

**BULLETIN**

DE LA

SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

DOCUMENTATION

(SOMMAIRE page 2)

**Secrétaire général
de la Société :****R. DELABY,**Faculté de Pharmacie,
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6°)**Rédacteur en chef
du Bulletin :****G. CHAMPETIER,**Institut de Chimie,
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5°)**Chefs de rubriques :**Chimie physique et chimie minérale : **H. P. GUÉRIN**Chimie organique : **J. V. HARISPE**Chimie biologique : **L. VELLUZ****COMMISSION D'IMPRESSION :****MM. G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS**

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

MASSON ET C^{ie}, DÉPOSITAIRES
LIBRAIRIES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, boulevard Saint-Germain, Paris (6°)

SOMMAIRE

	PAGES		PAGES
CHIMIE PHYSIQUE		CHIMIE ORGANIQUE (Suite):	
Structure des atomes. Radioactivité	C. P. 77	Glucides	349
Propriétés des atomes. Poids atomiques	C. P. 78	Polypeptides et protéides	350
Structure et propriétés des molécules	C. P. 78	Divers	350
Constantes physiques des corps	C. P. 83	CHIMIE BIOLOGIQUE	
Physique cristalline	C. P. 83	Chimie physique biologique	353
Cinétique et équilibres chimiques. Thermo- chimie	C. P. 86	Biologie générale	353
Photochimie. Photographie	C. P. 91	Principes immédiats	353
Solutions. Mélanges liquides	C. P. 92	Diastases, fermentations	355
Electrochimie	C. P. 93	Résultats analytiques	357
Métaux. Alliages. Solutions solides	C. P. 95	Pharmacodynamie. Toxicologie	358
Propriétés des surfaces. Adsorption. Colloïdes	C. P. 96	Chimie pharmaceutique. Chimie alimentaire et Chimie agronomique	365
CHIMIE MINÉRALE	321	CHIMIE ANALYTIQUE	
Géochimie	327	Chimie analytique minérale	366
CHIMIE ORGANIQUE		Chimie analytique organique	368
Généralités. Radicaux libres	329	Chimie analytique biologique	370
Combinaisons organométalliques	329	APPAREILS	
Composés acycliques	330		
Composés aromatiques	332		
Composés à noyaux condensés	337		
Composés alicycliques	340		
Composés hétérocycliques	343		

H. G. D.

HUILES, GOUDRONS ET DÉRIVÉS

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 54.000.000 DE FRANCS
USINES A

VENDIN-LE-VIEIL (P.-de-C.) - JOUY-AUX-ARCHES (Moselle) - ST-FONS (Rhône)
DIRECTION GÉNÉRALE à LENS (Pas-de-Calais)

PRODUITS DÉRIVÉS DE LA HOUILLE

<p>GOUDRON { BRUT DESHYDRATÉ RECONSTITUÉ</p> <p>BEAI GRAS ET DEMI GRAS HUILE LÉGÈRE</p> <p>HUILES { CRÉOSOTAGE LOURDES { DÉBENZOLAGE POUR FOURS ET MOTEURS</p> <p>HUILE LOURDE ANTHRACÉNIQUE</p> <p>NAPHTALINE BRUTE</p> <p>NAPHTALINE PRESSÉE A CHAUD</p> <p>NAPHTALINE POUR MOTEURS</p> <p>NAPHTALINE MI-RAFFINÉE</p> <p>NAPHTALINE { CRISTAUX POUDRE PAILLETES BILLES</p> <p>ANTHRAÇÈNE BRUT ET PUR</p>	<p>ACIDE PHÉNIQUE CRISTALLISÉ 39/40</p> <p>MÉTAPARACRÉSOL 60/40</p> <p>MÉTAPARACRÉSOL SPÉCIAL</p> <p>TRICRÉSOL PAILLE 99/100</p> <p>ORTHOCRÉSOL 30/32</p> <p>MÉTACRÉSOL PUR</p> <p>PARACRÉSOL PUR</p> <p>CRÉSTYLO NODIQUE</p> <p>PYRIDINES 90/140, 90/180, 90/220</p> <p>CYCLOHEXANOL</p> <p>MÉTHYLCYCLOHEXANOL</p> <p>BENZOL-AUTO</p> <p>BENZOL 90</p> <p>TOLUOL 90/120</p> <p>XYLO COMMERCIAL</p> <p>SOLVENT NAPHTA 90/160</p> <p>BENZÈNE TYPE RÉGIE</p> <p>BENZÈNE PUR</p> <p>TOLUÈNE PUR</p> <p>XYLÈNE PUR</p>	<p>VERNIS NOIR MÉTALLIQUE</p> <p>VERNIS MÉTALLIQUES TOUTES TEINTES</p> <p>CARBONILEUM H. G. D.</p> <p>CRÉSTYL H. G. D.</p> <p>RÉSINE DE COUMARONE</p> <p>RÉSINE SYNTHÉTIQUE "GÉDELITE"</p> <p>VERNIS ISOLANTS "GÉDELITE"</p> <p>VERNIS DIVERS "GÉDELITE"</p> <p>POUDRES A MOULER "GÉDELITE"</p> <p>COPALS SYNTHÉTIQUES "GEDOPAL" ET "GEDOSOL" SOLUBLES DANS LES HUILES</p> <p>FORMOL SYNTHÉTIQUE</p> <p>PRODUITS ANTICRYPTOGAMIQUES "GEDANTHROL" (Halle anthracénique soluble) "ARBOFORMALINE"</p>	<p>ACIDE BENZOÏQUE</p> <p>BENZOATE DE SOUDE</p> <p>BENZOATE DE LITHIUM</p> <p>BENZOATE DE BENZYLE</p> <p>CHLORURE DE BENZYLE</p> <p>CHLORURE DE BENZOÏLE</p> <p>BENZONAPHTOL</p> <p>CHLORURE DE BENZYLE ALCOOL BENZYLIQUE TECHNIQUE</p> <p>ALCOOL BENZYLIQUE PARFUMERIE</p> <p>CINNAMATE DE MÉTHYLE</p> <p>CINNAMATE DE BENZYLE</p> <p>SALICYLATE DE BENZYLE</p> <p>BENZALDÉHYDE TECHNIQUE</p> <p>BENZALDÉHYDE PARFUMERIE</p> <p>ACÉTATE DE BENZYLE</p>
--	--	--	---

S'adresser au : SERVICE COMMERCIAL DE LA SOCIÉTÉ, 26, rue de la Baume, PARIS (8^e)

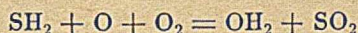
CHIMIE MINÉRALE

Sur quelques perfluorures : F₄Pb, F₄Ce, F₅Bi; VON WARTENBERG (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 337-347). — Les fluorures F₄Pb, F₄Ce et F₅Bi sont obtenus par l'action du fluor au-dessus de 250° sur les fluorures F₂Pb, F₂Ce et F₂Bi dans un appareillage qui est décrit en détail. Ce fluor est préparé par électrolyse d'après la méthode de Lebeau (au moyen de FK, 3FH) à l'aide d'un dispositif perfectionné. Le tétrafluorure de plomb F₄Pb est en aiguilles quadratiques, de densité 6,7 et de point de fusion voisin de 600°. Sa chaleur de formation, calculée à partir de la chaleur de réaction de l'eau sur ce composé, est 222 k/cal pour Pb + 2F₂. Le tétrafluorure de cérium F₄Ce se forme à 500° et n'est attaqué que très lentement par l'eau. Le pentafluorure de bismuth F₅Bi est en aiguilles rhombiques blanches, sublimables vers 550° dans un courant de fluor. Il réagit très vivement avec l'eau, l'hydrogène. Points de fusion des composés suivants :

Trifluorure de cérium.....	1460°
Trifluorure de bismuth.....	725°-730°

La dissociation chimique de l'oxygène; VON WARTENBERG (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 335-336). — Réponse à un mémoire précédent de Riesenfeld (*Z. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 47). — Les résultats de cet auteur ne peuvent être reproduits.

Réactions entre atomes aux basses températures; SCHENK P. W. et JABLONOWSKI H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 397-409). — Etude des réactions de l'oxygène atomique avec SH₂, NO₂, Cl₂ et Br₂ aux basses températures (air liquide). Description de l'appareillage. Avec SH₂, on a :



avec production concomitante d'une petite quantité d'acide sulfurique. Avec NO₂, on a :



Avec le chlore et le brome, on obtient leurs dérivés oxygénés; dans le cas du brome, on parvient au peroxyde O₂Br. L'azote atomique ne se combine pas avec le brome.

De l'action de l'ozone sur les métaux dispersés; SCHÜTZA H. et SCHÜTZA I. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 59-66). — Action de l'ozone sur l'or métallique. Celui-ci a été expérimenté après dispersion électrique. Description du procédé utilisé pour l'obtention de l'ozone. On aboutit à un produit d'oxydation noir brunâtre pouvant être solubilisé par ClH et mélangé dans la proportion de 40 0/0 avec le métal; par chauffage, cette substance libère 2 0/0 d'ozone; son analyse a été effectuée par iodométrie. Avec le plomb, on obtient un produit brun libérant par chauffage 4 0/0 d'ozone. Les oxydes purs O₃Au₂ et O₂Pb ne fournissent pas d'ozone par chauffage.

Élimination des phosphates des solutions de peroxyde d'hydrogène; DICKMAN S. R. et BRAY R. H. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 279). — Placer 100 cm³ de O₂H₂ dans un bécher de 250 cm³, ajouter 10 cm³ de Cl₃Fe à 2 0/0, agiter et ajouter 5 g de CO₂Ca. Agiter encore et filtrer sur buchner. Le filtrat doit être clair et presque incolore. Ajouter 0,5 cm³ de ClH con-

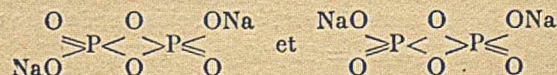
centré et conserver dans un flacon noir. O₂H₂ ainsi purifié contient 0,2 0/00 de P et perd très peu de son activité par ce traitement simple et rapide.

