E. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 479-481). — L'injection de 350 mg de propionate de testostérone au cours de 7 jours ne produit aucun changement notable dans le taux des lipides du sérum de 14 sujets normaux.

Métabolisme des phospholipides dans des muscles dénervés; ARTOM C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 953-961). — On a injecté du phosphate radioactif à des Rats et des Chats avec des nerfs fémoraux et sciatiques d'une jambe coupée. Dans les muscles dénervés, la teneur en lipides totaux, en phospholipides nouvellement formés et, à un degré moindre, de phospholipides totaux, sont augmentés. L'augmentation est aussi apparente quand on dose la radioactivité de phospholipides purifiés; elle est même encore plus grande si on calcule les valeurs par g de protéines du muscle sec. La quantité relative de phosphore radioactif indique que les phospholipides synthétisés par le foie à partir du phosphate du plasma sont transportés par le plasma dans les muscles; des quantités plus grandes sont probablement déposées dans les muscles dénervés. Des résultats analogues ont été obtenus après introduction d'une émulsion de phospholipides hématiques marqués avec du phosphore radioactif.

L'utilisation des corps cétoniques IV. Le rapport entre la concentration et la vitesse d'utilisation de l'acide β-hydroxybutyrique par le Rat; NELSON N., GRAYMAN, I. et MIRSKY I. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 361-364). — La concentration dans le sang et les tissus détermine la vitesse d'utilisation des corps acétoniques. Au-dessus d'une concentration de 10 millimols par litre, la vitesse d'utilisation est augmentée légèrement seulement par une augmentation supplémentaire.

Études sur la cétonurie XIX. Nouvelles études sur la cétonurie endogène du Rat; DEUEL D. J. jr et HALLMAN L. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 545-554). — Après avoir été soumis à un régime riche en graisse pendant une certaine période, des Rats manifestent une cétonurie croissante au cours d'un jeûne ultérieur. Son taux est plus grand chez les femelles. La diminution de la graisse hépatique est également plus rapide chez la femelle, indiquant un métabolisme plus rapide. En remettant les Rats à un régime normal, la cétonurie disparaît complètement après 2 semaines.

La teneur en choline de Rats élevés sur des régimes exempts de choline; JACOBI H. P., BAUMANN C. A. et MEEK W. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **138**, 571-582). — La teneur de ces Rats en choline augmente avec leur poids, ce qui indique une synthèse de choline. Un animal synthétise 76 mg de choline au cours de 8 semaines. La synthèse est un peu réduite par un régime riche en graisses, mais d'autres variations de régime n'ont pas d'influence sur la teneur des tissus en choline. Le travail contient des détails sur le dosage de la choline par la méthode au reineckate et la méthode biologique de la contraction du muscle de Grenouille. Les deux méthodes concordent suffisamment.

Métabolisme des stérols chez les jeunes Rats blancs. IV. L'effet de régimes riches et pauvres en graisse sur le métabolisme du cholestérol de quatre générations de Rats blancs; TREADWELL C. R. et ECKSTEIN H. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 35-42). — La différence entre stérols fécaux et stérols alimentaires des quatre générations était plus grande sur un régime adéquat contenant 28 0/0 de graisse, que sur un régime n'en contenant que 6 0/0. Le taux du cholestérol libre et du cholestérol total du sang et du sérum n'était pas modifié par la teneur en graisse du régime. La teneur en graisse neutre, en phospholipide et en cholestérol du foie ne subit pas non plus de changement appréciable par l'augmentation du taux de la graisse du régime.

L'action lipotropique de certains acides aminés contenant du soufre et des substances apparentées; SINGAL S. A. et ECKSTEIN H. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 27-34). — Les corps suivants, additionnés à un régime pauvre en protéides et riche en graisses, administrés à la Souris blanche, ont une activité lipotropique: cystine, bétaine, sulfoxyde de méthionine, acide dithioglycolique. La cystéine perd son effet sur la « graisse » du foie après alcoylation avec les radicaux méthyle, éthyle, propyle ou isopropyle. Ces composés se comportent plutôt comme la méthionine. Le disulfoxyde de la cystine se comporte comme la cystine, en ce qui concerne l'effet lipotropique, tandis que l'acide cystéique n'a aucune influence; les composés suivants sont également inactifs: pentacystine, hexocystine, acide djenkolique, *dl*-valine, *dl*-leucine et *dl*-isoleucine.

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Études sur le métabolisme des acides aminés. VI. Le métabolisme de la dl-valine et de la dl-isovaline dans le Rat normal; BUTTS J. S. et SINNHUBER R. O. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 963-969). — La *dl*-valine, administrée à des Rats augmente légèrement le taux du glycogène hépatique. La *dl*-isovaline n'a aucune propriété glyco-

génique. Quand on administre de la *dl*-valine à des Rats souffrant de cétose, l'excrétion des corps cétoniques est sensiblement diminuée. Ceci s'applique à la cétonurie provenant de dépôts endogènes et à celle résultant de l'administration de butyrate de Na qui augmente l'acidose existante.

Nouvelle analyse du rôle de l'acide ascorbique dans le métabolisme de la phénylalanine et de la tyrosine; SEALOCK R. R., PERKINSON J. D. Jr et BASINSKI D. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 153-160). — L'administration à des Cobayes, carencés en vitamine C, d'un surplus de *l*-phénylalanine, provoque l'excrétion de métabolites de la tyrosine, ainsi que d'acide homogentisique et d'un acide cétonique; les dérivés de la tyrosine excrétés représentent la plus grande partie de la phénylalanine supplémentaire. Parmi ces composés, le plus important est l'acide *p*-hydroxyphénylpyruvique. L'administration d'acide ascorbique coupe immédiatement l'excrétion de toutes ces substances. Des résultats analogues sont obtenus par l'administration d'acide phénylpyruvique, tandis que l'ingestion de dérivés *p*-hydroxy résulte en une excrétion qui ne dépend que très légèrement de l'administration de vitamine C.

Histidine urinaire; dosage de l'histidine dans l'urine. Histidine dans les urines normales et dans les urines de Femmes enceintes; LANGLEY W. D. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 255-265). — Dosage de l'histidine par la méthode de bromuration de Knoop; l'urée diminue l'intensité de la coloration. Le rapport créatinine-histidine a été déterminé pour les urines en question. Pendant la grossesse ce rapport varie de 0,9 à 6,4 avec une moyenne de 2,71; dans l'urine normale ce rapport varie de 2,5 à 17,7 avec une moyenne de 8,9. La détermination de ce rapport ne peut pas, de ce fait, constituer un test sûr de la grossesse, puisque 16 0/0 des cas n'ont pu être classés. L'auteur recommande cependant ce dosage comme aide précieuse pour une diagnose rapide de la grossesse.

Études sur le métabolisme des acides aminés. VII. Le métabolisme de la l(+)-arginine et de la dl-lysine dans le Rat normal; BUTTS J. S. et SINNHUBER R. O. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 597-602). — La *l*(+)-arginine augmente légèrement le glycogène hépatique dans le Rat à jeun. Elle diminue la cétonurie provoquée dans le Rat à jeun par ingestion de butyrate de Na. Le métabolisme de la *dl*-lysine n'a rien à voir avec la formation de glycogène ou des corps cétoniques.

Glycocyamine et méthionine, précurseurs de la créatine des tissus animaux; BORSOOK H. et DUBNOFF J. W. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Cystinurie du Chien; BRAND E. et CAHILL G. F. (*J. Biol. Chem.*, 1940, **133**, XVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Cystinurie; action de l'absorption de méthionine et d'autres acides aminés sur l'excrétion de la cystine; HESS W. C. et SULLIVAN M. X. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XLIII). Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Teneur en purine des muscles cardiaques et volontaires; MANGUN G. H. et MYERS V. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Nouvelles observations sur les relations biologiques entre la créatine et la créatinine en rapport avec le métabolisme de l'eau, du chlorure de sodium et des phosphates; BEARD H. H., ESPENAN J. K., KOVEN L. et PIZZOLATO P. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, X). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Comparaison de l'effet d'injections parenterales et de l'ingestion de sarcosine ou de glycocolle avec ou sans urée, sur l'excrétion de créatine-créatinine par le Rat et l'Homme; BEARD H. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, VII-VIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

L'excrétion de la créatine et de la créatinine par l'enfant à différentes périodes de la croissance; BEACH E. F., TEAGUE D. M. et MACY I. G. (*J. biol. Chem.*, 1940, **33**, VII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Métabolisme de la créatine-créatinine et les hormones. III. Effet de l'injection parentérale de créatine et de créatinine associées aux hormones sexuelles sur l'excrétion de créatine-créatinine de Rats normaux; BEARD H. H. et JACOB E. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, X). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Métabolisme de la créatine-créatinine et les hormones. IV. Effet d'injections parentérales d'hormones sexuelles avec ou sans créatinine sur l'excrétion de créatine-créatinine de Rats castrés depuis 90 jours; BEARD H. H. et JACOB E. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Métabolisme créatine-créatinine et les hormones. V. Action des injections parentérales d'adrénaline et de cortine à des Rats normaux ou surrénalectomisés sur la créatine du muscle et l'élimination créatine-créatinine; KOVEN A. L., PIZZOLATO P. et BEARD H. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Effet de divers extraits endocriniens sur les acides aminés du sang de Chien; FARR L. E. et ALPERT L. K. (*J. biol. Chem.* 1940, **133**, XXX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Métabolisme de la *d-l*-méthionine-isulfoxyde chez le Chien; VIRTUE R. W. et DOSTER-VIRTUE M. E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, CII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Métabolisme du glutathion étudié avec N_{15}; WAELSH H. et RITTENBERG D. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, CIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

PIGMENTS.

La synthèse d'un dinucléotide de flavine-adénine à partir de la riboflavine par les globules du sang humain in vitro et in vivo; KLEIN J. R. et KOHN H. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 177-189). — Les globules du sang humain synthétisent un dinucléotide de flavine-adénine *in vitro* et *in vivo*; après ingestion de 200 mg de riboflavine par voie buccale, 25 0/0 en sont récupérés dans l'urine sous forme de riboflavine et 0,14 0/0 dans les globules sous forme de dinucléotide. L'augmentation de la concentration des globules sanguins en dinucléotide est d'environ 30 0/0. La concentration de dinucléotide dans l'urine et dans la salive, après ingestion de riboflavine, est inférieure à 0,005 γ par 0,5 cm³.

Étude du métabolisme de l'hématine chez le Chien; MORRISSON D. B., WILLIAM Jr E. F. et ANDERSON W. A. D. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

RATIONS-VITAMINES.

Le potassium dans la nutrition animale; ORENT-KEILES E. et MC COLLUM E. V. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 337-352). — Préparation d'un régime d'aliments purifiés ne contenant que 0,01 0/0 de K. Des rats nourris avec ce régime présentent certains signes caractéristiques: fourrure rugueuse et peu fournie, nervosité et géophagie. Le régime permet une croissance ralentie; la durée de vie ne paraît pas diminuée; l'ingestion de nourriture est légèrement abaissée; le rythme œstral est déréglé, l'ovulation irrégulière et ralentie; la maturité sexuelle retardée; dans quelques cas, l'œstrus cesse tout à fait. Les spermatozoaires sont moins nombreux, mal formés. La copulation est souvent sans succès. Ceci est surtout dû à l'inanition, plutôt qu'à la carence en K. Les auteurs ont fait une étude détaillée de l'excrétion de N, Ca, P Mg, Na, K et Cl dans l'urine et les fèces. L'équilibre est conservé malgré l'absorption réduite de K. La teneur en K des muscles est diminuée, la teneur en Na augmentée; K est diminué aussi dans le cœur et les reins.

Anémie par suite de manque de lysine dans la caséine désaminée; HOGAN A. G., POWELL E. L. et GUERRANT R. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 41-49). — Des Rats soumis à un régime contenant de la caséine désaminée sont atteints d'une anémie que l'on peut guérir par addition de 2 0/0 au moins de lysine; il est probable que la caséine desaminée contient un agent toxique que la lysine rend inoffensif. Il est possible aussi que la lysine, par son action sur les organes de formation du sang mette l'organisme en état de lutter contre l'anémie. La caséine désaminée contient les autres acides aminés en quantité suffisante. Avec un régime contenant de la caséine désaminée comme seule source de protéide, les besoins en lysine sont doublés ou même quadruplés. Les auteurs soulignent l'importance de la lysine pour l'érythropoïèse.

Étude sur la spécificité biologique de l'inositol; WOOLLEY D. W. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 461-466). — L'auteur étudie la possibilité de remplacer le méso-inositol dans la nutrition de la Souris et de la Levure par d'autres substances. Le *d*-inositol, l'inositol, le pinitol, le québrachitol et le quercitol sont inactifs pour les deux espèces. L'hexaacétate de l'inositol, la phytine et la céphaline du Soja étaient actifs pour la Souris, mais pas pour la Levure. L'acide quinique et l'inosose ne furent pas essayés sur la Souris, mais étaient actifs sur la Levure.

Le mytilitol avait une certaine activité pour les deux espèces; les mono- et tétraphosphates de l'inositol avaient 5 et 2 % de l'activité de l'inositol pour la Levure.

Une nouvelle substance alimentaire essentielle pour la Souris; WOOLLEY D. W. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 113-118). — De jeunes Souris, soumises à un régime contenant du saccharose, de la caséine purifiée, des sels, de l'huile de foie de Morue, de l'huile de maïs, de l'extrait de levure, les vitamines B_1 et B_6, de la riboflavine, des acides nicotinique et pantothénique, de la choline et de la β-alanine, cessent de croître et perdent leurs poils qui couvrent le tronc. La fourrure normale peut être rétablie par administration de certaines fractions d'extraits de foie. La substance active est relativement peu soluble dans l'alcool et ne dialyse pas.

Méthionine dans l'alimentation du Poussin; KLOSE A. A. et ALMQUIST H. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 467-469). — La méthionine est essentielle pour la croissance du Poussin; ni la cystine, ni l'homocystine seules, ni la créatine ne peuvent remplacer la méthionine; l'homocystine ensemble avec la choline remplace efficacement la méthionine.

Choline dans la nutrition du Poussin; HEGSTED D. M., MILLS R. C., ELVEHJEM C. A. et HART E. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 459-466). — La choline est essentielle pour la croissance du Poussin et pour empêcher la perosis. Les Poussins carencés en choline n'avaient pas de foie gras à l'âge de 4 semaines et la teneur en phosphatase des os était normale dans les Poussins malades de perosis.

La choline est-elle le facteur dans le pancréas qui empêche le foie gras chez les Chiens dépancréatés recevant de l'insuline? ENTENMAN C. et CHAIKOFF I. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 477-485). — Comparaison de l'effet lipotropique de la choline et du pancréas. 35 mg de choline par kg sont suffisants pour empêcher la formation de foie gras. Une préparation correspondant à 5,5 g de pancréas frais a complètement empêché la formation de foies gras pendant 5 mois. La teneur de cette fraction en choline ne peut pas expliquer son effet lipotropique. Il est probable que cette fraction rend la choline utilisable dans le tractus gastro-intestinal; le facteur du pancréas est thermolabile.