L'emploi de l'ammoniac liquide pour la préparation des hydroxydes et des oxydes hydratés; BILTZ W., LEHRER G. A. et RAHLFS O. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 281-316). — Etude de l'action de l'ammoniac liquide sur la zéolithe et divers minéraux silicatés et les oxydes de Na, Cu, Zn, Ga, Gl, Ca, Ba, Al, La, Ti, Th, Sn, V, Te, Nb, Ta, Sb, Bi. Mesures des tensions de dissociation des produits obtenus.

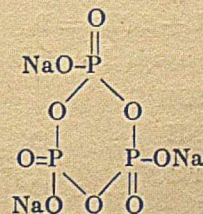
Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XVIII. Production de l'oxyde d'azote au moyen de l'arc à haute fréquence. Rectification et nouveaux résultats; BRINER E., DESBAILLETS J., RICHARD F. et PAILLARD H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **22**, 1096-1107). — Nouvelle étude de la formation de NO dans l'arc à haute fréquence en tenant compte de facteurs insuffisamment pris en considération dans des publications antérieures; nouvelles méthodes d'analyses mises au point sur des mélanges artificiels NO-air, permettant le dosage de très petites quantités de NO: les auteurs font barbotter le mélange gazeux dans HOK pour le débarrasser de CO₂ au préalable, puis peroxydent NO au moyen de O₂H₂ et utilisent enfin l'alliage de Devarda selon la technique habituelle. Les rendements obtenus sont inférieurs à ceux qui ont été donnés antérieurement, mais ils confirment l'effet favorable produit par la dépression du mélange gazeux circulant sur l'arc. Etude systématique du couplage des selfs de l'oscillateur et de son action sur les rendements. L'addition d'air à l'oxygène ne provoque pas, surtout quand le mélange est en dépression, des améliorations de rendement aussi fortes que lorsque l'arc est alimenté par des courants à basse fréquence. On a confirmé que les rendements les plus élevés s'obtiennent aux puissances les plus faibles compatibles avec un arc stable; ces conditions sont réalisées en associant la haute fréquence du courant alimentant l'arc à la mise en dépression du mélange gazeux; on trouve alors pour le rendement des valeurs atteignant 200 g de NO₃H au kwh. (Français.)

Contribution à la constitution et à l'analyse des acides phosphoriques polymères; TREADWELL W. D. et LEUTWYLER F. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1450-1459). — Les auteurs proposent les formules de constitution suivantes pour les métaphosphates de sodium :

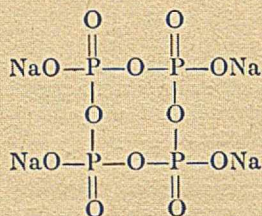
dimétaphosphate de sodium: formes *cis* et *trans*:



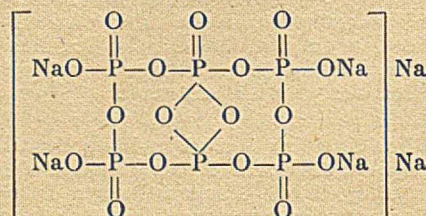
trimétaphosphate de sodium:



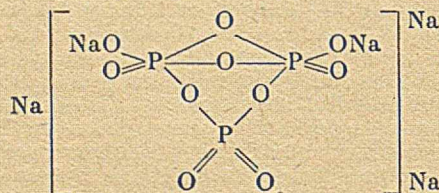
tétramétaphosphate de sodium :



hexamétaphosphate de sodium :



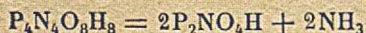
Pour le triphosphate pentasodique, ils donnent la formule :



Toutes ces formules rendent compte de la force des acides et de leur faculté à donner des complexes. On a préparé le trimétaphosphate de sodium à l'état pur et on l'a titré successivement par ClH et HONa 0,1 n; on en déduit que l'acide trimétaphosphorique est un acide fort; c'est ce que montre la formule de constitution proposée. On donne une méthode d'analyse pour le métaphosphate technique. (Allemand.)

Courbes de titrage des acides hexaméta- et tripolyphosphoriques; RUDY H. et SCHLOSSER H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 484-492). — Les courbes de titrage potentiométrique de $(\text{PO}_3\text{Na})_6$ et de $\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Na}_5$, indiquent que l'acide hexamétaphosphorique est un acide fort, et que dans l'acide tripolyphosphorique il y a 3 groupes acide fort et 2 groupes acide faible. Les formules de constitution de ces 2 acides sont discutées du point de vue des résultats obtenus.

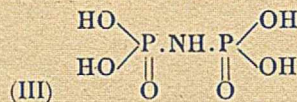
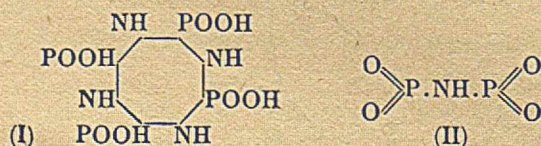
Sur la décomposition de l'acide tétraméta-phosphimique; DE FICQUELMONT A. M. (*C. R.* 1940, **211**, 590-592). — La décomposition thermique de l'acide tétramétaphosphimique hydraté $\text{P}_4\text{N}_4\text{O}_8\text{H}_8 \cdot 2\text{OH}_2$ provoque : 1° au-dessous de 100° une déshydratation simple en acide anhydre (I) dont la zone de stabilité s'étend de 100° à 150°; 2° de 170° à 250-300° la décomposition proprement dite de l'acide selon la réaction :



qui fournit une substance très hygroscopique que l'auteur regarde comme l'anhydride de l'acide imidodiphosphorique qu'il donne par fixation d'eau :



les deux composés ayant les structures (II) et (III);



3° au-dessus de 300° une décomposition complexe de $\text{P}_2\text{NO}_4\text{H}$ avec production de NH_3 , peut-être OH_2 , P_2O_5 et vraisemblablement d'oxyde de phosphonitrile OPN.

Monoxyde de bore; ZINTL E., MORAWIETZ W. et GASTINGER E. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 8-11). — Examen de la question du monoxyde de bore. On montre que par action du bore métallique sur l'oxyde de zirconium O_2Zr à 1800° dans le vide, il se forme du monoxyde BO.

L'influence du groupe phénoxy sur la stabilité des dérivés cétyliques, la préparation de l'oxyde de carbone à partir des carbonates; BOWDEN S. T. et JOHN T. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 213-216). — Le carbonate de phényle est décomposé par Na avec dégagement de CO pur selon la réaction ;



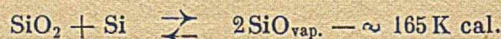
cette réaction constitue une méthode rapide et commode de préparation de CO chimiquement pur. La réaction est expliquée par la formation intermédiaire d'un radical cétylique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{C}(\text{ONa})$, partiellement dimérisé; un mécanisme analogue permet d'expliquer la formation de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CONa}$, par action de $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ sur le carbonate d'éthyle en présence de Na.

Sur les conditions de formation et la stabilité du carbonyle et des complexes cyanés; ORMONT B. (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, 1939, **11**, 585-602). — Exposé des possibilités d'application aux carbonyles et complexes cyanés des règles énoncées précédemment (*Acta. Phys. Chim. U. R. S. S.*, **9**, 885) concernant l'écriture des formules et la nomenclature des complexes.

Nouveaux dérivés iodés et fluorés du monosilane; MADDOCK A. G., REID C. et EMELÉUS H. J. (*Nature*, 1939, **144**, 328). — L'action de IH sur le silane SiH_4 , à 80° en présence de I_3Al , donne SiH_2I_2 (liquide incolore peu volatil) et SiH_3I (liquide Eb. : 45°, 8, F. — 56°, 5) à côté de SiH_3I_2 et SiI_4 . Attaque de Hg par SiH_3I . Action sur Mg, formation d'un composé magnésien peu stable. F_3Sb réagit avec SiH_4 à température ordinaire en présence de Cl_3Sb , en donnant SiH_2F_2 , gaz ininflammable (Eb. : — 77°, 5) sans action sur Hg ni sur le verre.

Monoxyde de silicium; ZINTL E., BRAÜNING W., GRUBE H. L., KRINGS W. et MORAWIETZ W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 1-7). — Rappel sommaire de l'histoire de ce composé. Caractérisation de son existence par spectroscopie. Circonstances dans lesquelles on peut observer la formation de monoxyde de silicium vapeur.

Réduction de SiO_2 par Si :



Réduction des silicates :



Le résidu obtenu après réaction à 1450° dans le vide ne contient plus que 0,2 0/0 de silicium. De même, l'action du carbone :



conduit à de l'alumine exempte de silicium, mais la réduction est plus lente qu'avec le silicium.

Réduction des oxydes métalliques par Si : à 1800°, le pentoxyde de niobium est réduit dans le vide avec élimination de l'oxygène à l'état de SiO. Examen de la question de l'existence, de SiO à l'état solide. Etude de quelques propriétés du produit de condensation brun noir répondant à la composition de cette substance.

Un nouveau verre Uviol du système binaire F₂Ca-SiO₂; CHOONG SHIN-PAW (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 129). — On utilise 2 sortes de fluorine soit naturelle, soit précipitée. F = 1460° C. environ. Au point de vue transparente spectrographique on obtient des valeurs intermédiaires entre celles des quartz et de la fluorine, cette anomalie est une nouvelle preuve que les propriétés physiques d'un verre ne sont pas des fonctions additives de celles des constituants de ce verre.

Sur l'accord des pâtes et des couvertes céramiques en fonction de leurs structures respectives; LECUR R. (*C. R.*, 1940, **211**, 207-209). — L'auteur a cherché à réaliser les conditions d'accord d'une pâte et d'une couverte céramiques en modifiant leurs structures respectives sans faire varier leur composition chimique. C'est ainsi qu'en réalisant des couvertes plus ou moins hétérogènes, soit en faisant varier leur température de préparation ce qui change la viscosité, soit en y ajoutant un composé insoluble ou un fondant, il a pu s'opposer aux deux défauts principaux, la tréssaillure et l'écaillage, qui résultent de l'accord imparfait des pâtes et des couvertes.

Sur les origines de la porcelaine en Chine; LECUR R. (*C. R.*, 1940, **211**, 262-264). — La fabrication de céramiques vitrifiées et translucides remonte en Chine au moins à la dynastie Song, c'est-à-dire au x^e siècle. Les céramistes chinois ont, bien avant cette époque, utilisé le kaolin. L'analyse d'une porcelaine chinoise de l'époque Song a montré que la pièce se déforme à une température inférieure à 1200°, ce qui s'explique par la présence dans la pâte d'un peu de plomb, utilisé comme fondant par les céramistes chinois pour compenser l'insuffisance de leurs moyens thermiques.

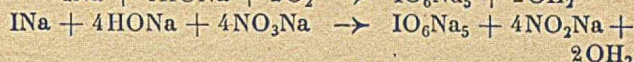
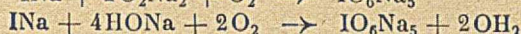
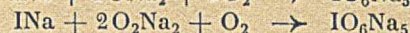
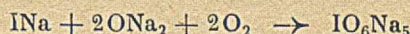
Remplacement de l'aluminium par le fer dans l'obtention de l'iodure de potassium par double décomposition; PATERNOSTO P. G. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 31-35). — Al peut remplacer Fe comme support de I₂ dans la préparation de IK par la méthode de double décomposition. Les principaux avantages de cette substitution sont la conservation plus facile de la poudre d'Al pur, le fait que Al étant un métal léger, il faut moitié moins d'Al en poids que de Fe pour se combiner à la même quantité d'I₂ et former I₆Al₂ au lieu de I₆Fe₃. Pour la réalisation pratique de la réaction :



les concentrations qui conviennent le mieux sont de 0,8 m pour I₆Al₂ et de 1 m pour CO₃K₂. Les rendements, exprimés en iode, par rapport à l'iode primitif combiné à Al, oscillent entre 98,5 et 99 0/0. De plus les recherches de I₂ libre, des iodates et de l'ion Al⁺⁺⁺ dans la solution d'iodure obtenue ont été dans tous les cas négatives.

Composé de borofluorure de potassium et d'anhydride sulfurique; BAUMGARTEN P. (*Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1940, **73**, 1397-1398). — Le borofluorure de K fixe SO₂ pour former un composé cristallisé, de composition F₄BK.4SO₂.

Orthoperiodate de sodium; ZINTL E. et MORAWIETZ W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 20-25). — Comme conséquence de la fixation exothermique de l'oxyde de sodium sur le périodate IO₄Na labile, il y a formation d'orthoperiodate de sodium IO₆Na₅ stable. Ce composé est également obtenu par l'action de l'oxygène libre sur les dérivés de l'iode correspondant à des degrés inférieurs d'oxydation. L'iode heptavalent se montre ainsi susceptible d'avoir une capacité de fixation pour les oxydes plus grande que le chlore heptavalent. L'orthoperiodate IO₆Na₅ peut provenir de l'iodure INa suivant l'une des équations suivantes :



Préparation du periodate acide de sodium IO₆Na₃H₂ à l'état de pureté.

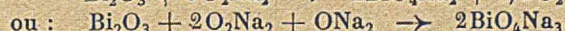
Sur la question de l'existence de silicophosphates de sodium anhydres; ZINTL E. et MORAWIETZ W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 12-15). — Par l'étude aux rayons X des produits résultant du chauffage entre 570° et 1120° de mélanges de silicate de sodium et de métaphosphate de sodium ou de silice et d'orthophosphate de sodium, l'existence d'un silicophosphate SiO₂.2P₂O₇Na₄, signalé en 1928 par SCHWARZ n'a pu être confirmée.

Monothioorthophosphate de sodium; ZINTL E. et BERTRAM A. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 16-19). — Préparation par la voie sèche du thiophosphate de sodium :



Obtention du composé hydraté : PO₃SNa₃.12OH₂.

Bismuthate de sodium; ZINTL E. et SCHEINER K. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 32-34). — Préparation de l'orthobismuthate de sodium à partir du peroxyde de sodium :



Equilibre dans le système oxyde de calcium anhydride phosphorique-eau; ELMORE K. L. et FARR T. D. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 580-586). — Etude de la solubilité de (PO₄H₂)₂Ca anhydre ou hydraté et de PO₄HCa dans des solutions aqueuses de PO₄H₃ (2 à 98 0/0) à 40°, à 75° et à 100° et dans des solutions de 27,5 à 98 0/0 du même acide à 25°.

Compatibilité des phosphates naturels fondus avec les superphosphates; MC INTIRE W. H. et HARDIN L. J. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **32**, 574-579). — Les superphosphates réagissent sur les phosphates naturels non traités en provoquant une diminution appréciable de P₂O₅ utilisable. Cette action devient très lente dans le cas des phosphates fondus par suite de la nature vitreuse de ces corps et de la formation d'une pellicule mince de phosphates basiques sur les particules vitreuses.

Nouvelle méthode d'obtention du nitrate et du chlorure de strontium à partir du sulfate de strontium en milieu aqueux et par séparation à l'aide de solvants organiques; SHREVE R. N. et WATKINS C. H. (*Ind. Eng. Chem.*, 1939, **31**, 1173-1178).

— La célestite finement pulvérisée est chauffée à 150-200° avec des solutions aqueuses concentrées de $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ ou de $\text{Cl}_2\text{Ca} \cdot \text{Cl}_2\text{Sr}$ formé et Cl_2Ca en excès sont séparés des sulfates par CH_3OH . Les chlorures sont ensuite transformés en carbonates puis en nitrates qui sont séparés par $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, $(\text{NO}_3)_2\text{Ca}$ étant seul soluble dans ce solvant.

L'équilibre entre le chlorure de magnésium ou la carnallite fondue et l'oxygène; TREADWELL W. D. et COHEN A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 433-449). — Etude de l'équilibre:



dans la carnallite fondue et pour le domaine de température (550-750° C) correspondant à l'électrolyse de Cl_2Mg industriel et du même équilibre pour Cl_2Mg pur. Détermination des pressions partielles des gaz à l'équilibre d'après la constitution à l'équilibre des corps fondus. On a calculé les chaleurs de formation suivantes: Cl_2Mg : 7,1 kcal, $2\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot \text{ClK}$: 5,6 kcal, $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot \text{ClK}$: 7,7 kcal, $\text{Cl}_2\text{Mg} \cdot 2\text{ClK}$: 10,0 kcal.

(Allemand.)

Préparation du chlorure de magnésium anhydre; TREADWELL W. D., COHEN A. et ZÜRER T. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 449-456). — On a préparé Cl_2Mg à 99,6 0/0 de pureté en traitant OMg pure par des mélanges de Cl_2 et CO au-dessus de 712° C. La réaction qui se produit est la suivante:

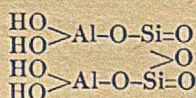


Etude préliminaire de l'équilibre en phase gazeuse de CO et CO_2 et de l'influence de Cl_2 sur cet équilibre. L'appareillage pour la préparation est entièrement en quartz.

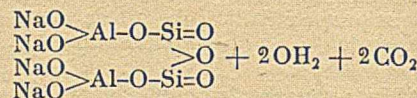
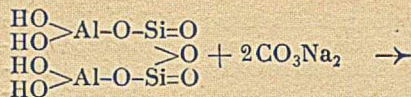
(Allemand.)

Nature chimique du carbonate basique de magnésium précipité; HEPBURN J. R. I. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 96-99). — Le sel est préparé par addition d'une solution de sulfate de Mg à des solutions de CO_3Na_2 . Les précipitations faites dans le domaine 1 M à 0,05 M permettent de conclure que la teneur en CO_2 du précipité (qui diminue en même temps que la concentration initiale à partir d'un rapport moléculaire OMg/CO_2 de 0,888 à 0,626) est une fonction continue de la teneur en CO_2 demeurant en solution. Il est possible que le carbonate basique fraîchement précipité soit produit par adsorption des ions HCO_3^- par l'hydroxyde de Mg . Les variétés commerciales de carbonate basique de Mg semblent être constituées par des mélanges d'hydroxycarbonate cristallisé $\text{Mg}(\text{OH})\text{HCO}_3$ et d'un produit amorphe. Le magnésium en solution après la précipitation est probablement sous forme d'hydroxycarbonate.

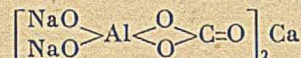
La décomposition du kaolin par les alcalis pour l'obtention de l'alumine; TREADWELL W. D. et SCHNEEBERGER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 1048-1058). — Les auteurs proposent la formule développée suivante pour la kaolinite:



Ils supposent que les réactions à chaud entre la kaolinite et un mélange de CO_3Na_2 et CO_3Ca se passent de la façon suivante: il y a d'abord réaction entre la kaolinite et CO_3Na_2 :



puis CO_3Ca réagit en donnant d'une part SiO_2 et d'autre part avec le reste aluminé un aluminocarbonate de Ca de formule:



enfin OH_2 réagit sur ce sel en donnant CO_3Ca et $\text{AlONa}(\text{OH})_2$. Ces vues sont confirmées par la quantité de CO_2 dégagée et par le rapport du nombre de molécules de CO_3Na_2 , CO_3Ca et de kaolinite entrant en réaction. Etude expérimentale en fonction de la température et du temps; détermination de la quantité de SiO_2 formée. Par hydrolyse, on dissout l'aluminé et le résidu insoluble constitué par $\text{CO}_3\text{Ca} + \text{SiO}_2$ a l'aspect d'un ciment.