Le rôle de l'arginine et du glycocolle dans la nutrition du Poussin; HEGSTED D. M., BRIGGS G. M., ELVEHJEM C. A. et HART E. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 191-200). — Les muscles de Poussins élevés avec un régime simplifié contenant 18 0/0 de caséine et 10 0/0 de levure comme sources de protéides contenaient environ 3 mg par g de créatine (créatinine totale). L'administration d'un supplément d'arginine et de glycocolle augmente le taux à 4,2 mg/g. Aucun des suppléments, ajouté seul, n'a eu autant d'effet. Une souche qui se couvre rapidement de plumes (white Leghorn) montre un effet de croissance marqué avec le régime contenant les suppléments, tandis qu'une autre souche n'a montré aucune réaction. Les auteurs concluent que la formation des plumes est un facteur important pour le besoin du Poussin en arginine et glycocolle. La formation de plumes normales du Poussin « white Leghorn » ne s'effectue qu'après addition de glycocolle et d'arginine. Ces deux corps empêchent également une paralysie typique qui se développe chez les Poussins soumis à ce régime.

Étude des facteurs additionnels nécessaires au Poulet; HEGSTED D. M., OLBSON J. J., ELVEHJEM C. A. et JART E. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XLI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Anémie par la déficience en lysine de la caséine désaminée; HOGAN A. G., POWELL E. L. et GUERRANT R. E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Valeur nutritive de l'hydrolysat de zéine; BORCHERS R. et BERG C. P. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Action de doses variables de protéide dans le régime des Rats; MC COY R. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Valeur nutritive de la farine de graine de Coton; OLCOTT H. S. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Action de la méthionine sur la croissance normale et tumorale; MORRIS H. P. et VŒGTLIN C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXIX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Influence de quelques acides aminés sur la production de foie graisseux chez la Souris; SINGAL S. A. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XC). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Évidence de la nature complexe du facteur, précipité par l'alcool, nécessaire au Poulet; SCHUMACHER A. E., HEUSER G. F. et NORRIS L. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXXVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

La biotine comme facteur de croissance pour la souche C 2035 S du Streptocoque hémolytique, groupe A; HOTTLE G. A., LAMPEN J. O. et PAPPENHEIMER A. M. Jr (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 457-458). — La croissance optimale est atteinte avec 0,08 γ de biotine cristallisée par l de milieu de culture.

Le constituant glucidique du « facteur de Riz »; STOKSTAD E. L. R., ALMQUIST H. J., MECCHI E., MANNING P. D. V. et ROGERS E. R. (*J. biol. Chem.*, 1940, **137**, 373-375). — L'effet de croissance du « facteur de Riz » des Poussins (*J. biol. Chem.*, 1940, **134**, 213, 465), peut être reproduit par un mélange de glycocolle et de chondroitine. Dans cette dernière substance, l'acide glycuronique est le facteur actif; il peut être remplacé par la gomme arabique, l'alginate de Na, l'acide gluconique, la lactone galactonique, l'arabinose et le xylose.

La teneur en riboflavine du sang et de l'urine; STRONG F. M., FEENEY R. E., MOORE B. et PARSONS H. T. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 363-372). — La méthode microbiologique décrite antérieurement (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1939, **11**, 346) est applicable au dosage de la riboflavine dans le sang et dans l'urine. La teneur du sang humain en riboflavine est en moyenne de 0,5 γ par g. Le sang de Rat et de Veau en contient autant, celui de Chien et de Cochon le double. L'excrétion quotidienne urinaire de l'homme sur un régime mixte est de 500 à 800 γ. Ce chiffre descend rapidement à 50-150 γ sur un régime ne contenant que 1 à 2 mg de riboflavine par jour. Des doses supplémentaires de 2 à 5 mg de riboflavine données par voie buccale sont, en plus grande partie, excrétées.

Xanthoptérine, le facteur antianémique du Poisson; SIMMONS R. W. et NORRIS E. R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 679-680). — La xanthoptérine de l'urine et une préparation synthétique guérissent l'anémie du Poisson (Saumon Chinook) provoquée par un régime riche en protéides et contenant de la Levure comme seule source du complexe des vitamines B. Le photo-isomère de la xanthoptérine est toxique.

Rapport entre un facteur de croissance pour Lactobacillus caséi ε et la nutrition du Poussin; HUTCHINGS B. L., BOHONOS N., HEGSTED D. M., ELVEHJEM C. A. et PETERSON W. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 681-682). — Purification d'une substance acide, éluée de la norite, nécessaire pour la croissance de *Lactobacillus caséi*. Obtenu à l'état 200 fois plus pur que dans le foie, il augmente la croissance de Poussins soumis à un régime contenant 47 parties de dextrine, 18 p. de caséine purifiée, 5 p. de sels, 5 p. d'huile de Soja, 15 p. de cartilage et 10 p. de mélasse. On ajoute les vitamines connues aux doses suivantes (par kg d'aliment): B_1 3 mg, riboflavine 3 mg, pyridoxine 4 mg, acide panthothénique 15 mg acide nicotinique 100 mg, choline 1,5 mg et inositol 1,0 g. Une préparation de vitamine A et D est administrée par gouttes. Le poids moyen des Poussins soumis à ce régime atteint 106 g après 4 semaines; le lot recevant en outre 0,1 à 1,0 mg du nouveau facteur a un poids moyen de 192 g. Des préparations très purifiées s'inactivent facilement et perdent en même temps leur activité pour *Lactobacillus* et pour le Poussin.

Croissance et substitution de cellules dans l'étude des vitamines. XVIII. Études comparatives du squelette et des dents chez le Rat rachitique; EULER H. et KOLLATH W. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 258-270). — L'étude des dents et des mâchoires chez le Rat rachitique indique la présence de modifications non révélées jusqu'ici par l'examen histologique des cartilages et des os ainsi que par l'étude radiologique exclusive des dents.

Le rapport du complexe vitaminique B et d'extraits de foie et de pancréas avec la synthèse des graisses; LONGENECKER H. E., GAVIN G. et MC HENRY E. W. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 611-620). — Il a été rapporté récemment (*J. biol. Chem.*, 1940, **134**, 683), que l'administration d'une fraction de foie de Bœuf à des Rats soumis à un régime dépourvu de graisses, provoque la formation de foies très gras, que l'on peut empêcher par administration de « lipocaïc », mais pas de choline. Il y a aussi une augmentation de la teneur en lipides des squelettes. Les acides gras synthétisés après administration de thiamine, riboflavine, pyridoxine et choline, se composent en plus grande partie d'acides en C_{16} (54 0/0) et C_{18}. Un supplément de la fraction de foie mentionnée ci-dessus provoque une plus grande augmentation des acides en C_{18} par rapport aux acides en C_{16} et augmente aussi la quantité des acides insaturés. Les foies gras en question contiennent de grandes quantités de graisse soluble dans l'acétone; son taux reste normal après administration de « lipo-

calc ». La fraction de foie utilisée cause une augmentation de la teneur du foie en cholestérol; le rapport cholestérol libre : ester (2 : 1) n'est cependant pas changé.

Les facteurs de croissance pour le Poussin, présents dans le cartilage; Hegsted D. M., Hier S. W., Elvehjem C. A. et Hart E. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 863-869). — Le glycocolle et la chondroïtine (ou certains pentoses) administrés ensemble avec de l'arginine, stimulent la vitesse de croissance de Poussins soumis à un régime simplifié. Ni le glycocolle, ni la chondroïtine n'ont d'effet, administrés séparément. L'arginine seule n'a qu'un effet léger. La combinaison d'arginine avec le glycocolle et la chondroïtine donne une croissance légèrement inférieure à celle obtenue avec le cartilage comme supplément. Avec un taux de caséine de 30 0/0, la chondroïtine seule donne un effet de croissance très net. L'addition d'un supplément de glycocolle améliore légèrement la croissance. Avec un régime contenant 10 0/0 de Levure, des suppléments de glycocolle et d'arginine donnent une bonne croissance qui n'est pas améliorée par l'addition de chondroïtine. Le cartilage et de fortes doses de chondroïtine ont une forte activité contre les lésions du gésier.

Une inhibition de croissance spécifique annulée par l'acide pantothénique; Snell E. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 975-976). — On prépare la *N*-(α.γ-*dihydroxy*-β.β-*diméthylbutyryl*)-*taurine* par fusion de l'α-hydroxy β.β-diméthyl-γ-butyrolactone avec le sel de Na de la taurine. Cette substance inhibe à des concentrations de 300 à 1.000 γ par 10 cm³ la croissance de *Lactobacillus arabinosus*. L'inhibition est annulée par des concentrations de 0,4 γ d'acide pantothénique par 10 cm³.

Un constituant du blanc d'œuf cru capable d'inactiver la biotine *in vitro*; Eakin R. E., Snell E. E. et Williams R. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 801-802). — L'albumine d'œuf ajoutée à une solution de biotine la rend inactive. On a purifié le facteur toxique par des précipitations fractionnées au sulfate d'ammonium, puis par dialyse; 125 parties de cette préparation inactivent une partie de biotine. Le complexe protéide toxique-biotine est stable au cours de dialyses effectuées à des *p*H variant de 2 à 10,5. Après stérilisation, le complexe est détruit.

Précipitation quantitative de la gonadotropine de l'urine normale; Levin L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Relation entre les effets thyréotrope et stimulant des cellules interstitielles du lobe antérieur de l'hypophyse; Vensen H. et Tolksdorf S. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XLIX). — Communication au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Influence de la déficience parathyroïdienne sur le pouvoir reproducteur du Rat blanc; Bodansky M. et Duff V.B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Action de l'hormone thyréotrope sur la composition et le métabolisme de la thyroïde; Logan M. A., Vanderlaan J.E. et Vanderlaan W. P. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Hormone thyroïdienne dans les tissus; Mc Clendon J. F., Forster W. J. et Kirkland W. G. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Quelques propriétés de l'« angiotonine »; Helmer O. M. et Page I. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XLII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Hormones du tractus digestif; Ivy A. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XLIX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Action des préparations de lobe antérieur d'hypophyse sur le diabète pancréatique expérimental; Gaebler O. H. et Galbrath W. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXXV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Effet de la cortine, de la supracortine (extrait aqueux de cortex surrénal de Mouton) et de l'hydrolysat de surrénale avec ou sans la *d*-acides aminés oxydase de rein de Porc, sur la morphologie, la croissance et la régression du sarcome de Walker du Rat; Beard H. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, VIII-IX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Quelques propriétés d'oxydo-réduction de l'hormone gonadotropique du chorion; Bowman D. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 293-302). — Les phénomènes d'oxydo-réduction de préparations purifiées par adsorption sur l'acide benzoïque et reprécipitation par l'acétone sont attribués à l'hormone elle-même. E_0 du système (à *p*H 5,9 et 38°) est + 0,354 volt; la courbe du potentiel indique l'échange d'un électron. La préparation subit une oxydation spontanée, lente que l'on peut inhiber par addition de réducteurs; l'oxydation n'est pas sérieusement accélérée par des oxydants forts, sauf en présence de phosphates et à une température élevée. L'activité biologique, une fois diminuée par oxydation peut être rétablie par des réducteurs forts.

Sur l'existence d'une hormone liposoluble du Thymus; Huff E. et Ripke O. (*Pfluger's Archiv.*, 1942, **245**, 802-818). — Préparation d'extrait de thymus selon Bomskov. L'expérimentation sur la teneur en glycogène du foie des Rats et sur la tolérance au glucose des Chiens ne permet pas de conclure à l'existence d'une hormone du thymus.

Sur la dégradation du galactogène pendant la grossesse; May F. et Weinbrenner H. (*Z. Biol.*, 1940, **100**, 118-152). — Le galactogène injecté par voie veineuse à la Lapine pleine est pour une part seulement localisé dans les organes, le reste est détruit dans le sang par un ferment galactogénolytique dont l'activité est maxima pendant la gestation.

L'acétylcholine des nerfs sensitifs; Brecht K. et Corsten Martin (*Pfluger's Archiv.*, 1941, **245**, 160-169). — L'utilisation d'une méthode nouvelle (préparation de poumon de Grenouille) permet le dosage de l'acétylcholine dans les nerfs sensitifs des Mammifères jusqu'à des quantités de 3 à 7.10⁻⁹ g par g de substance.

L'iode radioactif comme indicateur du métabolisme de l'iode. III. L'effet de l'hormone thyrotropique sur le métabolisme de la thyroxine et de la diiodotyrosine dans la glande thyroïdienne et le plasma; Morton M. E., Perlman I. et Chaikoff I. I. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 603-611). — Après administration d'iode radioactif, les auteurs mesurent le dépôt de thyroxine et de diiodotyrosine radioactifs dans la thyroïde et le plasma d'animaux normaux et de Cobayes traités par l'hormone thyrotropique. Après 2 et 26 heures, les glandes hyperactivées avaient lié plus d'iode radioactif que les glandes normales et le plasma des animaux traités par l'hormone contenait plus d'iode en liaison organique. La plus grande partie de l'iode actif de la thyroïde était sous forme de diiodotyrosine; dans les glandes activées la proportion de thyroxine était plus forte. Après 2 heures, la plus grande partie de l'iode actif du plasma était sous forme de diiodotyrosine, mais après 26 heures, la thyroxine était prépondérante. Après 26 heures, 80 0/0 de l'iode actif du plasme des animaux traités par l'hormone était sous forme de thyroxine, contre 50 0/0 pour les animaux normaux.

Insuline cristallisée avec une faible teneur en zinc; Sahyun M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 487-490). — Préparation d'insuline cristallisée, contenant 0,15 0/0 de zinc, 0,0001 0/0 de Co, 0,0004 0/0 de Ni, 0,001 0/0 de Cd; son activité est de 22 U. I. par mg.

Études de la chimie physique de l'insuline. II. Cristallisation d'insuline zinc radioactif contenant deux ou plus d'atomes de zinc; Cohn E. J., Ferry J. D. Livingood J. J. et Blanchard M. H. (*J. amer. chem. Soc.*, 1941, **3**, 17-22). — En cristallisant de l'insuline à partir de solutions contenant Zn radioactif, sous différentes conditions, on obtient des cristaux dont la teneur en Zn ne dépend pas de la concentration en Zn de la solution. La solubilité de l'insuline dans la solution de phosphate dans laquelle les cristaux se sont formés, passe par minimum, à *p*H 5,5, à des *p*H plus alcalins que 6,4. Les précipités consistent presque complètement en insuline cristallisée; ils contiennent plus de matière amorphe à *p*H plus acide. Séparé A *p*H 5,5, les cristaux contiennent environ 0 34 0/0 de Zn radioactif; ceux obtenus à des *p*H plus alcalins que 6 4 en contiennent plus. La solubilité de l'insuline-zinc dans l'eau à 5° est d'environ 0,01 g par litre. L'insuline équilibrée à plusieurs reprises dans de l'eau de conductibilité ne contenait jamais plus de deux atomes de Zn.