(Allemand.)

Action de l'oxyde de carbone, de l'anhydride carbonique et du mélange de ces deux corps sur la poudre d'aluminium; PATERNOSTO P. G. et DE SANTIBANES J. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 37-42). — L'action de CO , de CO_2 ou du mélange $\text{CO}-\text{CO}_2$ sur la poudre de Al , chauffée au rouge sombre dans un tube de verre, provoque la combustion de cette dernière avec dépôt de carbone. L'emploi de Cl_3Al anhydre comme catalyseur accentue le phénomène de combustion. Si l'on fait agir CO sur la poudre d' Al chauffée au rouge vif dans un tube de porcelaine, on observe, en plus de la combustion de Al et du dépôt de C , la production d'un peu de C_3Al_4 probablement formé par union du C déposé avec Al , la température étant suffisante pour amorcer la réaction $4\text{Al} + 3\text{C} = \text{C}_3\text{Al}_4$. Dans les deux autres cas (CO_2 ou $\text{CO}-\text{CO}_2$), on n'observe pas de formation de C_3Al_4 . Cette méthode ne peut pas être considérée comme une méthode pratique et sûre de préparation de ce carbure.

Carbure d'aluminium. — Son obtention à partir de noir de fumée et de poudre d'aluminium; PATERNOSTO P. G. et DE SANTIBANES J. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 43-47). — Un mélange intime de poudre de Al et de noir de fumée, avec un excès d' Al par rapport à l'équation $4\text{Al} + 3\text{C} = \text{C}_3\text{Al}_4$, pour faciliter la formation du carbure par la chaleur de combustion de cet excès, chauffé pendant 45 minutes à 1000° C dans un creuset de terre, produit 39 à 40 0/0 de C_3Al_4 par rapport à la théorie. Des durées de chauffage inférieures diminuent le rendement, tandis que des durées supérieures ne l'augmentent pas. La simplicité du dispositif expérimental en fait une méthode pratique de préparation de C_3Al_4 .

Oxydes doubles à structure de sel gemme; ZINTL E. et MORAWIEZ W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 26-31). — Préparation des oxydes doubles de sodium et de lanthane O_2NaLa , de sodium et de cérium $\text{O}_3\text{Na}_2\text{Ce}$, de sodium et de praséodyme $\text{O}_3\text{Na}_2\text{Pr}$. Etude aux rayons X de ces composés, détermination des constantes réticulaires. Le premier oxyde a une structure non élucidée; les deux autres ont une structure type sel gemme avec:

$\text{O}_n\text{BA}_{n-1}$	a	r_A/r_B
O_3CeNa_2	4,82	0,96
O_3PrNa_2	4,84	0,98

Etude des combinaisons formées par le nitrate de thorium et les nitrates de potassium, de sodium et de lithium; BRASELITEN C. (*C. R.*, 1940, 211, 30-31). — Les différentes combinaisons formées par $(\text{NO}_3)_4\text{Th}$ avec NO_3K , NO_3Na et NO_3Li , ont été mises en évidence par trois méthodes: chaleurs de mélanges, écarts entre les densités trouvées et calculées, écarts entre les indices de réfraction trouvés et calculés. L'auteur a isolé à l'état pur les hydrates $2(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot \text{NO}_3\text{Na} \cdot 20\text{OH}_2$, $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot \text{NO}_3\text{Na} \cdot 7\text{OH}_2$, $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot \text{NO}_3\text{K} \cdot 7\text{OH}_2$, $2(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot \text{NO}_3\text{Li} \cdot 20\text{OH}_2$; à 40° les trois premiers donnent respectivement les hydrates à 8,2 et 1,5 OH_2 correspondants, tandis que le dernier fournit un sel basique. Tous ces hydrates se décomposent à 80° avec perte de NO_3H sans qu'on puisse obtenir un seul sel anhydre.

Etude des combinaisons formées par le nitrate de thorium et les nitrates d'ammonium, de rubidium, de césium; BRASELITEN C. (*C. R.*, 1940, 211, 326-328). — La triple détermination des chaleurs de mélange, des écarts entre densités trouvées et calculées, des écarts entre indices de réfraction trouvés et calculés a été faite sur les systèmes $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot \text{NO}_3\text{NH}_4$, $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot \text{NO}_3\text{Cs}$, $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot \text{NO}_3\text{Rb}$. Les points anguleux des courbes construites font prévoir l'existence des combinaisons: $5(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 4\text{NO}_3\text{NH}_4$ (isolé sous forme d'un hydrate à 25 OH_2 , chaleur de dissolution - 13,5 cal, donnant à 40° un hydrate à 11 OH_2 , chaleur de dissolution + 20,09 cal); $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot \text{NO}_3\text{NH}_4$ (isolé sous forme d'un hydrate à 8 OH_2 , chaleur de dissolution - 9,69 cal, donnant à 40° un monohydrate, chaleur de dissolution + 4,54 cal); $9(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 7\text{NO}_3\text{Cs}$ et $7(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 9\text{NO}_3\text{Cs}$ (isolé seulement $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 2\text{NO}_3\text{Cs}$); $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot \text{NO}_3\text{Rb}$ pour la courbe des chaleurs de mélange seule (isolé seulement $(\text{NO}_3)_4\text{Th} \cdot 2\text{NO}_3\text{Rb}$).

La chimie et la morphologie des sels basiques des métaux bivalents. VII. Le chlorure de nickel basique; FEITKNECHT W. et COLLET A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 1428-1444). — Etude de la précipitation de solutions de Cl_2Ni par HONa ; dans les solutions concentrées, on obtient un chlorure basique qui se transforme très lentement et difficilement en hydroxyde tandis que le chlorure basique formé dans les solutions diluées se transforme par vieillissement en hydroxyde; on a pu déterminer dans ce dernier cas le produit de solubilité de $(\text{HO})_2\text{Ni}$ et on l'a trouvé égal à $1,1 \times 10^{-16}$. On a étudié le vieillissement par chauffage du chlorure basique formé en solutions concentrées à diverses températures jusqu'à 200°; on trouve qu'il peut se former 5 chlorures basiques correspondant aux formules suivantes:

- I $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot (\text{HO})_2\text{Ni}$
- II $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 3(\text{HO})_2\text{Ni}$
- III $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 2(\text{HO})_2\text{Ni}$, 3 à 4 OH_2
- IV $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 3$ à 4 $(\text{HO})_2\text{Ni}$, $x\text{OH}_2$
- V $\text{Cl}_2\text{Ni} \cdot 6$ à 7 $(\text{HO})_2\text{Ni}$, $x\text{OH}_2$

III a une structure compliquée. I cristallise selon le type C 19 et II selon le type C 6. V est isomorphe des halogénures basiques verts de Co et str rhomboédrique. — **VIII. Le bromure de nickel basique;** *Id.* (*Ibid.*, 1444-1455). — Par addition de lessive de HONa à des solutions de Br_2Ni , on obtient du bromure de nickel basique dont on a étudié le vieillissement. On a mis ainsi en évidence l'existence de 6 bromures basiques répondant aux formules brutes suivantes:

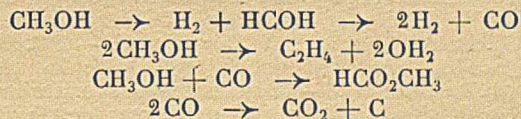
- I $\text{Br}_2\text{Ni} \cdot 3(\text{HO})_2\text{Ni}$
- II $\text{Br}_2\text{Ni} \cdot 2(\text{HO})_2\text{Ni} \cdot 4\text{OH}_2$

- III $\text{Br}_2\text{Ni} \cdot 7(\text{HO})_2\text{Ni} \cdot 8\text{OH}_2$
- IV $\text{Br}_2\text{Ni} \cdot 5(\text{HO})_2\text{Ni} \cdot 8\text{NH}_2$
- V $\text{Br}_2\text{Ni} \cdot 5(\text{HO})_2\text{Ni} \cdot 7\text{OH}_2$
- VI $\text{Br}_2\text{Ni} \cdot 7(\text{HO})_2\text{Ni} \cdot x\text{OH}_2$

Le premier de ces corps appartient au type de structure C 6, le 6° est rhomboédrique. On n'a pas encore éclairci la structure des autres. (Allemand.)

Les étapes de la formation de l'aluminate de nickel à partir des oxydes d'aluminium et de nickel; JANDER W. et GROBK. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, 245, 67-84). — Préparation de divers échantillons constitués par des mixtes $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONi}$ par chauffage de mélanges de ces oxydes en proportions équimoléculaires à des températures comprises entre 500° et 1200° pendant 6 heures. Mesure de la vitesse de solubilisation de l'alumine au cours de l'attaque de ces mixtes par l'acide chlorhydrique 0,5 n. Examen de ces mêmes échantillons aux rayons X; description de leurs couleurs. Etude de leur action catalytique sur la décomposition du méthanol. On déduit des résultats de ces déterminations les renseignements suivants.

A 1000°, l'action de l'alumine avec l'oxyde de nickel aboutit à formation du spinelle correspondant. A 730° la réaction de l'alumine avec l'oxyde de nickel fournit l'échantillon possédant le pouvoir catalytique maximum sur la décomposition thermique du méthanol dont l'intensité est alors plus grande à 400° et dont le schéma est:

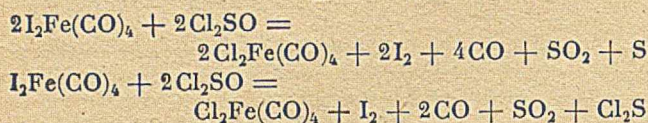


Interprétation générale des observations relatives à l'influence des différents échantillons $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ONi}$ expérimentés sur cette décomposition.

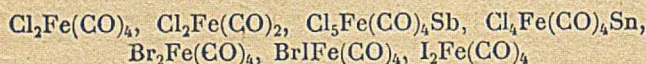
Etude du système $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{O}_3\text{Fe}_2$ par les spectres de réflexion ultraviolets; BERTON A. et BRASSEUR P. (*C. R.*, 1940, 211, 258-260). — On a déterminé par la méthode déjà décrite (*Ibid.*, 1938, 206, 1631 et 1958) les spectres de réflexion ultraviolets de poudres obtenues par évaporation puis calcination à 800° de mélanges de solutions de sulfate de fer et d'ammonium et de solutions de phosphate d'ammonium. Le rapport moléculaire $\text{O}_3\text{Fe}_2/\text{P}_2\text{O}_5$ était compris entre 0,282 et 2,43. Les résultats confirment l'existence du métaphosphate, du pyrophosphate, de l'orthophosphate ferrique et du phosphate basique $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{O}_3\text{Fe}_2$; celle d'un composé intermédiaire entre le pyro- et le métaphosphate tel que $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot \text{O}_3\text{Fe}_2$, n'a pu être établie avec certitude par cette méthode d'investigation qui fournit des recoupements utiles dans l'étude des systèmes solides et se montre d'un emploi commode et rapide lorsque l'absorption des composés est intense et caractéristique.

Sur les halogénures de fer carbonyle; HIEBER W. et WIRSCHING A. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, 245, 35-58). — Considérations et données bibliographiques sur les dérivés halogénés du fer pentacarbonyle: action des halogènes, des halogénures métalliques et non métalliques, des chlorures d'acides sur ce composé; action des halogénures sur l'iodure de fer tétracarbonyle. Résultats expérimentaux concernant l'action du monobromure d'iode sur le fer pentacarbonyle qui donne $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{IBr}$, l'action du monochlorure d'iode sur le même composé qui donne $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{ICl}$. Préparation du chlorure d'antimoine et de fer tétracarbonyle, $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SbCl}_5$ et du chlorure d'étain et de fer tétracarbonyle $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{SnCl}_4$. Action du chlorure de thionyle

sur le fer pentacarbonyle et sur l'iodure de fer tétracarbonyle; préparation du chlorure de fer dicarbonyle, se présentant en aiguilles cristallines brun foncé de densité $D_4^0 = 2,233$:



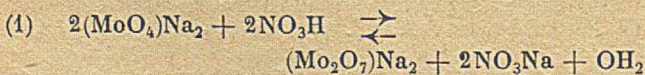
Etude de la vitesse de décomposition des halogénures de fer carbonyle en fonction de la température. La stabilité croît dans l'ordre suivant :



Contribution à l'étude du système $\text{WO}_3\text{-OH}_2$, III. Trioxyde hydraté de tungstène; BUCHHOLZ E. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 225-244). — Par réaction de ClH sur le tungstate d'argent et ultrafiltration du produit résultant, on a obtenu une solution limpide d'acide tungstique. A partir de cette solution se séparent, selon la température et la concentration en ClH, plusieurs hydrates définis de l'acide tungstique qui ont été caractérisés par l'analyse chimique, l'établissement de leurs diagrammes de dissociation et un examen aux rayons X. On a pu ainsi mettre en évidence les corps suivants : 1° Acide tungstique « blanc », instable, amorphe contenant plus de 2 molécules d'eau par molécule d'acide. 2° $\text{WO}_3 \cdot 2\text{OH}$, vert clair. 3° $\text{WO}_3 \cdot \text{OH}_2$, jaune. 4° $\text{WO}_3 \cdot 1/2\text{OH}_2$, blanc. 5° WO_3 anhydre. — **IV. Cristallographie de l'hydrate $\text{WO}_3 \cdot 2\text{OH}_2$;** Id. (*Ibid.*, 1940, **244**, 245-251). — Déterminations cristallographiques sur les cristaux monocliniques de l'hydrate $\text{WO}_3 \cdot 2\text{OH}_2$.

Etude de la formation des tungstates de baryum, de strontium, de calcium et de plomb en fonction du p_{H} ; BERKEM R. (*C. R.*, 1940, **210**, 731-733). — Les précipitations ont été réalisées sur des solutions de $\text{WO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{OH}_2$ de titres connus, additionnées de HONa, de ClH, de HCOOH ou de $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$ titrés et dont le p_{H} avait été déterminé colorimétriquement ou potentiométriquement. Le tableau donnant les rapports de W au métal dans les précipités analysés montre qu'en faisant varier systématiquement le p_{H} on observe, dans certaines limites, la formation d'un tungstate déterminé.

Action des acides minéraux sur les molybdates alcalins; FREY H. (*C. R.*, 1940, **211**, 503-506). — L'auteur a étudié par la méthode conductimétrique l'action de ClH et NO_3H sur les solutions de MoO_4Na_2 (I), $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{Na}_2$ (II), $\text{Mo}_2\text{O}_7\text{NaH}$ (III) et $7\text{MoO}_3 \cdot 3\text{ONa}_2$ (IV). Les courbes obtenues avec l'un ou l'autre acide sont identiques. (I) donne une courbe avec palier correspondant aux réactions (1) et (2); l'acidification ultérieure déplace $(\text{Mo}_2\text{O}_7)\text{H}_2$ selon la réaction (3).



(II) donne une courbe à palier plus court que celui de (I), les deux courbes sont ensuite superposables. (III) donne une courbe sans palier correspondant à la réaction (3). La courbe de (IV) est analogue à celle de (II). Les deux sels formés dans les réactions (1) et (2) ont

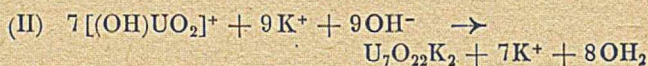
été isolés sous forme d'hydrates, le premier avec 5OH_2 , le second avec 2OH_2 . L'acidification des solutions de (I) provoque la transformation du radical $(\text{MoO}_4)^{-}$ en radical $(\text{Mo}_2\text{O}_7)^{-}$ dans le milieu de $p_{\text{H}} > 7,2$. Les solutions contiennent: pour $p_{\text{H}} 7,2 >$ le molybdate neutre $\text{MoO}_4\text{Na}_2 \cdot 2\text{OH}_2$ qui cristallise dans le système cubique; pour $p_{\text{H}} = 5,65$ le dimolybdate $(\text{Mo}_2\text{O}_7)\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ qui cristallise dans le système monoclinique; pour $p_{\text{H}} = 3,8$ le dimolybdate acide $(\text{Mo}_2\text{O}_7)\text{NaH}$; pour les p_{H} intermédiaires, des mélanges de ces sels.

Sur la constitution du nitrate d'uranyle et de sa solution dans l'éther; MÜLLER A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1353-1358). — Le nitrate d'uranyle, dans l'eau ou dans l'éther, existe avec 6 et 2OH_2 : $\text{UO}_2(\text{OH}_2)_6(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{OH}_2)_2(\text{NO}_3)_2 + 4\text{OH}_2$.

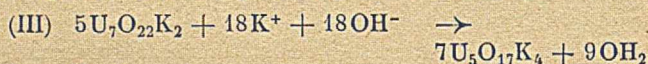
Sur les uranates de potassium; FLATT R. et HESS W. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1506-1512). — Les auteurs ont étudié le système $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2, \text{HOK}, \text{OH}_2$ et les différentes phases de l'action de HOK sur $(\text{NO}_3)_2\text{UO}_2$ sont les suivantes :



jusqu'au commencement de la précipitation ;

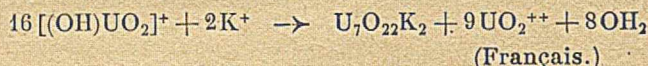


jusqu'à précipitation complète de l'uranium ;



jusqu'à réaction alcaline.

L'hydrolyse du nitrate basique d'uranyle correspond à la réaction ;



Etude des complexes d'iodure de plomb et de sodium; ROGER L. (*C. R.*, 1940, **211**, 388-390). — L'étude des isothermes du système $\text{I}_2\text{Pb-INA}$ à 0°, 25°, 40° et 50° C. révèle, entre ces limites de température, l'existence, dans les phases solides, de deux complexes: $\text{I}_2\text{Pb} \cdot \text{INA} \cdot 4\text{OH}_2$, aiguilles extrêmement fines, jaune vif, décomposable par l'eau et la lumière; et $\text{I}_2\text{Pb} \cdot 2\text{INA} \cdot 6\text{OH}_2$, assez gros cristaux jaune pâle, également décomposé par dilution de ses solutions.

Recherches sur l'électrolyse des solutions de sels de cuivre oxycarbonées; MÖLLER H. et LESCHIEWSKI K. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 329-334). — Electrolyse, entre électrodes de platine et avec diaphragme, de solutions ammoniacales d'oxyde et de sels de cuivre et de solutions chlorhydriques de chlorure cuivreux préalablement soumises à l'action de l'oxyde de carbone. Analyse des gaz émis au cours de l'électrolyse.