Métabolisme des hormones stéroïdes. I. Transformation de l'α-œstradiol en œstrone par le cobaye; Fish W. R. et Dorfman R. I. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 83-88). — Le rapport biologique entre l'α-œstradiol et l'œstrone a été établi par l'isolement de celle-ci à partir de l'urine de Cobaye après administration du dipropionate d'α-œstradiol. Cette transformation a lieu également chez des femelles normales et ovariectomisées et chez le mâle normal. Ni l'ovaire, ni l'utérus ne sont donc nécessaires pour cette transformation; il n'est pas exclu, cependant, que ces organes l'effectuent dans la femelle normale.

Études sur l'hormone galactogène de l'hypophyse. V. Réactions avec l'iode; Li C. H., Lyons W. R. et Evans H. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 43-55). — On étudie

la réaction de l'hormone galactogène avec l'iode, dans différents solvants et à divers *p*H. L'hormone iodée est complètement inactivée. L'iode agit seulement sur la tyrosine de la molécule. Ceci indique que le groupe tyrosyl est essentiel pour l'activité de l'hormone. Des mesures cinétiques indiquent que certains des groupes tyrosyl de l'hormone réagissent avec l'iode à la même vitesse que la tyrosine pure, tandis que d'autres réagissent plus lentement. A un *p*H inférieur à 3,8, il n'y a pas de réaction entre l'iode et l'hormone. Il n'y aurait pas de groupes -SH en solution aqueuse ou dans l'urée 6,66 molaire. Le point isoélectrique de l'hormone iodée est déplacé de *p*H 5,8 à 4,7.

Études sur l'hormone galactogène de l'hypophyse. VI. Poids moléculaire de l'hormone pure; Li C. H., Lyons W. R. et Evans H. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 43-53). — La pureté des préparations d'hormone galactogène a été confirmée par l'électrophorèse et des essais de solubilisation. La mesure de la pression osmotique donne comme poids moléculaire 26,500. L'hormone pure ne se dissocie pas en solution dans l'urée. Le dosage de la teneur de l'hormone en cystine, arginine, tyrosine, tryptophane et soufre donne un poids moléculaire de 25.000.

Activité thyroïdique d'albumine de sérum iodée. IV. L'effet d'une ioduration progressive; Muus J., Coons A. H. et Salter W. T. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 135-143). — L'activité thyroïdique apparaît avec 6 0/0 d'iode et augmente jusqu'à 10 0/0 d'iode. Les résultats montreraient que la diiodotyrosine doit être formée pour que l'activité physiologique apparaisse et qu'au moins un atome d'iode de plus doit être introduit dans la molécule de protéide pour produire un iodoprotéide actif. En introduisant encore plus d'iode dans la molécule, l'activité physiologique n'est plus augmentée.

Études sur l'hormone galactogène de l'hypophyse; IV. Teneur en tyrosine et tryptophane; Li C. H., Lyons W. R. et Evans H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **137**, 709-712). — La teneur en tryptophane de l'hormone lactogène de l'hypophyse de Mouton et de Bœuf est la même (1,19 et 1,31 0/0). La teneur en tyrosine de l'hormone de Bœuf est de 5,73 0/0, celle de l'hormone de Mouton est de 4,53 0/0. Ceci confirme les indications sur l'existence d'une spécificité d'espèce obtenues précédemment par des études de solubilité.

Dérivés azoïques de l'insuline; Reiner L. et Lang E. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 641-648). — On a préparé des dérivés azoïques de l'insuline contenant jusqu'à 15 groupements par molécule. Avec des radicaux contenant des groupes anioniques, la zone de précipitation isoélectrique était déplacée vers le côté acide du point isoélectrique de l'insuline et il n'y avait pas de perte appréciable d'activité. Des groupes de substitution cationiques provoquent un déplacement de la zone de précipitation isoélectrique, dans le sens inverse et une perte d'activité. On a préparé les dérivés suivants : acides *p*-azobenzènesulfonique, ω-*p*-diazophénylcaproïque, chlorure de *p*-diazobenzyltriméthylammonium et chlorure de ω-*p*-diazophényltriméthylammonium. La copulation s'effectue à un *p*H de 7 à 9.

La nature amphotère du principe du lobe postérieur de l'hypophyse, actif sur la pression; Cohn M., Irving G. W. jr et Du Vigneaud V. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 635-642). — Étude de la mobilité, en dépendance du *p*H, d'une préparation très pure de substance du lobe postérieur d'hypophyse de Bœuf active sur la pression. On a utilisé un appareil électrophorétique horizontal à trois cellules et l'appareil de Tiselius. L'étude démontre la nature amphotère de la substance et l'existence d'un point isoélectrique à *p*H 10,85 dans des tampons de force ionique 0,02. L'étude préliminaire du principe ocytocique purifié indique qu'il est également amphotère, avec point isoélectrique à *p*H 8,5.

Études sur la constitution chimique de la substance antigénique d'extraits alcooliques de tissus et concernant le diagnostic de la syphilis dans le sérum; Brown H. et Kolmer J. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 525-533). — Analyse du précipité qui se forme dans la réaction de floculation de Kahn, pour caractériser le principe antigénique des extraits alcooliques de cœur de Bœuf. Le précipité consiste en cholestérol, « réagine-protéide » et phosphatides mixtes. Ces derniers ont été séparés en un diaminophosphatide inactif, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool et deux autres fractions également actives et comparables à l'antigène original. Bien qu'ayant les solubilités caractéristiques de la céphaline et de la lécithine, respectivement, ces deux substances sont des mélanges; chacune contient environ 40 0/0 d'une substance non-azotée, phosphorée. La propriété antigénique serait due à cette substance, encore inconnue, adsorbée en quantité égale sur la céphaline et la lécithine.

Un facteur anticomplémentaire dans la Levure fraîche; Pillemer L., et Ecker E. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 139-142). — Isolement d'une fraction insoluble à partir de la Levure, responsable pour l'action anticomplémentaire de la Levure. L'inactivation du troisième composant du complément serait due à l'adsorption d'une fraction relativement thermo-stable du sang.

La nature chimique de la toxine scarlatineuse; Barron E. S. G., Dick G. F. et Lyman C. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 267-282). — La « toxine » scarlatineuse est très résistante à l'action de hautes températures (100° pendant 15 minutes), à de grandes variations de *p*H (de 1,08 à 11,01) à l'action de la pepsine et de la trypsine et à plusieurs oxydants et réducteurs. Son activité est détruite par le cétène et l'acide nitrique, substances qui réagissent avec des groupes NH_2. L'inactivation par l'iode et la porphyrindine est également due à la réaction avec un groupe NH_2. D'après les résultats de l'ultrafiltration, la « toxine » serait un protéide de P. M. compris entre 4.000 et 13.000. Le point isoélectrique de la toxine est à *p*H 5,55. La teneur de la toxine en glucides et en glucosamine étant faible, et le phosphore étant absent, il semble que la toxine n'est pas un hétéro-protéide.

Sur la valeur antigène des protéides formolés; Loiseleur J. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1942, **68**, 439-443). — Étude de l'action exercée par le formol sur la valeur antigène des protéides. Selon l'intensité du traitement formolé, un protéide peut présenter deux aspects différents caractérisés par une plus ou moins grande cyclisation des acides constituants et se traduisant par deux modes successifs de dénaturation par le formol : le premier, à peine marqué, tandis que le second entraîne une transformation de structure de la molécule. Ce mode de dénaturation, qui intéresse tous les constituants protéiques, est sans spécificité aucune pour les toxines.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Sur un phénomène de lyse lié à l'inanition carbonée; Monod J. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1942, **8**, 444-451). — L'inanition carbonée provoque chez *B. subtilis* une lyse rapide et intense. L'aspect du phénomène est fort différent suivant la nature du glucide utilisé comme source carbonée : lorsque la croissance a eu lieu aux dépens de saccharose, glucose, fructose, mannose ou mannitol, la lyse est vraiment brutale, tandis que, avec d'autres corps ternaires, tels que arabinose, dextrine, sorbitol, inositol, elle est beaucoup plus lente et progressive. Ces différences sont probablement dues à des variations de propriétés des enzymes d'autolyse, dues elles-mêmes à l'utilisation de certains supports.

Recherches sur la teneur en bore des graines; Bertrand G. (*Ann. Agron.*, 1942, **2**, 189-192). — La détermination quantitative du bore par une méthode microcolorimétrique a été effectuée sur près de cinquante espèces de graines appartenant aux familles des Graminées, Ombellifères, Papilionacées et Crucifères. Le bore existe dans toutes les graines examinées à raison de 7,1 à 20,6 mg par kg de matière sèche, c'est-à-dire à des doses ne différant pas les unes des autres de plus de 1 à 3. Chez les plantes qui produisent ces graines, les doses de bore s'élèvent dans un rapport de 1 à 40. L'étude de la répartition du bore entre les groupes végétaux montrent que les Graminées sont les plus pauvres, tandis que les Papilionacées et les Crucifères sont relativement riches. La concentration du bore dans les graines et dans les plantes qui les produisent est inégale; chez les espèces riches en bore, les graines renferment des proportions de métalloïde notablement plus petites que les plantes et inversement.

Observations sur la composition minérale du tubercule de Pomme de terre; Chaminade R. (*Ann. Agron.*, 1942, **1**, 45-58). — La teneur en O Ca, O Mg, P_2O_5, K_2O de tubercules de Pomme de terre cultivés en terrain homogène dans des conditions identiques est pratiquement constante pour une même variété; elle l'est un peu moins dans le cas de variétés différentes. La culture de tubercules de même variété sur des terrains ayant reçu des fumures différentes, provoque d'importantes fluctuations dans leur composition minérale. Ces variations portent sur la chaux, l'acide phosphorique ou la potasse, suivant les variétés. Pour des tubercules de variétés différentes, la modification des conditions de culture augmente largement les variations de composition minérale.

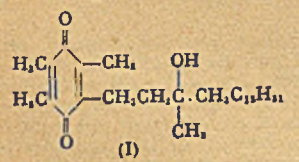
L'analyse du tubercule de Pomme de terre donne d'intéressantes indications sur la façon dont s'est alimentée la plante en substances minérales et permet de déceler les déficiences minérales du sol.

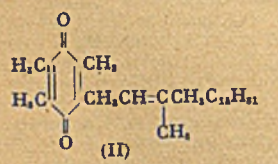
Une alimentation minérale défectueuse de la plante au cours de la végétation, peut créer chez elle un état de moindre résistance aux maladies, particulièrement aux maladies de dégénérescence.

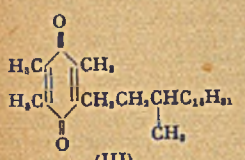
Les polysaccharides synthétisés par *Streptococcus salivarius* et *Streptococcus bovis*; Niven C. F. Jr. Smiley K. L. et Sherman J. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 105-109). — Plusieurs souches de *Streptococcus salivarius* synthétisent en grande quantité une lévane soluble à partir de saccharose et raffinose. Quelques-unes de ces souches synthétisent en outre un polysaccharide insoluble ayant les propriétés d'une dextrane. La production de ces polysaccharides peut être démontrée sur la surface de l'agar ou en milieu liquide.

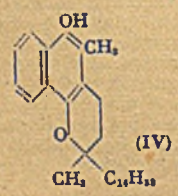
PHARMACODYNAMIE-TOXICOLOGIE

Activités de vitamine E de quelques composés apparentés à l'α-tocophérol; TISHLER M. et EVANS H. M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 241-245). — Ni l'α-tocophéryliquinone I, ni la 2.3.5-triméthyl-6-phytyl-1.4-benzoquinone II n'ont une activité de vitamine E à des doses de 100 mg, bien que ces deux substances se transforment facilement en tocophérol par des réducteurs acides. La 2.3.5-triméthyl-6-(β.γ-dihydrophytyl)-1.4-benzoquinone III n'a pas d'activité de vitamine E à une dose de 25 mg. Le naphtotocophérol IV, préparé à partir de la vitamine K a une légère activité de vitamine E.


(I)


(II)


(III)


(IV)

Synthèse de composés se rattachant à la vitamine antihémorragique K. IV. L'α-naphtol comme matériel de départ pour la préparation du chlorhydrate de méthyl-2-hydroxy-1-amino-4-naphtalène ou vitamine K_1; SAH P. P. T. (*Rec. Trav. Chim.*, Pays-Bas, 1941, **60**, 373-377). — La synthèse du chlorhydrate de méthyl-2-hydroxy-1-amino-4-naphtalène ou vitamine K_1, soluble dans l'eau, a été réalisée de la façon suivante : la condensation de l'α-naphtol avec l'α-anilide d'isatine donne le naphtalène-2-indole-2'-indigo qui par ébullition avec HONa à 10 0/0 se décompose en anthranilate de Na et en hydroxy-1-naphtaldéhyde-2. La réduction de cet aldéhyde par la méthode de Clemmensen donne le méthyl-2-naphtol-1. Ce naphtol traité par le nitrite d'isoamyle est transformé en sel de K du méthyl-2-nitroso-4-naphtol-1. En réduisant ce composé par Cl_2Sn et ClH concentré, on obtient le chlorhydrate du méthyl-2-hydroxy-1-amino-4-naphtalène F. 280°-282° (déc.) qui a une très forte activité antihémorragique.

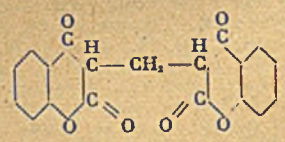
L'activité biologique de la vitamine K naturelle et de quelques substances analogues; DAM H., GLAVIND J. et KARRER P. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 224-233). — Les auteurs ont déterminé l'activité vitaminique K des substances suivantes : vitamine K_1, vitamines K_2, diacétate de phyllohydroquinone, méthyl-2-naphtoquinone-1.4, diacétate et disuccinate de méthyl-2 naphtohydroquinone-1.4, phytyl-2-naphtoquinone-1.4, acétate d'oxyméthyl-2-naphtoquinone-1.4, naphtoquinone-1.4, monoxime de la méthyl-2-naphtoquinone, chlorhydrate de méthyl-2-oxy-1-amino-4-naphtalène par la méthode de Dam et Glavind. L'activité de la vitamine K_1 est plus grande que celle de la vitamine K_2. La méthyl-1-naphtoquinone a une activité double de celle de la vitamine K_1; son diacétate a une activité qui est à peu près égale à celle de la vitamine K_1. Il peut servir de substance étalon pour l'activité vitaminique K car il est moins sensible à la lumière que la quinone correspondante. Les valeurs obtenues pour la phytyl-2-naphtoquinone-1.4, la naphtoquinone-1.4 et l'acétate de l'oxyméthyl-2-naphtoquinone-1.4 montrent que l'activité est beaucoup moins forte quand le groupement CH_3 manque. Les auteurs ont aussi déterminé l'activité d'un certain nombre de dérivés des naphtoquinones-1.4 et 1.2; toutes ces substances sont moins actives que la vitamine naturelle. Les nouveaux composés suivants ont été préparés : *acétate d'oxyméthyl-2-naphtoquinone-1.4* F. 110°; *monoxime de la méthyl-2-naphtoquinone* F. 165°. (Allemand.)