Phosphures de rhodium; FALLER F. E., STROTZER E. F. et BILTZ W. (*Z. anorg. Chem.*, 1949, **244**, 317-328). — Préparation d'une série d'échantillons phosphore-rhodium de compositions comprises entre $\text{P}_{0,19}\text{Rh}$ et $\text{P}_{2,985}\text{Rh}$ par combinaisons directes des éléments, soit dans des tubes de quartz scellés sous vide, soit par chauffage du métal dans un courant de vapeurs de phosphore. Etude des tensions de dissociation de ces mélanges; examen aux rayons X; mesure des densités. Mise en évidence des phosphures définis :



Calcul des chaleurs de formation. Etude du comportement de ces substances vis-à-vis des acides minéraux.

Complexes de platine-pyridine-oxalate d'ammonium; GORÉMYKIN V. I., GLADYSHEVSKAYA K. A. (*C. R. Moscou*, 1939, **23**, 242-244). — On substitue les radicaux oxalate et bioxalate par la pyridine et l'ammo-

niun dans les complexes des séries diamines ($PtA_1A_2X_2$) et (Pt_2AX_2) afin d'obtenir des oxalates tétramines.

Composés mixtes platine-hydroxylamine tétramines; GORÉMYKIN V. I. et GLADYSHEVSKAYA (*C. R. Moscou*, 1939, **23**, 544-547).

GÉOCHIMIE

La chaleur de diffusion de l'hélium comme critère de l'utilisation d'un minéral pour la détermination de l'âge des roches par la méthode de l'hélium; HERLING E. K. (*C. R. Moscou*, 1939, **24**, 570-573). — Influence de l'arrangement compact des cristaux sur la diffusion de l'hélium, (*Id. Ibid.*, 1939, **24**, 274-277). La méthode en question est applicable à des minéraux de structure compacte, dépourvus d'inclusions, non altérables et difficilement clivables.

Preuve d'existence du krypton dans l'iodyrite; HILLIS F. W., MC REYNOLDS R. C. et FEIRING E. B. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 128-129). — Identification par une raie spectroscopique à 5870,9 Å.

Le sélénium au Canada; BYERS H. G. et LAKIN H. W. (*Canad. J. Research.*, 1939, **17B**; 364-369). — L'existence d'une énorme superficie de sol sélénifère a été révélée par une recherche faite sur 300 échantillons de schistes, terrains et végétaux recueillis dans l'Alberta, le Saskatchewan et le Manitoba, la teneur en Se variant de 0,3 à 3,0 0/00 dans les schistes, de 0,1 à 6 0/00 dans les terres, et de 3 à 4190 dans les végétaux.

Recherches sur les propriétés physico-chimiques des argiles kaoliniques; LONGCHAMON L. et ZAJTMANN J. (*Bull. Soc. Franç. Minér.*, 1939, **62**, 5-88). — Minéral cristallisé et si finement divisé qu'il jouit également des propriétés des colloïdes, l'argile possède encore par sa constitution moléculaire une certaine réactivité d'ordre chimique. Les propriétés d'absorption sont communes aux argiles alumineuses et magnésiennes ainsi qu'aux zéolithes; la plasticité, par contre, est une propriété caractéristique des argiles. Ces argiles appartiennent à plusieurs types minéralogiques, mais la majeure partie est constituée par du kaolin dont la structure a été établie théoriquement par Pauling (*Proceed. Nat. Acad. Sc. Washington*, 1930, **16**, 123-578) et étudiée expérimentalement par Grüner (*Zeits. f. Krist.*, 1932, **83**, 75-88). La micelle kaolinique qui constitue les argiles est en général très petite, si bien que la surface totale des micelles peut être considérable et il est logique de considérer ce qui se passe à la surface de ces petites particules. De nombreux auteurs ont émis des hypothèses diverses sur la fixation des bases. Les auteurs ont étudié les variations du p_H des suspensions d'argile et un mode de l'électrodialyse. Ils ont appliqué ces méthodes à différentes terres de Provins, des Charentes et du Lot.

Considérations sur la silice et les silex des phosphates à Diatomées de l'Afrique du Nord; CAYEUX L. (*C. R.*, 1940, **211**, 169-172). — L'étude des grains phosphatés des gisements de la Tunisie, de l'Est algérien et du Maroc établit qu'ils représentent des portions de vases à Diatomées typiques phosphatisées. Le mécanisme de phosphatisation comportant l'élimination de la presque totalité de la silice, celle-ci s'est fixée dans les phosphates et les roches qui leur sont subordonnées. Ainsi s'explique l'existence dans le Nord africain d'un vaste groupe de silex procédant de diatomites marines et dont la distribution a été réglée sur le fond de la mer par une plus grande concentra-

tion de la vase calcaire, génératrice du ciment des phosphates consolidés. Leur constitution est analogue en tous points à celle des silex de la craie. Leur degré de fréquence étant en général loin de correspondre à la formidable réserve de silice des Diatomées originales, il est probable que la silice non fixée à l'état de silex a été réutilisée immédiatement pour la formation de nouvelles carapaces de ces Algues.

La potasse et le sol. Déplacement du calcium par le potassium; CLARENS J. et LACROIX J. (*C. R.*, 1940, **210**, 787-789). — On a déterminé systématiquement les étapes du déplacement des atomes d'H de la portion argileuse d'un sol par des atomes de Ca, en traitant des échantillons de cette terre par des quantités données de Cl_2Ca_n ; puis on a étudié de la même façon, par agitation avec une solution $n/10$ de NO_3K , le déplacement de Ca par K. L'étude des courbes obtenues montre que, dans une terre exclusivement calcique, K est fixé surtout pendant la première étape, et que son action ne se porte sur la seconde que lorsque la première est à peu près saturée de K.

Une variété d'allanite renfermant du glucinium; IMORI T. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 53-55). — On a trouvé dans le village de Iisaka une variété d'allanite renfermant 2,49 0/0 de OGI.

(Anglais.)

Recherches sur l'allanite de la région granitique d'Abukuma; HATA S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 142-129). — Des échantillons d'allanite provenant de 10 localités de la région granitique d'Abukuma ont été étudiés. La composition chimique de ces échantillons concorde avec la formule $X_2Y_3Z_3(O,OH)_{13}$ donnée par Machatschki pour l'allanite. Les teneurs en terres rares et en Mn varient considérablement avec la localité. Les allanites étudiées ont une teneur élevée en Mn. Les rapports de la quantité atomique de thorium à celle des terres rares et de celle des terres yttriques à celle des terres cériques dans l'allanite sont en relation étroite avec la composition chimique de la pegmatite qui la contient. La dureté de l'allanite semble augmenter avec sa teneur en Mn. On a construit un diagramme montrant la relation entre l'indice moyen de réfraction et la composition chimique de l'allanite. On voit que l'indice de réfraction de l'allanite augmente avec la teneur en terres rares et en fer.

(Anglais.)

Sur la diffusion du molybdène dans la terre arable et dans l'eau de mer; BERTRAND D. (*C. R.*, 1940, **211**, 406-408). — La méthode de dosage par calcination et colorimétrie utilisée pour les plantes (*Bull. Soc. Chim. France*, 1939, **6**, 1676) a été appliquée à 20 terres différentes où l'auteur a trouvé de 4,3 à 6. mg de Mo par kg. Le métal a également été décelé dans l'eau de mer de l'Atlantique et trouvé à la dose de 14,5 mg par k.g sec dans une vase de claire de la Tremblade.

Recherches géochimiques sur les volcans du Japon. IX. Détermination de la teneur en eau lourde des eaux des sources situées dans le voisinage du volcan Asama; SHIBATA Y., NOGUCHI K. et KANEKO O. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 274-

279). — La densité de l'eau de nombreuses sources situées près du volcan Asama a été déterminée et les résultats obtenus ont été comparés avec la densité de l'eau potable de Tokyo. Toutes ces eaux sont moins denses que l'eau de Tokyo. En portant en ordonnées les différences de densité et en abscisses la température des eaux étudiées, leur résidu sec, leur p_H ou leur teneur en certains ions, on a obtenu des graphiques d'où on a pu déduire certaines relations entre la densité et les autres propriétés des eaux naturelles. **XVIII. — Détermination de la densité des eaux obtenues par condensation des fumerolles**; OANA S. (*Ibid.*, 279-283). — Détermination de la densité d'eaux obtenues par condensation de fumerolles des volcans « Yakedake » et « Ioyama » et d'eaux minérales et thermales provenant des sources situées près du volcan « Yakedake ». La densité de l'eau de condensation des fumerolles est en général plus élevée que celle de l'eau potable de Tokyo tandis que celle des eaux minérales est plus faible. En portant en ordonnées les différences de densité et en abscisses la température de l'eau ou des fumerolles ou leur p_H , on a obtenu des graphiques d'où on a pu tirer certaines déductions. (Anglais.)

L'uranium dans les sources de Franzenbad; HOFFMANN J. (*Monatsh.*, 1940, **73**, 159-170). — Analyse de différentes roches et détermination de la teneur en uranium, dans des roches et des eaux de la région de Franzenbad (Sudetengau).

La présence de glucinium dans les eaux des sources chaudes de Matunoyama; KURODA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 305-306). — Description d'une méthode pour le dosage spectrographique du glucinium. La teneur en ce métal des eaux des sources chaudes de Matunoyama a été déterminée. (Anglais.)

La présence du germanium dans les eaux des sources chaudes de Senami; KURODA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 303-304). — La teneur en germanium des eaux des sources chaudes de Senami a été déterminée par la méthode spectrographique. (Anglais.)

Etude chimique de l'Océan Pacifique Occidental. IV. L'indice de réfraction de l'eau de mer; MIYAKE Y. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 239-242). — Les indices de réfraction de l'eau de mer ayant différentes teneurs en chlore ont été déterminés et la for-

mule empirique suivante a été obtenue : $n_D^{25} = 1,33249,7 + 0,000334 Cl$. L'hypothèse suivant laquelle la réfraction de l'eau de mer est la somme des réfractions individuelles de l'eau pure et des sels dissous a été vérifiée expérimentalement et théoriquement. (Anglais.)

L'anhydride carbonique dans les mers arctique et antarctique; DEACON G. E. R. (*Nature*, 1940, **145**, 250-252). — Rappel des observations de Buch K. sur les relations existant entre la teneur en CO_2 de l'eau de surface des océans arctique et antarctique, et la température, le p_H et la teneur en Cl de ces mêmes eaux. L'activité biologique et les courants tendant à mélanger l'eau des profondeurs avec celle de surface ont aussi leur influence sur la teneur en CO_2 .

Composition isotopique de l'eau de pluie; TEISS R. V. (*C.R. Moscou*, 1939, **23**, 674-678). — Mesures de densités d'eaux de pluie de diverses régions. Composition isotopique de l'eau de quelques rivières et lacs de l'U. R. S. S. (*Id. Ibid.*, 1939, **23**, 779-752). On constate que l'eau des lacs est plus dense que celle des rivières; l'eau des rivières alimentées par la fonte des neiges n'est pas utilisable comme étalon de composition isotopique car elle est plus légère que celle des autres rivières.

La température et la densité de l'eau de mer à Marseille; ROUCH J. (*C. R.*, 1940, **211**, 654-657). — Le dépouillement des registres renfermant les observations quotidiennes du marégraphe de Marseille depuis dix ans (1930-1939) révèle que la température moyenne de l'eau de mer à midi est minima en Février ($12^{\circ}3$) et maxima au mois d'Août ($21^{\circ}7$); que les valeurs extrêmes observées ont été $27^{\circ}5$ en Juillet 1938 et 10° en Février 1933 et Février 1935, que les écarts d'un jour peuvent dépasser 10° . La comparaison de ces variations avec celles de la température de l'air montre que l'influence réchauffante de la mer en hiver est beaucoup plus importante que son influence rafraîchissante en été. L'influence des vents est notable aussi, surtout en été. Quant à la densité de l'eau de mer, elle présente une variation très régulière au cours de l'année, avec maximum en Février et minimum au mois d'Août. Enfin la salinité est plus forte en hiver sans doute à cause de la montée, sous l'influence du mistral, d'eaux plus profondes et plus salées.

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Relations existant entre la structure, le diagramme de dispersion réfractométrique et le poids moléculaire des hydrocarbures; DE KOK W. J. C. et WATERMAN H. I. (*Chimie Industrie*, 1940, **44**, 91-104). — L'examen d'un très grand nombre d'hydrocarbures saturés, éthyléniques, de naphthènes penta- et hexacarbocycliques et d'hydrocarbures aromatiques alcoylés a permis de trouver des formules de dispersion générales pour chaque série. On trouve ainsi, G_1 et C étant des raies du spectre de l'hydrogène et M le poids moléculaire du carbure :

$$\text{Pour les paraffines : } (n_{G_1} - n_C) = \left(133 - \frac{2660}{M}\right) \cdot 10^{-4}$$

$$\text{Pour les oléfines : } (n_{G_1} - n_C) = 133 \times 10^{-4}$$

Pour les composés monocycliques :

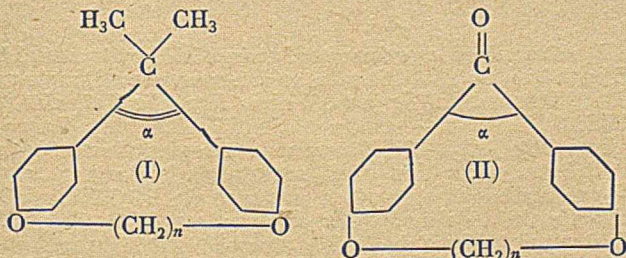
$$(n_{G_1} - n_C) = \left(133 - \frac{1220}{M}\right) \cdot 10^{-4}$$

Pour les dérivés benzéniques monocycliques alcoylés :

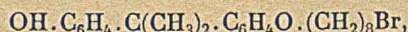
$$(n_{G_1} - n_C) = \left(184,5 + \frac{6760}{M}\right) \cdot 10^{-4}$$

Examen du cas de mélanges de plusieurs hydrocarbures et de l'emploi que l'on peut faire de la dispersion réfractométrique pour trouver le pourcentage des constituants dans les cas favorables : on détermine d'abord la dispersion du mélange d'hydrocarbures aromatiques, de naphthènes hexacycliques, de paraffines, puis celui du mélange hydrogéné jusqu'à saturation ; on déduit des 2 mesures le pourcentage gravimétrique des diverses espèces de carbures.

Recherches sur les angles de valences, la stabilité de l'angle tétraédrique de l'atome de carbone; LÜTTRINGHAUS A. et BUCHHOLZ K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 134-145). — L'étude des angles de valences α du C méthanique dans les composés cycliques des types (I) et (II) montre que cet



angle est notablement supérieur à la normale, il atteint 160° dans (II) avec $n=12$. On a préparé les composés suivants : *Ether bromooctylique du (dioxo-4.4'-biphényl)-diméthyl-méthane* :



cyclisé par CO_2K_2 dans l'alcool amylique en *octaméthylèneéther* correspondant (I avec $n=8$), F. 106° ; *ether bromodécylique*..., $\text{Eb}_{0,01}$: $230-235^\circ$, cyclisé en (I) avec $n=10$, F. 60° , *A. Ether bromodécylique de la dioxo-4.4'-benzophénone*, F. 99° , cyclisé en (II) avec $n=12$, F. 139° .

Sur le rapport entre les angles de valence et la tendance à l'isomorphie pour quelques atomes et pseudoatomes bivalents; LÜTTRINGHAUS A. et HAUSCHILD K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 145-153). — Le fluorène forme des cristaux mixtes avec l'oxyde et avec le sulfure de diphénylène ; l'oxyde et le sulfure de diphénylène forment aussi des cristaux mixtes ; tandis que l'oxyde de dianisyle forme avec le dianisylméthane et le sulfure de dianisyle, des eutectiques. Ces résultats sont parallèles à ceux obtenus dans la détermination des angles de valence de O et CH_2O dans ces composés.

Répartition de la chaleur de formation des molécules organiques sur un incrément de liaison; REBER M. (*Monatsh*, 1940, **74**, 57-81). — En associant à chaque atome entrant dans une liaison organique une grandeur arbitraire dénommée « postulat », il est possible de calculer les chaleurs de formation des différentes liaisons organiques. Les chaleurs de formation des paraffines, comme aussi leur chaleur de combustion sont additives. Cela n'est vrai qu'en première approximation pour les cycloalcanes.

Sur un p,p'-biradical du biphenyle du type du triphénylméthyle; THEILACKER W. et OZEGOWSKI W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 33-41). — La *m*-tolidine est transformée, par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque, en *diméthyl-2.2'-dicyano-4.4'-biphénylène*, F. $106-108^\circ$, Eb_2 : 176° , hydrolysé en *acide dicarboxylique-4.4'* correspondant, F. $330-332^\circ$, dont l'ester *diéthylrique*, F. 70° est condensé avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ en *diméthyl-2.2'-bis-biphényloxyméthyl-4.4'-biphénylène*, F. 174° , *ether diéthylrique*, F. $199-200^\circ$; le *dichlorure* $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{Cl}_2$, F. $207-210^\circ$, correspondant à ce glycol, traité par Mg, fournit le *diméthyl-2.2'-bis-(biphénylméthyl)-4.4'-biphénylène* [$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2$], F. $176-178^\circ$, *per-*

oxyde $\text{C}_{40}\text{H}_{32}\text{O}_2$, se ramollissant à $152-153^\circ$, puis déc. à température plus élevée.

Action des radicaux libres sur le para-hydrogène, radicaux dipyridinium; SCHWAB G. M., SCHWAB-AGALLIDIS E. et AGLIARDI N. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 279-285). — L'action du para-hydrogène sur les radicaux libres antérieurement indiquée (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 95), a été utilisée, concurrentement avec les mesures de moment magnétique, pour déceler la présence des radicaux libres. Le N,N'-dibenzyl- γ - γ' -dipyridinium n'est pas biradical vis-à-vis du para-hydrogène ; le monochlorure de N,N'-dibenzyl- γ - γ' -dipyridinium est complètement dissocié en monoradical.

COMBINAISONS ORGANO-MÉTALLIQUES

La mercuration de quelques dérivés simples de la γ -pyrone; FILES J. R. et CHALLENGER F. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 663-670). — La γ -pyrone, traitée

par l'acétate mercurique, puis par ClH, fournit la *dichloromercure- γ -pyrone*, $\text{C}_5\text{H}_2\text{O}_2(\text{ClHg})_2$; la *diméthylpyrone* donne $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2(\text{ClHg})_2 \cdot \text{HgCl}_2$. Les *oxy- γ -pyrones*

(acides méconique, pyroméconique, coménique et koji-que) sont mercuées en position ortho par rapport à l'hydroxyle, avec formation d'anhydrides de dérivés monoxymercures; ces anhydrides sont facilement transformés en dérivés chloromercures. L'acide pyroméconique forme un dérivé dichloromercure $C_5H_2O_3(ClHg)_2$, qui paraît contenir un groupe oxymercure et un groupe chloromercure vrai. Le comportement des oxy- γ -pyrones à la mercuration ressemble à celui des phénols, le traitement des produits formés par IK en solution aqueuse, ou par Na_2S , élimine Hg. La mercuration de l'acide méconique est accompagnée d'une décarboxylation, il se forme un dérivé de l'acide coménique. Les dérivés mercures des acides coménique et pyroméconique ont été transformés en dérivés bromés connus; on a aussi préparé l'acide iodopyroméconique $C_5H_3O_2I$, déc. à 110° . Tous ces composés mercures sont amorphes, insolubles et infusibles.