Réactions semblables à l'anaphylaxie par les oxy-2'-acylamino-8'-naphtalène-azobenzène-1'-disulfonates-2.5- de sodium (« Tachyphylaxie? »); FIERZ-DAVID H. E., JADASSOHN W. et PFANNER E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 1456-1464). — Si avec l'oléyl-N'-méthyltaurine, on a pu provoquer assez souvent des contractions semblables à des contractions anaphylactiques sur l'utérus de Cobaye in vitro (utérus d'animaux non préparés), on a toujours obtenu ces réactions avec les oxy-2'-acylamino-8'-naphtalène-azobenzène-1'-disulfonates-2.5 de Na qui contiennent un reste d'acide gras renfermant plus de 12 atomes de C. On a pu très souvent, mais pas toujours, en faisant agir d'abord un représentant de cette série de substances, produire une incapacité complète de réaction de l'utérus à l'action d'une autre substance de la même série. Les auteurs montrent l'analogie des réactions étudiées avec la « tachyphylaxie ». (Allemand.)

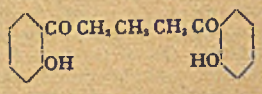
Activité vitaminique K et structure; FIESER L. F., TISHLER M. et SAMPSON W. L. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 659-692). — 79 substances ont été essayées pour leur activité antihémorragique chez le Poussin, d'après la méthode de 18 heures. L'activité antihémorragique se trouve seulement dans la série des 1.4-naphtoquinones, ou de substances pouvant être transformées en ces quinones. Un groupe méthyle en position 2 et une chaîne latérale plus longue en 3 sont nécessaires. Une double liaison en β, γ de la chaîne latérale en 3 contribue à l'activité de la substance, tandis qu'une double liaison plus éloignée est sans influence. Une chaîne ramifiée isoprénoïde favorise l'activité plus qu'une chaîne non ramifiée. Parmi ces corps, l'activité augmente avec la longueur de la chaîne et atteint son maximum avec 20 ou 30 atomes de carbone. Les alcoylène-naphtoquinones sans groupe méthyle en 2 ont encore 1/65e de l'activité des quinones méthylées. Une substitution en 2 d'un chaînon plus long ou une substitution par des alcoyles dans le noyau benzénique détruit toute activité. La forte activité de la 2-méthyl-1, 4-naphtoquinone disparaît aussi par remplacement du groupe méthyle par un groupe éthyle ou propyle ou par l'introduction d'un groupe méthyle à une des quatre positions du noyau benzénique. Des hydroxyles sur le noyau de la méthylnaphtoquinone ou dans la chaîne latérale de la dihydrovitamine K_1 diminuent l'activité. L'activité antihémorragique d'un nombre considérable de substances paraît être due, non à l'activité même de la substance administrée, mais à la transformation, dans l'organisme animal, en des substances du type de la vitamine K. C'est ainsi par exemple que la 2-méthyltétralone-1 (dose 0,6 γ) peut être déhydrogénée en 2-méthyl-1-naphtol (1 γ), celui-ci oxydé en 2-méthyl-1.4-naphtoquinone (0,3 γ) qui, à son tour serait transformé par condensation avec du phytol en vitamine K_1 (1 γ). La 2-méthyl-1-naphtylamine (5 γ) serait également oxydée en 2-méthylnaphtoquinone.

Études sur l'hémorragie due au Trèfle doux. I. Obtention de préparations concentrées hémorragiques; CAMPBELL H. A., ROBERTS W. L., SMITH W. K. et LINK K. P. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 47-55). — Description de l'extraction et du fractionnement de la substance hémorragique du Foin détérioré de Trèfle doux (*Melilotus alba*). 0,6 g du produit purifié, administré à des Lapins, réduisent la prothrombine du plasme à 10 0/0 de la normale, au cours de 40 à 48 heures. Ceci indique que la préparation est 200 fois plus active que la matière première. Le produit concentré est exempt de graisses, cires, certains pigments, sucres, glycosides, polysaccharides hydrosolubles, acides hydrosolubles, amines, alcaloïdes, protéides hydrosolubles et produits hydrosolubles provenant de la décomposition de la chlorophylle.

Études sur l'hémorragie due au Trèfle doux. V. Identification et synthèse de l'agent hémorragique; STAHMANN M. A., HUEBNER C. F. et LINK K. P. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 513-527). — L'agent hémorragique $C_{19}H_{12}O_5$, F. 288°-289°, qui se trouve dans le Foin mal préparé à partir des Trèfles *Melilotus alba* et *Melilotus officinalis* a été identifié par dégradation et synthèse avec le *dicoumarine*, 3.3'-*méthylène*-(4-*hydroxycoumarine*). L'hémorragie a été produite dans plusieurs espèces animales par ingestion du produit synthétique.



Études sur l'hémorragie due au Trèfle doux. VI. Synthèse de la δ-dicétone dérivée de l'agent hémorragique par dégradation alcaline; HUEBNER C. F. et LINK K. P. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 529-534). — La δ-dicétone, $C_{11}H_{12}O_4$, F. 101°-102° formée à partir de l'agent hémorragique (3.3'-méthylène-bis 4-hydroxy-coumarine) par action de soude caustique à 10 0/0 est le 1.3-*disalicyl-propane*. Sa synthèse a été accomplie à partir du glutarate de phényle par la transposition de Fries. Son éther diméthylique a été synthétisé par condensation de l'ester *o*-methoxy-benzoyl-acétique avec l'iodure de méthylène, puis hydrolyse et décarboxylation de l'ester dicarboxylique intermédiaire.



Inhibition de la conjugaison du sulfanilamide; MARTIN G. J., RENNEBAUM E. H. et THOMPSON M. R. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 871-875). — La conjugaison du sulfanilamide chez le Rat est inhibée par l'administration d'acide glycuronique. Ce fait s'expliquerait par une action de masse détournant le sulfanilamide de la conjugaison normale avec l'acide acétique et forçant la conjugaison sous forme de glycuronide.

L'oxydation de l'acide *p*-aminobenzoïque catalysée par la peroxydase et son inhibition par le sulfanilamide; LIPPMANN F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 977-978). — L'antagonisme entre l'acide *p*-aminobenzoïque et le sulfanilamide est démontré *in vitro*, en présence de peroxydase. Le sulfanilamide inhibe l'oxydation à 80 0/0, à des concentrations de 33×10^{-5} molaires.

Polyhydroxyanthraquinones ayant une influence sur le temps de coagulation dans la carence en vitamines K; MARTIN G. J. et LISCHER C. F. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 169-171). — 10 mg de rufigallol, 10 mg d'anthragallol, 10 mg de duroquinone, 0,1 mg de purpurine correspondent à l'activité de 1 γ de 2-méthyl-1.4-naphtoquinone. Les substances suivantes sont inactives à des doses de 1 mg et toxiques à des doses de 10 mg: 2-méthoxy-3-méthyl-1.4-benzoquinone, pseudocumoquinone, 2-méthyl-1.4-benzoquinone. Les substances suivantes n'ont pas d'activité à 100 mg: 2.7-dinitrophénanthraquinone, anthraquinone, 2-hydroxy-3-méthylanthraquinone, phénanthraquinone. La 2.3-diméthyl-1.4-benzoquinone, la *p*-xyloquinone et la quinalizarine ont un léger effet à 10 mg.

Développement de la « sulfapyridine-résistance » in vivo; SCHMIDT L. H. et DETTWILER H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXXV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Effet de la cystéine sur les Ascaris; WALTI A. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, CVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Excrétion de la morphine déterminée dans l'urine hydrolysée ou non de morphinomane; OBERST F. W. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Injections intra-veineuses d'acétone chez les sujets normaux et diabétiques; KŒHLER A. et WINDSOR E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Fractions bactéricides à partir d'un Bacille aérobie sporulant; HOTCHKISS R. D. et DUBOS R. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 803-804). — On décrit des méthodes simplifiées de purification de substances décrites précédemment (*J. biol. Chem.*, 1940, **132**, 791). La substance appelée auparavant *acide graminique* sera désignée dorénavant sous le nom de *tyrocidine, chlorhydrate* F. 237°-239°. C'est le sel d'une base faible. Le nom de *gramicidine* sera utilisé pour désigner la substance neutre, cristallisée, décrite antérieurement. On appellera *tyrothricine* l'agent bactéricide soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau contenant la gramicidine et la tyrocidine. La tyrothricine et le chlorhydrate de tyrocidine ont une activité bactéricide marquée, *in vitro*, contre des microorganismes Gram-positifs et Gram-négatifs. La gramicidine, au contraire, attaque seulement les organismes Gram-positifs. Le chlorhydrate de tyrocidine protège à des doses de 50 à 100 γ des Souris infectées avec des Pneumocoques. La gramicidine exerce cette action protectrice à des doses de 1 à 5 γ.

Action physiologique et thérapeutique des composés du germanium sur les animaux et les plantes; TCHAKIRIAN A. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1942, **68**, 461-465). — Étude générale de l'état actuel des recherches sur l'action des composés de Ge sur les carcinomes.

Sur l'action laxative de la Mercuriale; JARETZKY R. et RISSE E. (*Arch. d. Pharm.*, 1942, **280**, 125-131). — La Mercuriale (Mercurialis perennis L.) renferme, dans les feuilles, tiges, racines et rhizomes, une substance à effets laxatifs. La plante fraîche récoltée en avril est active, en infusion, à la dose de 0,8 g par 100 g de rat. Les racines et rhizomes frais ont une action environ 25 0/0 plus forte. Cette action peut expliquer les cas de diarrhée observés chez les bestiaux qui ont absorbé occasionnellement de grandes quantités de mercuriale fraîche. Elle n'est pas due à la présence de monométhylamine (mercurialine) et de triméthylamine, mais à une substance encore inconnue, extrêmement instable, qui disparaît en partie par la dessiccation de la drogue et complètement au bout d'un certain temps. Cette destruction du principe laxatif ne peut pas être évitée, mais seulement retardée, par le traitement à la vapeur d'alcool à l'autoclave. La chaleur accélère la destruction de sorte que la décoction de la plante fraîche est moins active que l'infusion. L'ingestion de quantités importantes de Mercuriale colore l'urine en rouge; ce phénomène est dû à une substance colorante existant dans la plante et non à de l'hématurie.

Sur la constitution à l'état dissous des dérivés puriques utilisés comme médicaments. III; PAUL W. et RIEDER H. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, **279**, 1-28). — On a déterminé diverses propriétés physiques: densité, viscosité, tension superficielle, indice de réfraction, conductivité électrique, et soumis à l'analyse spectrale et à la dialyse d'après Brintziger, les systèmes suivants: caféine-novocaïne-H_2O, implétol-H_2O, véronal-pyramidon-H_2O, véramon-H_2O, théobromine calcique-NO_3K-H_2O. On n'a pu déceler la formation d'aucun complexe ou sel double.

Sur quelques propriétés des solutions colloïdales de résine de Liseron des haies; OPPER-SCHAUM R. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, **279**, 149-154).— La résine de Liseron (*Convolvulus sepia* L.) se dissout dans l'eau, comme on l'a montré pour la résine de Jalap, au moyen d'une faible quantité d'alcali insuffisante pour neutraliser l'acidité. La solution obtenue est colloïdale; elle possède une certaine tension superficielle et une activité physiologique. Elle provoque également chez la Grenouille, comme les solutions colloïdales des résines de Jalap et de Scammonée, la résorption intestinale du curare administré par voie buccale. L'action est plus tardive, plus irrégulière et environ moitié moins forte qu'avec la résine de Jalap. Des expériences dans lesquelles le curare était administré après un intervalle de 24 heures, ont montré encore un effet dans quelques cas, contrairement à ce qu'on observe avec la résine de Jalap. La toxicité pour les Poissons est, par rapport à cette dernière, environ moitié moindre.

Expérience de diurèse sur le Rat au moyen de l'herniaire; JARETZKY R. et KRUSE A. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, **279**, 187-194). — L'infusion ou l'extrait aqueux d'herniaire (*Herniaria glabra* L. et *H. hirsuta* L., Caryophyllacées) ne provoque chez le Rat aucune augmentation mais au contraire une diminution de la diurèse. L'agent spécifique est vraisemblablement une saponine. Après ingestion de l'infusion d'herniaire ou d'une solution de saponine, l'élimination urinaire du chlore et de l'urée est augmentée.

Emploi des extraits de plantes tropicales contre la morsure des Serpents; BONSMANN M. R. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 414-418). — Les extraits des espèces tropicales d'*Aristolochia*, du *Cimaba Cedron* et de la *Mikania Guaco* n'ont aucune action préventive contre les doses mortelles de venins de Serpents chez la Souris et le Rat.

Contribution à l'étude des effets biologiques de l'acide monobromacétique; NEGRE Ed. et FRANCOT P. (*Ann. Agron.*, 1942, **1**, 83-102). — L'emploi de l'acide monobromacétique, de son sel de Na et de son éther éthylique est autorisé, par décret, dans le but de conserver les moûts jusqu'au moment où il est possible de les concentrer. Une dose de 4 g ou plus d'acide monobromacétique par hl assure une bonne conservation pendant 9 mois. Les conditions d'une bonne conservation sont: une cave fraîche, soutirage des bourbes, récipients maintenus pleins et fermés, méchage périodique de la partie vide du récipient. La conservation des moûts est d'autant plus facile que le moût est plus riche en sucre; toute augmentation du pH du moût facilite le départ de la fermentation. En retardant la fermentation sans s'opposer à la multiplication des ferments aérobies, l'acide monobromacétique favorise le développement des bactéries acétiques; il en résulte des vins de qualité médiocre, impropres à la consommation. Après concentration, les moûts mutés à l'acide monobromacétique en renferment des quantités appréciables. L'étude de ce corps est à poursuivre au point de vue de son comportement au cours de la concentration et de ses effets physiologiques sur l'organisme.

Études sur la formation de la méthémoglobine. XXIV. Action des esters nitrique et nitreux sur le sang; PULINA B. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 324-334). — Les essais d'intoxications aiguë et chronique faits avec les nitrites et nitrates organiques et minéraux ont de nouveau montré les propriétés méthémoglobinisantes de ces corps. Les nitrites agissent beaucoup plus rapidement et avec une intensité plus grande que les nitrates. Par contre, la formation des corpuscules de Heinz ne s'observe d'une façon régulière qu'avec les nitrates. La toxicité des produits étudiés diminue dans l'ordre: NO_2Na, $NO_3C_3H_5$, $NO_3C_6H_{11}$, $NO_3C_2H_5$, NO_3Na.

Études sur la formation de la méthémoglobine. XXV. Étude comparative de la toxicité de quelques composés nitrés aromatiques; v. BREDOW M. et JUNG F. (*Arch. exp. Path. Pharm.*, 1942, **200**, 335-355). — L'action méthémoglobinisante diminue dans l'ordre suivant: dinitrobenzène, trinitrobenzène, dinitro-2.4 toluène, nitrobenzène, dinitro-2.6 toluène, dinitro-4.6 xylène, *o*-nitrotoluène, *m*-nitrotoluène. Le *p*-nitrotoluène, le dinitromésitylène et le trinitroxylène ne sont pas toxiques. Le nitrobenzène, les *o*, *m* et *p*-nitrotoluènes, le dinitro-2.6 toluène, le dinitro-4.6 xylène et surtout le dinitrobenzène, le trinitrobenzène et le trinitrotoluène, en plus de leurs effets méthémoglobinisants, provoquent encore l'apparition des corpuscules de Heinz. Le nitrobenzène, les nitrotoluènes, les dinitro-2.6 trinitrotoluènes provoquent l'apparition de phénomènes nerveux (convulsions, paralysies du train postérieur, hypothermie et sialorrhée). L'augmentation des radicaux méthyles diminue par conséquent la toxicité des composés nitrés aromatiques, tandis que l'accumulation des groupes nitro amène trop souvent l'exaltation de la toxicité.

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

*** Essais industriels avec le nouvel appareil à commande de temps complètement automatique pour les dosages pesctrochimiques de carbone. Zeiss Iena;** MORITZ H. (*Aluminium, Berlin*, 1942, **34**, 34-3336). — Description et mode de fonctionnement d'un circuit à production d'étincelles de durée rigoureusement contrôlée pour l'analyse spectrochimique.

Modification de l'appareil pour analyses des gaz de Haldane, pour des analyses de mélanges avec cent pour cent de gaz absorbable; BAZETT H. C. -*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 81-89). — Description de l'appareil qui permet d'analyser jusqu'à 16 cm³ de gaz contenant jusqu'à 100 0/0 de gaz absorbable.

Une méthode de détermination de l'oxygène dans les composés minéraux; WARTENBERG H. v. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 161-165). — On propose. pour doser l'oxygène dans les oxydes métalliques de les réduire à une température convenable par la vapeur de soufre entraînée dans un courant d'azote; l'anhydride sulfureux formé est dosé par iodométrie. Étude détaillée de l'application de ce procédé à l'oxyde de zinc. Presque tous les oxydes peuvent être réduits de cette façon sauf SiO_2, B_2O_3, Al_2O_3, OMg et OGl qui ne sont pas attaquables.

Méthode pour le dosage des sulfates en présence de quelques cathions génants; GOEHRING M. et DARGE I. (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 180-184). — Emploi de wolfatite, zéolithe permettant un échange d'ions : SO_4Ca + wolfatite-H_2 $\rightleftarrows$ SO_4H_2 + wolfatite-Ca. Possibilité de doser SO_4'' en présence de Ca^{++}, Fe^{+++}, Al^{+++} et Cr^{+++}.

La détermination de l'acide carbonique libre dans l'eau potable; REITH J. F. *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1941, **60**, 474-494. L'auteur étudie les différentes sources d'erreur que l'on peut rencontrer dans le dosage de CO_2 libre dans l'eau potable. Pour éviter les pertes de CO_2, le dosage doit être fait de la façon suivante : on place dans une fiole portant un trait à 100 cm³ (l'espace entre le trait et le col étant aussi réduit que possible) 0,3 cm³ d'une solution de pourpre de *m*-crésol à 1 0/00, puis on la remplit jusqu'au trait avec l'eau à étudier. On place immédiatement sur la fiole un bouchon dans lequel passe une burette de 5 cm³ et légèrement entaillé. On verse alors une solution de HONa *n*/22 jusqu'à une coloration violette stable 3 minutes et semblable à celle obtenue en mélangeant 0,3 cm³ de l'indicateur avec 100 cm³ d'un tampon borax-acide borique de *p*H = 8,20. Dans le cas où la dureté de l'eau à titrer dépasse 21 Dh°, cette dernière doit être diluée avant le titrage. L'auteur a trouvé pour des solutions de CO_3NaH 0,05 *n* à 0,00025 *n* des *p*H allant de 8,3-8,0. Les ions Ca et Mg ont une influence non négligeable sur le *p*H de ces solutions. Des corrections ont été déterminées suivant la teneur de l'eau en Ca^{++} et Mg^{++}. L'addition de sel de Seignette à de l'eau renfermant du fer rend les résultats du titrage de CO_2 libre inutilisables. En employant le pourpre de *m*-crésol comme indicateur, il est inutile d'ajouter du sel de Seignette car, même dans l'eau ferrugineuse, le changement de teinte est suffisamment net. (Allemand.)

Dosage volumétrique des sulfates dans les eaux potables; v. LUPIN O. (*Chem. Ztg.*, 1943, **67**, 141). — Adaptation de la méthode de KUHLMANN et GROSSFELD (*Z. Untersuch. Lebensmitt.*, 1922, **43**, 277), basée sur l'emploi successif de solutions de Cl_2Ba 0,1 *n*, de $Cr_2O_7K_2$ 0,1 *n*, de IK et de solution de thiosulfate 0,1 *n* ou 0,01 *n*, en utilisant des quantités telles que le nombre de cm³ de thiosulfate 0,1 *n* donne directement le nombre de mg de SO_4 (ou SO_3) par litre.

*** Étude critique des dosages et des séparations du sélénium et du tellure;** GOFFIN-OCTORS T. (*Ingen. Chim.*, 1940, **24**, 57-74). — Choix des méthodes les plus exactes et les plus pratiques pouvant être exécutées dans un laboratoire industriel non spécialisé. Dosages gravimétriques de Se : préférence allant à la réduction par SO_2. — ID. *Ibid.*, 1940, **24**, 81-127). — Dosages volumétriques de Se : les meilleurs paraissent ceux à $Se_2O_5Na_2$ et à IK. Gravimétrie de Te : méthodes recommandées : à l'hypophosphite et au sulfite; bonne volumétrie à $Cr_2O_7K_2$. Méthodes de séparation de Se et Te : comparaisons et critique.

La microdétermination du sélénium et du tellure; HECHT F. et JOHN L. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 14-24). — Mise au point de procédés de microdosage du sélénium et du tellure dans une solution dont 10 cm³ contiennent de 0,5 à 5,0 mg de ces éléments. Le tellure est déterminé par précipitation à l'état d'oxyde TeO_2 au moyen d'héxaméthylènetétramine ou à l'état élémentaire au moyen du gaz sulfureux. La réduction par SO_2 est également utilisable pour le dosage du sélénium. On peut, en outre, séparer microanalytiquement le tellure d'avec le sélénium par précipitation du premier à l'hexaméthylènetétramine et du second avec le gaz sulfureux. Enfin, on peut employer la méthode de précipitation au gaz sulfureux pour séparer le tellure et le sélénium d'avec quelques métaux lourds : Sb, Bi, Pb.

Séparation du bismuth d'avec le plomb à l'état d'oxychlorure de bismuth; SARUDI I. (v. STETINA) (*Z. anal. Chem.*, 1943, **125**, 108-110). — *Principe :* Addition goutte à goutte et en agitant, à la solution du sel de Bi, d'une solution de $ClNH_4$, lavage à l'eau froide du précipité de ClOBi recueilli dans un creuset I G 4, dessication à 100° et pesée.

Détermination rapide de faibles quantités de phosphore dans les ferrovanadiums; IWANTISCHEFF G. et MEUWSEN A. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, **251**, 45-54). — Étude des conditions d'une précipitation rapide et complète du phosphore à l'état de phosphomolybdate d'ammonium en présence du vanadium. La concentration du phosphore ne doit pas être inférieure à 10^{-4}. Pour supprimer toute perturbation due au vanadium, on opère la précipitation en présence de sulfate d'hydrazine qui amène celui-ci sous forme de sel de vanadyle. Cas de la présence de petites quantités d'arsenic.

Dosage du silicium dans les produits sidérurgiques; LASSIEUR A. (*C. R.*, 1942, **214**, 957-958). — Les dosages classiques du Si présentent généralement un déficit dû vraisemblablement, non à une insolubilisation incomplète de SiO_2, mais à sa redissolution par ClH concentré utilisé pour redissoudre le résidu d'évaporation. La technique indiquée dans le cas des alliages d'Al (*ibid.*, 1942, **214**, 80) ne vaut plus pour les produits sidérurgiques : il est nécessaire, après avoir attaqué ceux-ci par un mélange sulfonitrique contenant au moins 50 0/0 de SO_4H_2 en volume, de prolonger la floculation du précipité siliceux par un séjour de deux heures au bain-marie bouillant. La méthode donne des résultats excellents et supérieurs à ceux que fournit le procédé habituel d'évaporation à sec.

*** Dosage du silicium dans les aciers;** PIRENNE G. (*Rev. univ. Min.*, 1942, **18**, n° 11, 434-435). — Dosage spectroscopique par la méthode de différence de noircissements; l'erreur quadratique d'un dosage est de 3,71 0/0.

*** Détermination de petites quantités d'aluminium dans l'acier par spectroscopie;** CARLSSON C. G. (*Jernkontor. Ann.*, 1942, **126**, n° 5, 171-176). — Par l'emploi de l'arc en courant continu, on arrive à évaluer des teneurs de l'ordre de 0,001 0/0. Le dispositif décrit offre sur le dispositif à étincelle l'avantage de rendre les résultats indépendants de la teneur en métal d'addition.

*** Étude critique des méthodes de dosage du molybdène;** LELUBRE R. (*Ingén. Chim.*, 1941, **25**, 101-117). — Méthodes gravimétriques : sous forme de molybdate de Po, de molybdate mercureux, ou de sulfure précipité par SH_2, de la solution faiblement acide : on calcine et on pèse O_3Mo. — ID. (*Ibid.*, 1941, **25**, 121-138). — Conditions de dosage gravimétrique à l'état de S_3Mo et de dosage volumétrique en réduisant Mo hexavalent à l'état trivalent à l'aide de l'amalgame de Zn.

*** Dosage de faibles teneurs de molybdène dans les minerais;** (*Jernkontor. Ann.* 1941, **125**, n° 12, 697-704). — Précipitation de Mo par la benzoïnoxime. Description détaillée d'une méthode de dosage précise.

*** Sur la détermination de petites quantités de cuivre dans les huiles minérales;** KREULEN O. J. W., VAN SELMS F. G. (*Chem. Weekbl.*, 1942, **39**, 648-649). — Dosage au moyen de la réaction du diéthyldithiocarbamate de Na. Précision de 0,5 γ/g.

*** Électroanalyse interne;** LUKE C. L. (*Bull. Lab. Rec.*, 1941, **19**, 294). — Méthode par électrolyse permettant de doser 10^{-3} g de Cu ou de Bi dans 100 g de Pb; l'opération dure 1 heure au lieu de 6 ou 7 par les autres méthodes.

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE

État du développement de la colorimétrie et de la photométrie considérées comme des auxiliaires de l'analyse chimique; WULLF P. (*Die Chemie*, 1942, **55**, 363). — Analyse d'une communication présentée au congrès de photométrie et de colorimétrie, 23 et 24 octobre 1942.

Sur un dispositif de réfrigération dans l'appareil de Pregl pour le microdosage des méthoxyles; MEINHARD Th. (*Mikrochemie-Mikrochim. Acta*, 1942, **30**, 276-278). — Description d'un dispositif alimenté à l'eau courante et éliminant les inconvénients du procédé de refroidissement jusqu'à présent utilisé.

Microtitrage des graisses en quantités de l'ordre de 10^{-4} g; SCHMIDT-NIELSEN K. (*C. R. Trav. Lab. Carlsberg*, 1942, **24**, 233-246). — Description d'une méthode pour le dosage de petites quantités de graisses dont le principe est le suivant: la graisse à doser est saponifiée dans une ampoule scellée avec une quantité connue de toluène et de HOK alcoolique. Après saponification l'ampoule est ouverte, on ajoute un excès de ClH dilué et l'ampoule est scellée de nouveau. En mélangeant, HOK est neutralisé et les savons sont décomposés. Par agitation, les acides gras libérés sont dissous dans le toluène. Après centrifugation, on mesure une partie aliquote du toluène que l'on place dans un bécher. Le toluène est évaporé et les acides gras isolés sont titrés par une base forte en solution alcoolique en présence de bleu de thymol comme indicateur. Description des micro-appareils employés. La méthode a été essayée sur des quantités d'acides gras purs comprises entre 1,7 et 37 γ et sur des quantités d'huile d'olive allant de 15 à 60 γ.
(Anglais.)

CHIMIE ANALYTIQUE BIOLOGIQUE

Mesure photoélectrique du volume cellulaire; SHOHL A. T. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XC). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Dosage iodométrique de petites quantités d'azote sans distillation; LEVY M. et PALMER A. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 57-60). — La méthode est basée sur la réaction de NH_3 avec l'hypobromite et permet de doser l'azote dans 0,5 à 0,005 mg de protéide, sans distillation.

Dosage de sodium; CONSOLAZIO W. V. et DILL D. B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 587-592). — Critique de la technique de HALD (*J. biol. Chem.*, 1939, **130**, 133). Avec une légère modification de la technique de BUTLER et TUTHILL (*J. biol. Chem.*, 1931, **93**, 171), on récupère 99,5 0/0 de Na en solution. Magré la présence de phosphates, les valeurs ne sont pas trop élevées.

Une méthode microcolorimétrique pour la détermination du potassium dans des matériaux biologiques; SALIT P. W. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 191-200). — Le matériel est incinéré dans des tubes de centrifugeuse en nickel, en présence de HgO à 465°. On dose K dans les cendres par la méthode colorimétrique de SHOHL et BENNET (*J. biol. Chem.*, 1928, **78**, 643) au chloroplatinate.

Note sur la détermination de quantités microchimiques de phosphore organique; HORECKER B. L., MA T. S. et HAAS E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 775-776). — Par une modification de la méthode de FISKE et SUBBAROW (*J. biol. Chem.*, 1925, **66**, 375) et l'utilisation du spectrophotomètre photoélectrique de HOGNESS, ZSCHEILE et SIDWELL (*J. Physic. Chem.*, 1937, **41**, 379), on peut doser 1 γ de P avec une exactitude de ± 3 0/0.

Modification de la méthode au cobaltinitrite d'argent pour le dosage du potassium; HARRIS J. E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 619-627). — On dose le K sous forme de cobaltinitrite de potassium et d'argent, en le précipitant à 20°; on lave par un mélange d'eau, d'alcool et d'éther. La méthode est exacte à ± 2 0/0 près. (Voir *J. biol. Chem.*, 1930, **87**, 81 et *Biochem. J.*, 1936, **30**, 1345; 1937, **31**, 229).

La détermination microanalytique de l'or dans des liquides biologiques; BLOCK W. D. et BUCHANAN O. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 379-385). — La méthode est basée sur la production d'une coloration rouge stable, par la réaction entre le trichlorure d'or et l'o-anisidine en milieu acide et en présence de KF. On dose la coloration avec le colorimètre photoélectrique d'Evelyn. On applique la méthode au dosage de l'or dans l'urine (dans la limite de 5 à 300 γ) et dans le plasma sanguin (5 à 30 γ).

Nouvelle méthode photométrique pour le dosage du fer; PEREIRA R. S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 417-428). — Dosage par la coloration rouge de solutions alcalines d'acide protocatéchique, en présence d'ions ferreux et ferriques. Aucun autre ion ne gêne le dosage. La réaction suit la loi de Beer-Lambert. Le dosage s'effectue avec le photomètre de Pulfrich; on peut adapter la méthode pour le dosage séparé des ions ferreux et ferriques dans le même échantillon.

Dosage du sodium en présence de phosphates; SOBEL A. E., KRAUS G. et KRAMER B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 501-507). — Incinération humide de sérum pour le dosage gravimétrique du Na sous forme d'acétate de sodium-zinc uranyle. La présence de phosphates en quantités excédant celle du sérum normal ou pathologique cause des erreurs positives. Ces erreurs peuvent être évitées par séparation des ions Na et PO_4, par électrodialyse. Na peut être dosé ensuite par gravimétrie sous forme d'acétate de sodium-zinc-uranyle sans incinération.

Méthode microanalytique pour le dosage de l'azote de l'urée; BOCK J. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 519-523). — Description d'un appareil simple; la méthode utilise des tablettes d'uréase commerciales et la solution de Nessler modifiée par Bock et Benedict; le dosage est effectué sur 0,5 cm³ de sang.

Méthode pour le dosage de l'inositol; WOOLLEY D. W. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 453-459). — Dosage par la croissance de Levure; le milieu de base ne permet aucune croissance; après addition d'inositol, la croissance est aussi bonne qu'avec des extraits de malt. La croissance est proportionnelle aux doses d'inositol. Dosage de l'inositol dans un certain nombre de produits naturels.

Dosage spectrochimique du sodium dans le sérum sanguin: STEADMAN L. T. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 603-609). — La méthode ne nécessite que des appareils spectrographiques courants; un dosage, avec une erreur de 3 0/0 peut être effectué en 1 heure en utilisant 0,5 cm³ de sang ou moins; les quantités dosées sont de l'ordre de 5 à 50 γ de Na.

Dosage spectrochimique du bismuth dans du matériel biologique: STEADMAN L. T. et THOMPSON H. E. Jr (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 611-617). — Mise au point de la méthode spectrochimique de Chozak (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1937, **9**, 26), pour le dosage de 0,01 à 0,5 γ de Bi; l'erreur est de l'ordre de ± 16 0/0.

Fractionnement des composés soufrés non protéiques du sérum; LETONOFF T. V. et REINHOLD J. G. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LIX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Nouvelles études sur le dosage des sulfates inorganiques du sérum; REINHOLD J. G. et LETONOFF T. V. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXVIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Mise au point d'un microdosage de l'anhydride carbonique dans le sang et les autres liquides; WEST E. S., CHRISTENSENS B. E. et REINHART R. E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, CVII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

L'ammoniaque, réactif des composés biologiques; ROBERTS R. G. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXX). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Détermination du pyruvate sanguin en présence d'acéto-acétate; KLEIN D. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Note sur l'analyse gazométrique des lipides du plasma; FOLCH J., SCHNEIDER H. A. et VAN SLYKE D. D. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXXIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

La stabilisation et le dosage du pyruvate sanguin; BUEDING E. et WORTIS H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XVIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Modification de la méthode utilisant l'aldéhyde salicylique pour le dosage de corps acétoniques dans le sang et l'urine; BEHRE J. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **136**, 25-34). — Description de la méthode. On emploie des solutions concentrées des substances, sans chauffer; la réaction est complète après 20 minutes. On utilise un colorimètre visuel ou photoélectrique. Description de solutions-étalon pour colorimétrie et de modifications dans l'oxydation de l'acide hydroxybutyrique et la distillation de l'acétone.

Dosage d'acide pyruvique dans le sang en présence d'acide acétylacétique; KLEIN D. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 311-316). — Des concentrations élevées en acide acétylacétique gênent le dosage de l'acide pyruvique du sang par la méthode utilisant la coloration rouge du sel de Na de la dinitrophénylhydrazone (*J biol. Chem.*, 1940, **133**, 585). On peut éliminer cette source d'erreur en utilisant des filtrats d'acide tungstique et en gardant le mélange des hydrazones et de l'hydrazine pendant 18 à 24 heures en solution dans l'acétate d'éthyle.

Dosage colorimétrique de l'acide lactique dans du matériel biologique; BARKER S. B. et SUMMERSON W. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 535-554). — La méthode consiste à transformer l'acide lactique en aldéhyde acétique par traitement à l'acide sulfurique concentré; on dose l'aldéhyde par sa réaction colorée avec le *p*-hydroxydiphényle en présence d'ions cupriques. Un colorimètre photoélectrique avec filtre à maximum à 560 μ sert à mesurer la couleur. La méthode est très spécifique pour l'acide lactique; on peut déceler 5 à 10 γ d'acide lactique par cm³ et des différences de moins de 0,1 γ par cm³.

Méthode pour le dosage de petites quantités de corps cétoniques; WEICHSELBAUM T. E. et SOMOGYI M. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 5-20). — Critique des méthodes existantes; aucune, même celle proposée par les auteurs n'est satisfaisante, par suite de la difficulté d'oxyder quantitativement l'acide β-hydroxy-butyrique. Les auteurs dosent la somme des corps cétoniques, après oxydation de cet acide par le bichromate de K et distillation de l'acétone, précipitation de l'acétone par le réactif de Denigès et titration par l'iode. La teneur en corps cétoniques du sang normal humain varie de 0,3 à 0,9 mg 0/0 (calculé comme acide β-hydroxybutyrique).

Dosage de l'adrénaline dans le sang; BLOOR W. R. et BULLEN S. S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 727-739). — Description d'une méthode permettant le dosage de 0,02 γ d'adrénaline dans le sang, avec une erreur de 5 0/0 environ. Par un traitement alcalin on détruit l'adrénaline, sans détruire les autres substances qui donnent la même réaction colorée; la méthode devient ainsi spécifique. La présence de l'adrénaline dans le sang est douteuse, elle est en tout cas inférieure à 0,001 γ par cm³. Les autres substances, qui donnent la même réaction colorée s'y trouvent à une concentration d'environ 0,25 γ par cm³.

Microdosage de l'alanine et de la thréonine; BLOCK R. J., BOLLING D. et WEBB M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XIV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Une méthode rapide de séparation de la sérum-albumine et de la sérum-globuline; KINGSLEY G. R. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

La réaction du biuret dans la détermination des protéides du sérum. I. Étude des conditions nécessaires à la production d'une couleur stable présentant une relation quantitative avec la concentration en protéide; ROBINSON H. W. et HOGDEN C. G. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXXI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Un test colorimétrique pour la méthionine; SULLIVAN M. X. et MC CARTHY T.E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, C). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Un appareil et un procédé simple pour le dosage d'acides aminés par la réaction à la ninhydrine; CHRISTENSEN B. E., WEST E. S. et DIMICK K. E. (*J. biol. Chem.* 1941, **137**, 735-738). — On mesure le CO_2 dégagé au cours de la réaction. Le temps nécessaire pour un dosage est de 20 minutes; les valeurs obtenues concordent avec celles de dosages d'après Kjehldal à 1 0/0 près.

Microméthode colorimétrique pour le dosage de la cystine et de la cystéine; VASSEL B. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 323-336). — La méthode est basée sur la mesure de l'absorption à 5800 Å de la solution bleue obtenue en chauffant la cystine, la cystéine ou les deux ensemble, en solution acide avec la *p*-aminodiméthylanilne en présence d'alun de fer ammoniacal. On peut doser de 0,01 à 0,20 mg de cystine ou cystéine par cm³; erreur moyenne + 3 0/0. La formation de la coloration bleue nécessite un groupement -SH et un groupe amine primaire séparés par deux $-CH_2-$, comme dans la cystine et la cystéine. Le glutathion réduit et l'homocystine ne donnent pas de coloration, mais ils gênent le dosage, en réduisant le pigment bleu en dérivé leuco. L'acide ascorbique et la tyrosine ne gênent pas.

Dosage de l'acide urique du plasma; BULGER H. A. et JOHNS H. E. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 427-440). — Dosage de la vraie teneur du plasma en acide urique en mesurant la réduction d'une solution alcaline de ferricyanure par des filtrats exempts de protéides, sous certaines conditions déterminées, avant et après destruction de l'acide urique par l'uricase. Discussion des causes d'erreur des autres méthodes. La teneur normale du plasma en acide urique est de 2 à 6 mg par 100 cm³. La moyenne pour les femelles est de 3,5 contre 4,4 pour les mâles. On ne peut pas appliquer la méthode au sang entier.

Détermination des purines; HITCHINGS G. H. et FISKE C. H. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 491-499). — Méthode permettant de concentrer l'adénine, la guanine, la xanthine et l'hypoxanthine en une solution exempte d'impuretés et qui peut être utilisée pour le dosage exact de chaque base individuellement. Ceci est réalisé par la précipitation sous des conditions déterminées, des bases puriques par le sulfate de Cu et décomposition du sel par SH_2.

La détermination de la sérine à l'aide du periodate; NICOLET B. H. et SHINN L. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 687-692). — On dose la sérine dans des hydrolysats de protéides en l'oxydant par le periodate et en déterminant la quantité de formaldéhyde formée par le dimédon. Pour 20 mg de sérine, les résultats sont exacts à 2 ou 3 0/0. On peut doser la thréonine simultanément dans le même échantillon. La méthode a l'inconvénient de ne pas être praticable en présence de glucides. Il n'y a pas d'acide hydroxyglutamique dans la caséine.

Le dosage de la cystine : l'usage de l'oxyde cuivreux pour la réduction et la précipitation simultanée de la cystine sous forme de mercaptide cuivreux; ZITTLE C. A. et O'DELL R. A. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 753-759). — Description de la méthode qui semble être plus avantageuse que celle utilisant le zinc pour la réduction; on évite ainsi, en particulier la formation de précipités de phosphate de zinc en présence d'acide nucléique dans les protéines étudiées. On détermine la cystéine dans le précipité de mercaptide par gravimétrie du soufre ou par le réactif de Sullivan.

Détermination colorimétrique de la vitamine B_6; SCUDI J. V. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 707-720). — On dose la vitamine B_6 en mesurant la coloration bleue obtenue en présence de 2.6-dichloroquinone-chloroimide. On peut effectuer le dosage avec 1 cm³ contenant 0,5 γ de pyridoxine. Il n'y a pas de coloration en présence de borate. Des substances phénoliques, la créatinine, des amines, le furfural, etc. donnent aussi une coloration et doivent être éliminés par des traitements appropriés.

Une méthode pour la détermination de la thiamine et de certains des produits de son métabolisme dans l'urine; SCHULTZ A. S., ATKIN L. et FREY C. N. (*J. biol. Chem.*, 1940, **136**, 713-717). — On décrit une méthode rapide de dosage de la thiamine dans l'urine. Cette méthode détermine aussi les produits de dégradation de la thiamine qui sont encore actifs dans le test de fermentation. Elle consiste à inactiver la thiamine par un traitement alcalin avec du ferricyanure et à doser la vitamine B_1 par fermentation avant et après oxydation. L'efficacité de l'inactivation est contrôlée par l'inactivation d'une quantité connue de thiamine dans un essai parallèle. Les résultats concordent assez bien avec ceux obtenus avec le test de croissance chez le Rat.

Une méthode microbiologique pour la détermination de l'acide nicotinique; SNELL E. et WRIGHT L. D. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 675-686). — La méthode utilise *Lactobacillus arabinosus* comme organisme de test; l'acide nicotinique est un facteur de croissance essentiel pour cet organisme. La méthode est très sensible, exacte et peut être aussi adaptée au dosage de la biotine et de l'acide pantothénique. On donne quelques chiffres sur la teneur en acide nicotinique de divers organes et produits alimentaires. Les chiffres varient de 30 à 76 γ par g d'organe de Rat frais pour la rate, l'estomac, le cerveau, le muscle de la cuisse et sont de 112 γ pour le cœur, 139 γ pour les reins et de 174 γ pour le foie.

Le dosage microbiologique de la riboflavine; FENNEY R. E. et STRONG F. M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, XXXI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Une méthode photoélectrique rapide pour la détermination de la vitamine A et du carotène dans le lait; KŒHN C. V. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LVI). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Méthode de recherche de la vitamine K; QUICK A. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXVIII). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Besoins en biotine de Clostridia et dosages biologiques; PETERSON W. H., MC DANIEL L. E. et MC COY E. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXV). — Communication faite au 34e Congrès de la Société américaine de Chimie biologique (mars 1940).

Détermination quantitative de l'acide nicotinique et de ses dérivés dans l'urine; PERTZEIG W. A., LEVY E. D. et SARRET H. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, LXXIV). — Communication faite au 34e Congrès de Chimie biologique (mars 1940).

Détermination du tocophérol dans les organes des animaux; KARRER P., JAEGER W. et KELLER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 464-465). — Détermination de la teneur en tocophérol des organes suivants : muscle, cœur, foie et rein de Cheval, muscle et foie de Bœuf, graisse de Porc par la méthode potentiométrique au chlorure d'or et par la méthode colorimétrique (sel complexe ferrodipyridylique). Les deux méthodes donnent des résultats concordants. Dans les solutions très colorées, les valeurs obtenues par la méthode colorimétrique sont un peu plus élevées que celles données par la méthode potentiométrique.

(Allemand.)

L'effet d'ingestion d'acide nicotinique sur le dosage de la thiamine (vit. B_1) dans l'urine par la méthode au thiochrome; MASON H. L. et WILLIAMS R. D. (*J. biol. Chem.*, 1941, **140**, 417-422). — Après ingestion de grandes quantités d'acide nicotinique par l'homme, il y a une augmentation fictive de l'excrétion urinaire de thiamine, dosée par la méthode au thiochrome, de Hennessy et Cerecedo (*J. amer. chem. Soc.*, 1939, **61**, 179). Une grande partie de cette augmentation est due à des substances accompagnant la thiamine au cours de l'analyse et donnant des produits fluorescents n'étant pas du thiochrome et n'étant pas détruits par la lumière ultraviolette. Si l'acide nicotinique est fourni par un régime normal et si l'excrétion de thiamine est supérieure à 100 γ, la contribution à la fluorescence de ces composés non-thiochromiques est en dessous de la limite d'erreur; mais, quand l'excrétion de thiamine est très faible, ces impuretés peuvent constituer la majeure partie de la fluorescence. Quand l'acide nicotinique est administré en doses thérapeutiques de 300 à 500 mg par jour, la fluorescence non-thiochromique est si grande que le dosage de l'excrétion de la thiamine devient impossible.

Procédé pour la décoloration de mélanges de digestion acide pour le dosage d'acide nicotinique; FRIEDEMANN T. E. et BARBORKA C. J. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 686-786). — Défécation par le sulfate de zinc et HONa; on peut aussi décolorer avec le chlorure d'étain, mais les résultats sont souvent trop faibles.

Une méthode de détermination de la riboflavine des tissus *in vitro*; VAN DUYNE F. O. (*J. biol. Chem.*, 1941, **139**, 207-218). — Critique des méthodes existantes de dosage de la riboflavine; les erreurs sont dues à une extraction incomplète et à la présence d'impuretés gênant le dosage par fluorescence. La nouvelle méthode est basée sur l'hydrolyse enzymatique des tissus (avec de la pepsine), extraction à l'eau et mesure de l'intensité de la fluorescence. Elle donne des valeurs concordantes avec le dosage biologique.

Différences dans les courbes d'étalonnage de l'androstérone et de la déhydroisoandrostérone; SAIER E., WARGA M. et GRAUER R. C. (*J. biol. Chem.*, 1941, **137**, 317-323). — Dans la méthode de Zimmermann (*Z. physiol. Chem.*, 1935, **233**, 257; 1936, **245**, 47) au dinitrobenzène, l'androstérone et la déhydroisoandrostérone donnent une différence d'intensité de chromogène que l'on mesure par la courbe d'étalonnage du colorimètre photoélectrique d'Evelyn. Les valeurs de K sont identiques d'après la méthode de Talbot (*J. biol. Chem.*, 1940, **132**, 595), mais différentes d'après les méthodes de Neustadt ou Friedgood (*Endocrinology*, 1938, **23**, 711; 1939, **25**, 919).

Dosage photométrique d'œstrogènes. III. Méthode de dosage des œstrogènes de l'urine de Femmes enceintes; BACHMAN C. et PETTIT D. S. (*J. biol. Chem.*, 1941, **138**, 689-704). — Méthode d'extraction des œstrogènes à l'état suffisamment pur pour le dosage avec des réactifs colorés (acide phénolsulfonique de Kober (*Biochem. Z.*, 1931, **134**, 319) par exemple). Les auteurs séparent l'œstriol de l'œstrone et de l'œstradiol. La première de ces hormones peut être dosée quand sa concentration dépasse 1 mg par l; la somme des deux autres doit excéder 0,5 mg par l; ces concentrations sont atteintes à partir du 4e mois.

APPAREILS

Un polarographe auto-enregistreur; HOHN H. (*Metall. u. Erz.*, 1943, 40, 197-204). — Un polarographe est décrit dans lequel le spot du galvanomètre par son action sur deux cellules photo-électriques commandant un tube à trois électrodes amplifie le courant polarographique d'une façon suffisante pour commander un enregistreur robuste à encre sur papier. Ce dispositif permet de suivre la courbe à mesure de son inscription et d'intervenir dans le fonctionnement. Deux modes d'interventions sont possibles : 1° électrique agissant sur l'amplification de l'un ou de l'autre axe de coordonnées pour mettre en évidence certains phénomènes qui risqueraient d'échapper; 2° chimique par addition de certains réactifs dans le liquide (même but).

Mesures de saturation magnétique et leur emploi dans des problèmes scientifiques métallurgiques; MATHIEU K. (*Arch. Eisenhüttenw.*, 1943, 16, 415-423). — Description d'une balance à pendule pour la détermination de la saturation magnétique par une mesure de déviation et de la méthode de mesure et l'étalonnage. Des exemples de son emploi dans des problèmes métallurgiques sont donnés : détermination des carbures et de la teneur en austénite des aciers; détermination de leurs points de transformation; étude des réactions entre les oxydes de Fe et les gaz; cinétique des transformations de trempe et de revenu des aciers.

Un appareil enregistreur de haute sensibilité et de faible inergie; LUEG W. (*Mitt. K. W. I., Eisenforsch.*, 1943, 26, 9-12). — L'appareil décrit est un galvanomètre double (comme le Saladin-Le Châtelier) où on a cherché à diminuer les dimensions du 2e miroir de façon à en diminuer l'inertie. Dans ce but le premier miroir forme une image de la source éclairante sur une plaque dépolie et cette image sert de source éclairante pour le 2e miroir qui n'a pas besoin ainsi d'être de grande taille. A titres d'exemples des courbes de vitesse de refroidissement ou d'échauffement en fonction de la température ont été enregistrées pour une boule d'argent plongée dans l'huile et pour des fils métalliques se refroidissant à l'air.

Sur une balance magnétique rapide; LANGE H. et FRANSSEN H. (*Mitt. K. W. I. Eisenforsch*, 1942, 24, 139-144). — Description d'un électro-aimant donnant un champ de 56.000 gauss dans un entrefer de 1 mm sur un diamètre de 10 mm. Il permet aussi de créer un champ non uniforme de valeur moyenne 12.000 gauss avec un gradient uniforme de 550 gauss/cm sur une distance de 60 mm la distance minima des pôles étant 35 mm. Cet appareil peut être utilisé au dosage des éléments ferromagnétiques par simple pesée sur une balance analogue à une balance rapide ordinaire. Exemple d'emploi pour un acier Cr-Ni-18-8.

Peintures et crayons de couleur pour la mesure des températures entre 40° et 650°; GUTHMANN K. (*Stahl u. Eisen*, 1942, 62, 477-482). — Les peintures Thermocolor et les crayons Thermochrom changent de couleur à des températures assez bien définies. Certaines présentent plusieurs virages. Elles permettent une détermination approximative (température de virage définie à environ 5° près) de température dans des cas où l'emploi d'autres moyens serait impossible ou incommode (par exemple répartition de température sur un objet en mouvement). Certaines sont susceptibles de revenir à leur couleur initiale sous l'action de l'humidité. Les températures de virage, les conditions d'emploi et des exemples du domaine de la métallurgie sont donnés.

Note sur la mesure des débits et le contrôle continu de la composition des courants gazeux; HERBO Cl. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1942, 51, 133-147). — Après avoir rappelé brièvement la théorie des anémomètres capillaires, l'auteur montre que l'étalonnage direct selon la méthode empirique de PINKUS (*J. Chim. phys.*, 1934, 31, 241) se ramène à la mesure d'une constante caractéristique indépendante, pour un appareil et un gaz donnés, de la température du capillaire. Un dispositif est décrit qui permet de réaliser des débits constants de H ou O, de l'ordre de 100 à 1.000 cc/heure sous des pressions variant de 100 à 800 mm Hg, et de mesurer ces débits avec une précision de quelques millièmes. Un anémomètre étalonné avec un gaz déterminé peut être utilisé à la mesure du débit d'un courant gazeux de nature chimique différente si l'on connaît les coefficients de viscosité des gaz en mélange gazeux. D'autre part, on a étudié la mesure des débits gazeux à l'aide d'un compte-bulles et établi que l'emploi simultané d'un anémomètre capillaire et d'un compte-bulles soigneusement étalonnés permet d'exercer un contrôle permanent sur la composition d'un mélange gazeux dont on mesure le débit, et de déceler des impuretés dont le taux est inférieur à 0,1 0/0.

Recherches piézométriques. ÉII. La mesure des variations de volume au moyen de l'analyse piézonétrique; DEFFET L. et VLERICK G. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1942, 51, 237-256). — Après avoir

fait une revue critique des méthodes utilisées pour l'étude de la variation de volume entre deux phases liquides ou solutions sous l'effet de la pression, l'auteur décrit la méthode piézométrique, qui consiste à mesurer la longueur du palier de fusion d'une substance préalablement cristallisée et placée dans un cylindre-laboratoire, immergé dans une cuve thermostatique. L'appareillage à haute pression a été antérieurement décrit (*Ibid.*, 1935, 44, 41) : la chute de pression est provoquée en agissant sur le piston d'une machine de Cailletet, d'une manière régulière et suffisamment lente pour que la fusion du cristal puisse se faire; le dispositif d'enregistrement photographique a été modifié de manière à être complètement indépendant du dispositif de chute de pression. La note donne la description d'une mesure et l'interprétation des courbes expérimentales. L'erreur faite sur les variations de volume ne dépasse pas 1 0/0, les résultats sont parfaitement reproductibles et la méthode applicable sans inconvénient à des pressions très élevées, ce qui la rend bien supérieure à la méthode à volume constant. Les résultats des mesures faites sur quelques corps purs : benzène, *p*-xylène, naphtalène, sont donnés à titre d'exemples.

Un appareil pour la mesure des constantes diélectriques; Deffet L. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1941, 50, 231-238). — L'auteur a réalisé et mis au point un appareil de laboratoire pour la mesure de la constante diélectrique. Le principe de l'appareil est fondé sur la méthode des battements : un émetteur hétérodyne est utilisé comme circuit de référence sur lequel on accorde un second émetteur hétérodyne; la mesure des constantes diélectriques se réduit alors à la mesure d'une capacité. L'article décrit en détail le montage de l'appareil qui fonctionne directement sur la tension alternative de 110 v. Sa précision est déterminée par celle du condensateur de lecture. Le dispositif peut servir à la mesure des constantes diélectriques des gaz, des liquides et des solides non conducteurs, soit à une fréquence stabilisée de 500 kilocycles, soit à des fréquences réglées de 13 à 3.000 kilocycles au moyen de selfs.

Note sur la mesure des débits gazeux au moyen de tubes capillaires; Sips R. (*Bull. Soc. Chim. Belgique*, 1943, 52, 21-25). — Au sujet du travail récent de M. Cl. Herbo (*Ibid.*, 1942, 51, 133), l'auteur fait remarquer que la formule empirique de A. Pinkus utilisée dans ce travail n'est qu'un cas particulier d'une formule tout à fait générale qu'il a lui-même donnée antérieurement (*Ann. Chim. Analyl.*, 1933, 15, 97). Les relations empiriques établies par MM. Pinkus et Herbo ne viennent ainsi que confirmer expérimentalement une théorie qui permettait de les prévoir.

Un appareil pour l'enregistrement automatique des variations de pression au cours de recherches de cinétique; Frick W. et Fricke R. (*Z. anorg. Ch.*, 1943, 251, 422-423). — Emploi d'un manomètre à mercure. La surface libre du liquide manométrique sert à établir la fermeture des circuits électriques commandant les mouvements d'un style inscripteur combiné avec un tambour sur lequel sont enregistrés ces mouvements.

BIBLIOGRAPHIE

Analysenganz zur Erkennung von Arzneimitteln; par F. Viebock (Marche analytique pour la caractérisation des médicaments), 1 vol. VII-328 p. Edit. Deuticke, Vienne. Prix, relié : R. M. 7,50.

Le livre du docteur Viebock, professeur de pharmacie chimique à l'Université de Vienne, comporte trois parties :

1° La description d'une méthode dichotomique permettant l'identification d'un médicament chimique à l'aide de réactions simples et faciles à exécuter;

2° L'exposé, à la fois bref et complet, des réactions essentielles de plusieurs centaines de médicaments chimiques avec un court aperçu sur leurs propriétés thérapeutiques;

3° La liste des réactifs utilisés avec leur mode de préparation et d'emploi.

Ce livre est surtout destiné aux étudiants en pharmacie et aux pharmaciens, pour lesquels il constitue un excellent instrument de travail, mais il intéressera tous ceux qui désirent se tenir au courant des nombreuses et récentes acquisitions réalisées dans le domaine de la pharmacie chimique.

Die Auffindung der Gifte und stark wirkenden Arzneistoffe zum Gebrauch in chemischen Laboratorien; par Autenrieth W. et Bauer K. H. (Caractérisation des poisons et des médicaments fortement actifs en usage dans les laboratoires de chimie). Un vol. XXII-343 p., 6e éd. Edit. Steinkopf, Dresde et Leipzig, 1943. Prix relié : R. M. 10,50.

La sixième édition de l'ouvrage classique d'Autenrieth, manuel de laboratoire bien connu des toxicologues, a été revue par le docteur Bauer, directeur de l'Institut Pharmaceutique de l'Université de Leipzig et comporte une mise à jour très soignée, rendue indispensable par les nombreux progrès de la chimie analytique dans ce domaine.

L'étude des substances toxiques est répartie en sept parties :

1° Recherche du phosphore et des autres toxiques qui sont entraînables par la vapeur d'eau en milieu acide;

2° Recherche des substances organiques non entraînables par la vapeur d'eau en milieu acide, mais qui peuvent être extraites par l'alcool en milieu acide;

3° Recherche des toxiques métalliques;

4° Recherche des toxiques qui ne rentrent pas dans les trois premiers groupes;

5° Méthodes spéciales pour la recherche de quelques groupes de toxiques;

6° Appareils divers utilisés en analyse toxicologique.

Comme les précédentes, cette nouvelle édition sera un guide précieux pour les toxicologues auxquels elle s'adresse plus particulièrement. Elle est vouée, sans conteste, au même succès.

Das Absorptionsspektrum der chemischen Bindung; Mohler H. (Spectres d'a sorption des liaisons c imiques), 1 vol. 16,5 × 25, 170 p., 95 fig. G. Fischer, édit., Iena, 1943, broché 12 R. M.

Après avoir exposé les théories relatives à la nature de la lumière et celles concernant la structure de la matière, l'auteur examine le problème des liaisons chimiques. Abordant ensuite la question des actions réciproques entre la lumière et la matière, il étudie l'absorption de la lumière, ainsi que les spectres d'absorption et les modifications qu'ils peuvent subir.

Enfin, dans la troisième partie, qui est la plus développée, il décrit les spectres caractérisant les différentes sortes de liaisons, en donnant de nombreux exemples et en citant un assez grand nombre d'auteurs.

Elektrochemisches Praktikum, Müller E., 6e édit., 1 vol. 16,5 × 23,5, 287 pages, 90 figures. Th. Steinkopff, édit., Dresde et Leipzig, 1942, relié toile, 7,50 R. M. —

En préparant cette nouvelle édition d'un manuel (destiné plus particulièrement à l'enseignement) désormais classique, l'auteur s'est surtout attaché à perfectionner son texte. Le temps lui a manqué pour une modification plus profonde de cette nouvelle édition, très peu différente par conséquent des précédentes.

Dans toute une série d'expériences, d'analyses et de préparations judicieusement choisies, l'auteur s'attache à illustrer par l'exemple une loi ou un phénomène donné. Tous les détails nécessaires pour la réalisation pratique sont donnés. C'est un guide pour l'élève qui apprend, et ce peut être un aide-mémoire pour l'ingénieur qui peut avoir perdu de vue certaines indications dont il peut avoir besoin au cours de son travail.

Einfuhrung in die Stochiométrie. (Introduction à la stœchiométrie). Paul Nylen et Nils Wigren. Ouvrage de 188 p. édité chez Th. Steinkopff, Dresde, 1943.

Dans ce livre (deuxième édition en langue allemande, d'un ouvrage suédois qui connaît déjà quatre éditions depuis 1928) les auteurs ont réunis, à l'intention des étudiants en chimie des facultés et des écoles techniques, environ cinq cents problèmes sur les lois générales. Ceux-ci sont répartis dans seize chapitres consacrés en particulier à l'établissement des équations chimiques, à l'analyse élémentaire, à la volumétrie, aux réactions entre gaz, à la loi d'action de masse, à l'électrochimie, à la thermochimie, etc. Dans chacun d'eux, les auteurs énoncent d'abord certaines lois qu'ils interprètent ou donnent quelques définitions qu'ils explicitent, puis, à titre d'exemple, ils traitent certains exercices numériques, et posent toute une série de problèmes, de difficulté croissante, dont les réponses, ainsi que quelques explications, lorsque cela est nécessaire, sont fournies à la fin du volume.

Oberst (F.-W.) 219
Ochoa (S.) 204
O'Dell (R.-A.) 222
Oglesby (N.-E.) 192
Okamoto (E.) 181
Okey (R.) 106
Olcott (H.-S.) 215
Oleson (I.-J.) 215
Oleson (M.-C.) 213
Oncley (J.-L.) 194
Oneto (J.-F.) 172
Opfer-Schaum (R.) 219
Orten (J.-M.) 211
Orent-Keiles (E.) 214
Othmer (D.-F.) 174
Ott (E.) 190
Ott (K.) 210
Ottawa 205
Overholt (J.-L.) 191
Owen (K.) 173
Page (N.) 201
Page (I.-H.) 216
Palmer (A.-H.) 206
Palmer (A.-H.) 206, 221
Palmer (H.-F.) 193
Pangborn (M.-C.) 197
Parsons (H.-T.) 215
Pass (I.-J.) 201
Patterson (W.) C.P.48
Paty (M.) 177
Paul (W.) 219
Payne (H.-F.) 191
Pearlman (W.-H.) 198
Peck (K.-L.) 197
Pedlow (G.-W.) 182
Pereira (R.-S.) 221
Perkinson (J.-D. Jr.) 214
Perlmann (G.-E.) 195
Perlman (I.) 216
Pertzeig (W.-A.) 223
Peters (F.-N. Jr) 185
Peterson (R.-F.) 176
Peterson (W.-H.) 215, 222
Petit (D.-S.) 223
Petri (H.-G.) C.P.48
Pfann (H.-F.) 191
Peanner (E.) 218
Pfiffner (J.-J.) 198, 202
Pickett (L.-W.) 180
Pierce (H.-B.) 212
Pillemer (L.) 217
Pirenne (G.) 220
Pirkl (R.) 193
Pizzolato (P.) 214
Plentl (A.-A.) 181
Plunguian (M.) 192
Pohl (H.-A.) 209
Polgar (A.) 201
Pollard (C.-B.) 178
Polonovski (M.) 187
Popper (E.) 170
Portevin (A.) C.P.47
Posternak (Th.) 208
Potter (V.-R.) 208
Powell (E.-L.) 214, 215
Power (M.-H.) 210
Powers (D.-H.) 191
Powers (P.-O.) 193
Prankl (F.) C.P.41
Priest (G.-W.) 190
Pulina (B.) 219
Pungel (W.) C.P.48
Puzicha (W.) C.P.48
Quayle (O.-R.) 173
Quick (A.-J.) 222
Rafferty (M.-A.) 210
Ramm (W.) C.P.41
Rapoport (S.) 205, 210
Reddemann (H.) C.P.41
Redjali (M.) C.P.47
Redd (S.-K.) 178
Reeves (R.-E.) 196
Reichel (M.) 198
Reichstein (T.) 202
Reid (W.-A.) 179
Reiner (L.) 217
Reinhart (F.-E.) 200
Reinhart (R.-E.) 221
Reinhold (J.-G.) 221
Reiser (R.) 213
Reith (J.-F.) 220
Rémy (H.) 169
Rennebaum (E.-H.) 218
Reuther (H.) C.P.46
Reynolds (W.-B.) 172
Rhines (C.-E.) 192
Richards (E.-T.) C.P.46
Richardson (D.) 191
Richter (G.-A.) 190
Rieder (H.) 219
Riehl (N.) C.P.45
Riemann (W.) C.P.41
Rienacker (G.) C.P.44
Rinkes (J.-J.) 186
Ripke (O.) 216
Risse (E.) 219
Rittenberg (D.) 199, 214
Ritzmann (J.) 197
Roberts (L.-D.) 174
Roberts (R.-G.) 221
Roberts (W.-L.) 218
Robinson (C.-S.) 196
Robinson (H.-A.) 193
Robinson (H.-W.) 194, 222
Robinson (W.-D.) 204
Rochow (T.-G.) 189
Rodebush (W.-H.) 178
Roe (E.-T.) 190
Rogers (E.-R.) 215
Romanoff (E.-B.) 213
Ross (A.-F.) 199, 201
Ross (W.-F.) 200, 201
Rouse (P.-E. Jr) 177
Rousset (A.) C.P.44
Rovvo (I.) 182
Ruegger (A.) 202
Rufer (A.) 174
Ruggli (P.) 178
Rupp (J.) 196
Rusoff (I.-I.) 197
Russell (A.) 179
Russel (J.-A.) 195
Russel (M.-A.) 205
Ruzicka (L.) 201, 202, 203
Sachsze (W.) 170
Safir (S.-R.) 179
Sage (B.-H.) 173
Sah (P.-P.) 218
Sahyun (M.) 216
Saier (E.) 223
Sakurai (T.) 180
Salit (P.-W.) 221
Salmon (W.-D.) 202
Salomon (K.) 201
Salter (W.-T.) 217
Salzemdu (C.) C.P.48
Sampson (W.-L.) 218
Sandee (J.) C.P.48
Sandstrom (A.-E.) C.P.41
Sandstrom (W.-M.) 200
Sarret (H.) 223
Sarudi (I.) 220
Satoh (S.) C.P.43
Saur (E.) C.P.41
Sawyer (S.-D.) 211
Schaefer (K.) C.P.43
Scheer (B.-T.) 201
Scheil (E.) C.P.44
Schenck (J.-R.) 200
Schlitter (E.) 203
Schmid (G.) C.P.42
Schmidt (L.-H.) 219
Schmidt (W.) 170
Schmidt-Nielsen (K.) 221
Schneider (A.) C.P.45, C.P.48
Schneider (H.-A.) 199, 221
Schoch (E.-P.) 173
Schul (H.) 169
Schultz (A.-S.) 222
Schultzen (M.-O.) 208
Schulz (W.) 171
Schumacher (A.-E.) 215
Schurmann (H.-M.) 171
Schwan (H.) C.P.46
Schwartz (L.) 169
Schwartz (M.-C.) 191
Schwartz (S.) 201
Schweitzer (C.-E.) 173
Schwerin (P.) 195
Scott (D.-A.) 206, 208
Scott (E.-L.) 211
Scudi (J.-V.) 189, 222
Sealock (R.-R.) 214
Seegers (W.-A.) 195
Seel (F.) C.P.42
Seeley (M.-G.) 204
Seibert (F.-B.) 194, 195
Seith (W.) 171
Semen (W.-L.) 193
Seraidarian (K.) 200
Sevag (M.-G.) 201
Sharp (D.-G.) 194
Shear (M.-J.) 196
Sheehan (W.) 192
Sheppard (F.) 197
Sherman (H.-C.) 209
Sherman (J.-M.) 217
Shils (M.-E.) 211
Shinn (L.-A.) 200, 222
Shohl (A.-T.) 221
Shuey 191
Shulman (G.) 177
Siebel (G.) C.P.47
Simmons (R.-W.) 215
Simon (A.) 170
Simonds (S.) 200
Simons (J.-H.) 175
Singal (S.-A.) 213, 215
Singleton (F.-G.) 178
Sinnhuber (R.-O.) 213, 214
Sips (R.) 224
Sizer (W.) 206
Skaupy (F.) C.P.48
Slotin (L.) 199
Smart (C.-W.) 173
Smiley (Ki-L.) 217
Smit (E.) C.P.43
Smith (A.-H.) 196, 211
Smith (C.-S.) 175
Smith (E.-L.) 206
Smith (E.) 204
Smith (H.-D.) 192
Smith (H.-P.) 195
Smith (L.-T.) 175
Smith (P.-G.) 173
Smith (P.-K.) 210
Smith (W.-K.) 218
Smolens (J.) 201
Snell (E.-E.) 200, 216, 222
Sobel (A.-E.) 221
Sobotka (H.) 210
Soffer (L.-J.) 210
Sogabe (T.) C.P.43
Soller (W.) 191
Solomon (A.-K.) 210, 211
Somaglino (J.-C.) 176
Someno (R.) 180
Somogyl (M.) 213, 222
Soroos (H.) 173
Spacu (G.) 170
Sparks (W.-J.) 192, 193
Speck (J.-C.) 179
Sperry (W.-M.) 204, 213
Spiegel-Adolf (M.) 194
Stadie (W.-C.) 211, 212, 213
Stafford (R.-W.) 189
Stahmann (M.-A.) 218
Stanley (W.-M.) 195
Stare (F.-J.) 196
Starke (K.) 170
Staverman (A.-J.) C.P.44
Steadman (L.-T.) 210, 221
Stearn (J.-T.) 192
Stein (M.-H.) 204
Stern (K.) 204
Stern (K.-G.) 201
Stern (R.) 209
Sterner-Rainer (R.) C.P.48
Stetten (D. Jr) 212
Stevens (T.-O.) 202
Stewart (D.-E.) 196
Stier (T.-T.) 204
Stingley (D.-V.) 191
Stiratelli (B.) 193
Stirton (A.-J.) 175
Stokstad (F.-L.) 215
Stoneburg (C.-A.) 213
Stoner (G.-C.) 174
Stotz (E.) 208
Strong (F.-M.) 215, 222
Stubbs (J.-J.) 190
Stumpf (P.-K.) 201
Subbarow (Y.) 198
Sudduth 197
Suen (T.-J.) 175
Sullivan (M.-X.) 175, 214, 222
Summerson (W.-H.) 222
Sumner (J.-B.) 206
Sunderman (W.-F.) 196
Surmatis (J.-D.) 173, 174
Suter (C.-M.) 174
Sutherland (E.-(W.) 205
Sutter (M.) 202
Svensson (H.) 212
Tabenkin (B.) 190
Taddei (C.) 186
Tatum (E.-L.) 202
Taylor (A.-R.) 194
Tchakirian (A.) 219
Tchitchibabine (A.) 176
Teague (D.-M.) 200, 214
Tepe (J.-B.) 191
Tertsch (H.) C.P.44
Thannhauser (S.-J.) 198
Thau (A.) 193
Thayer (S.-A.) 202
Thiele (H.) 170
Thomas (R.-M.) 193
Thompson (F. Jr) 182
Thompson (H.-E. Jr) 221
Thompson (M.-R.) 218
Thorn (G.-W.) 197
Thornton (M.-H.) 184
Tiffeneau (M.) 176
Tishler (M.) 218
Tisher (M.) 179, 218
Tiselius (A.) 212
Toennies (G.) 200
Tolksdorf (S.) 216
Treadwell (C.-R.) 213
Trimble (H.-M.) 189
Tucker (H.-F.) 208, 210
Tudja (Z.) C.P.46
Tulane (V.-J.) 177
Turkington (V.-H.) 102
Turner (D.-L.) 184
Turner (L.-B.) 192
Turner (R.-B.) 201
Tytell (A.-A.) 206
Uber (F.-M.) 195
Uhle (F.-C.) 175
Ulshafer (P.-R.) 184
Umberger (E.-J.) 190
Umstaetter (A.) C.P.45
Uraneck (C.-A.) 177
Van Dam (H.) C.P.46
Van den Hende (A.) C.P.43
Van der Plank (G.-M.) 212
Van der Zanden (J.-M.) 177
Van Duyne (F.-O.) 223
Van Huysen (G.) 194
Van Itterbeek (A.) C.P.44
Van Liempt (J.-A.) C.P.47
Van Selms (F.-G.) 220
Van Slyke (D.-D.) 221
Van Voorhis (S.-N.) 194
Vanderlaan (J.-E.) 216
Vanderlaan (W.-P.) 216
Vassel (B.) 222
Vaughan (W.-E.) 173
Vennesland (B.) 208, 210, 211
Vensen (H.) 216
Verbrugge (F.) 195
Verdier (E.-T.) C.P.42
Vermillon (E.-H.) 176
Verwey (E.-J.) C.P.46
Vickery (H.-B.) 204
Viebock (F.) 224
Virtue (R.-W.) 199, 213, 214
Vlerick (G.) 223
Voegtlin (C.) 215
Vold (R.-D.) 174
Volmer (H.) 170
Von Bredow (M.) 219
Von Euw (J.) 202
Von Hevesy (G.) 210
Von Loesecke (H.-W.) 191
Von Lupin (O.) 220
Von Rennenkampff (J.) C.P.48
Von Wartenberg 169, 220
Voris (D.) 180
Vosskuhler (H.) C.P.48
Voss (E.) 170
Waelsch (H.) 199, 211, 213, 214
Wagner (E.-C.) 189
Wagner (R.-B.) 184
Walker (J.-F.) 174
Walker (T.-P.) 174
Wall (F.-T.) 177
Walti (A.) 219
Ward (G.-E.) 190
Warga (M.) 223
Wasmuth (R.) C.P.48
Watenberg (H.) 170
Wattenberg (H.) C.P.41
Watson (C.-J.) 201
Watson (D.-W.) 195
Way (E.-L.) 172
Webb (M.) 222
Weichselbaum (T.-E.) 222
Weil (L.) 205
Weinbrenner (H.) 216
Weiss (J.-M.) 175
Weissberger (L.-H.) 210
Weisman (S.-I.) C.P.42
Welch (A.-D.) 199
Welch (M.-S.) 204
Wendler (N.-L.) 179
Wenk (M.) 209
Wentworth (T.) 174
Wesson (L.-G.) 212
West (E.-S.) 221, 222
Westlinning (H.) C.P.47
Westrik (R.) C.P.43
Westerfield (W.-W.) 208
Wheeler (W.-R.) 174
White (A.-J.) 192
White (E.-R.) 174
White (J.) 196, 207
Whitehead (R.) 212, 213
Whitmore (F.-C.) 173, 174, 182
Whittier (E.-O.) 191
Wibaut (J.-P.) 181
Wibert (G.) 181
Wick (A.-N.) 199, 211
Wierda (T. G.) 177
Wiesner (K.) C.P.46
Wigerink (G.-L.) 109
Wilcok (D.-F.) 191
Wilhelmi (A.-C.) 195
Wiliam (E.-F. Jr) 214
Wilson (E.-A.) 174
Wilson (J.-E.) 175
Williams (E.-F.) 194
Williams (R.-D.) 223
Williams (R.-J.) 200, 216
Williamson (B.) 178
Willis (H.-B.) 173
Winans (C.-F.) 182
Windsor (E.) 219
Winkler (O.) C.P.48
Winkler (A.-W.) 210
Winnick (T.) 207
Winspear (G.-G.) 193
Winter (I.-C.) 212
Wintersteiner (O.) 197
Wittle (E.-L.) 184
Wittebecker (L.) 184
Woodward (G.-E.) 200
Woolley (D.-W.) 214, 215, 221
Wortis (H.) 204, 221
Wrigen (N.) 224
Wright (L.-D.) 222
Wullf (P.) 221
Wunderly (Ch.) 204
Wurster (O.-H.) 175
Xan (J.) 174
Yannet (H.) 196, 209
Yablunky (H.-L.) 172
Yabroff (D.-L.) 174
Yengst (H.-A.) 193
Zamboni (P.) C.P.45
Zapp (J.-A. Jr) 211, 212, 213
Zechmeister (L.) 201
Zeller (E.-A.) 209
Ziff (M.) 195, 196
Zittle (C.-A.) 222

Les extraits précédés d'un astérisque sont reproduits d'après le Bulletin Analytique du Service de Documentation du Centre National de la Recherche Scientifique.

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.

ALAIS, FROGES et CAMARGUE (PECHINEY), 23, rue Balzac, Paris (8e).
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).
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