Synthèse d'acides alcoylamino-4-azo-benzène-

COMPOSÉS ACYCLIQUES

L'hexafluorazométhane; RUFF O. et WILLENBERG W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 724-729). — La meilleure préparation de l'hexafluorazométhane $CF_3-N=CF_3$, F. — 133° , Eb₇₆₀ = — $31^\circ,6$, D_{32,7} = 1.487, consiste à chauffer $ICN + CF_5$ à $125-145^\circ$, en tube fermé; il se forme en même temps de l'hexafluordiméthylamine $(CF_3)_2NH$, Eb. = — $6^\circ,3$. L'hexafluorazométhane est inaltéré par l'eau dans laquelle il est très peu soluble; il est peu réactif; il détone dans la flamme ou par l'étincelle électrique en donnant principalement N et C_2F_6 ; agité avec Hg il est déc. en N et C_2F_6 ; son spectre d'absorption est analogue à celui de l'azométhane.

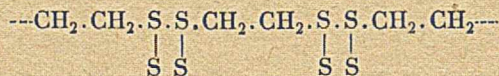
L'action des pentols (pentane-pentols) sur la conductibilité électrique de l'acide borique: BÖESEKEN J. et FURNÉE J. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 97-104). — L'étude de l'action exercée par les pentols sur la conductibilité de l'acide borique montre que les augmentations de conductibilité produites par ces composés se situent nettement entre celles du tétrol d'un côté et celles des hexols de l'autre. Il existe des différences très grandes entre les augmentations de conductibilité produites par les différents pentols. Pour une concentration de 0,25 m du polyol dans une solution $m/2$ d'acide borique, l'augmentation est de $54,5 \times 10^{-6}$ mhos dans le cas de l'adonitol, de $194,2 \times 10^{-6}$ mhos dans celui de l'arabitol et de $418,0 \times 10^{-6}$ mhos dans celui du xylitol. Ce résultat peut être interprété par le même raisonnement que celui qui a permis d'expliquer d'une façon satisfaisante les différences entre les augmentations observées chez les acides tartrique et antitartrique ou leurs éthers alcoylliques et chez les hydrobenzoïnes. En admettant que la répulsion mutuelle des groupes CH_2OH ou $CHOH.CH_2OH$ est plus grande que celle des groupes OH, on peut montrer que la chance de formation d'un borocomplexe augmente lorsqu'on passe de l'adonitol à l'arabitol et de celui-ci au xylitol. L'hypothèse générale que les molécules sont mobiles et que les groupes exécutent des mouvements oscillatoires par rapport à des états d'équilibre déterminés par les forces répulsives, a été confirmée par cette recherche.

Déshydratation catalytique des glycols amyliques; BEATI E. et MATTEI G. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 21-28). — Etude de la déshydratation dans la phase vapeur des composés suivants: pentanediols 1,2, 1,4 et 1,5 et butanediol-1,3 en employant comme catalyseurs le sulfate basique de Al calciné à 400° , le kaolin calciné à 550° ou le phosphore. La déshydrata-

arsoniques-4; ADLER S., HASKELBERG L. et BERGMANN F. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 576-578). — On a préparé les alcoylanilines $R.NH.C_6H_5$, avec $R = sec-butyle$, Eb₂₂: $112-114^\circ$; $sec-butylcarbinyle$, Eb₂₅: 142° ; $méthyl-2-pentyle$, Eb₂₂: 138° ; $dodécyle$, F. 28° , Eb_{0,2}: 140° ; $tétradécyle$, F. 42° , Eb₄: 180° ; $octadécyle$, F. 42° , Eb_{0,6}: 196° ; et les acides alcoylamino-4-azobenzène-**arsoniques-4'** $R.NH.C_6H_4.N=N.C_6H_4.AsO_3H_2$, avec $R = CH_3(CH_2)_2$, F. 310° (déc.); C_2H_5 , F. 277° (déc.); $n-C_3H_7$, F. 236° (déc.); $n-C_4H_9$, crist., isobutyle, F. 303° (déc.); $sec-butyle$, crist. avec 1 mol alcool; $n-C_5H_{11}$, crist., isoamyle, crist. ressemblant à CrO_3 ; $sec-butylcarbinyle$, F. 245° (déc.); $méthyl-2-pentyle$, F. 261° (déc.); $n-hexyle$, F. 270° (déc.); $n-heptyle$, $n-dodécyle$, $n-tétradécyle$ et $n-octadécyle$, crist.; $cyclohexyle$, F. 292° (déc.); $benzyle$, F. 340° (déc.); $cholestéryle$, F. 237° (déc.). La toxicité de ces acides arsoniques diminue quand le poids mol de R augmente, le dérivé octadécyle est légèrement actif contre les trypanosomes.

tion du pentanediol-1,2 en présence de ces 3 catalyseurs conduit à l'aldéhyde valérique. En présence de phosphore, il se forme de petites quantités de pentadiènes. La déshydratation du pentane diol-1,4 en présence de kaolin et de sulfate de Al conduit au tétrahydro-méthylfurane, tandis qu'avec P, il se produit surtout du pentadiène-1,3. Ce composé se forme, au moins pour la plus grande partie à partir de l'oxyde qui est le stade intermédiaire de la réaction. Dans le cas du pentane diol-1,5, on obtient avec le sulfate de Al et le kaolin du tétrahydro-pyrane et avec P, du pentadiène-1,3. Discussion du mécanisme de la déshydratation catalytique des diols.

Sur le thiocol; PROSKÉ G. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 344-346). — Nouvelle matière première à propriétés élastiques, le thiocol ne peut cependant pas être employé seul comme succédané du caoutchouc. Certaines de ses propriétés sont meilleures que celles de celui-ci: résistance aux solvants organiques, à l'ozone, à l'ultra-violet, mais d'autres nettement moins bonnes: élasticité, solidité, extensibilité. L'examen aux rayons X permet d'écrire la formule du thiocol: $(C_2H_4S_4)^n$ sous la forme développée:

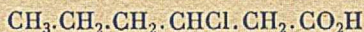


Recherches sur les parfums aldéhydiques. II. Synthèse de l'aldéhyde pèlargonique; ISHIKAWA S. et MIYATA A. (*Sc. rep. Tokyo Bunrika Daigaku-A*, 1939, **3**, 257-263). — 1° On obtient l'aldéhyde pèlargonique $CH_3-(CH_2)_7-CHO$ avec un rendement de 20 0/0 de la théorie, par action de O_3 sur l'acide oléique en suspension dans une solution aqueuse de SO_3Na additionnée de décaline. 2° En oxydant par $(CH_3-CO)_2Pb$ l'ester méthylique de l'acide dioxy-9,10 stéarique (provenant de l'huile de ricin) on obtient un mélange d'aldéhyde pèlargonique (rendement 50 0/0 de la théorie) et d'acide nonanal-4-oïque-8. Cette oxydation s'effectue dans un mélange d'acide et d'anhydride acétiques, en ajoutant peu à peu Pb_3O_4 . (Allemand.)

Sur les deux formes des dinitro-2,4-phénylhydrazones de l'éthylisopropyl-cétone et de quelques autres méthyl- et éthylicétones; DIRSCHERL W. et NAHM H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 448-450). — La dinitro-2,4-phénylhydrazone de l'éthylisopropylcétone existe sous deux formes, cristaux rouge orangé F. $111-113^\circ$, et cristaux jaune clair

qui se transforment dans la variété rouge à 84-88°. Il n'a pu être isolé deux formes des *dinitrophénylhydrazones* de : *acétone*, F. 122-124°, *méthyléthylcétone* F. 116-117°; *méthyl-n-butylcétone*, F. 106-109°, *méthyl-sec-butylcétone*, F. 71°, 5-72°, 5, *méthylisobutylcétone*, F. 92-94°, *éthylpropylcétone*, F. 149-151°, *méthylisoamylcétone*, F. 93-94°, et *acétophénone*, F. 238-240°.

Sur la migration des atomes d'halogène dans les chaînes carbonées et dans les noyaux; NENITZESCU C. D., GAVAT I. G. et COCORA D. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 233-237). — La condensation de l'acide hexène-2-oïque-1 avec C_6H_6 , par Cl_3Al , fournit l'acide *phényl-5-caproïque*, E_{b1} : 143°, *chlorure d'acide*, E_{b11} : 138°. *amide*, F. 75°, ce qui est expliqué par la formation intermédiaire d'un dérivé chloré :



suivie de migration de Cl avec éloignement de CO_2H . L'acide hexène-2-oïque-1 est aussi isomérisé par Cl_3Al avec éloignement de la double liaison de CO_2H (il se forme en même temps un acide chlorocaproïque, E_{b11} : 94-97°), tandis que l'acide cyclohexène-1-carbonique-1 n'est pas isomérisé par Cl_3Al . L'acide méthyl-3-hexène-2-oïque-1 a été condensé avec C_6H_6 en *acide méthyl-3-phényl-5-caproïque*, $E_{b1,5}$: 138-140°, *chlorure d'acide*, E_{b5} : 119°, *amide*, F. 78°, et dont la synthèse a été effectuée à partir du *phényl-4-pentanol-2*, E_{b15} : 124-125°, par l'intermédiaire du *phényl-4-bromo-2-pentane*, E_{b10} : 115°, qui a été condensé avec le malonate d'éthyle. La condensation de l'acide sorbique avec C_6H_6 a donné l'acide *phényl-5-caproïque* ci-dessus, inattendu.

La caractérisation des acides gras α -halogénés; ZETZSCHE F. et RÖRTGER G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 50-56). — Les acides α -halogénés sont caractérisés à l'état de N-halogénoacyl-N'-bis-p-diméthylaminophénylurées R.CHCl.CO-Uréide, par réaction avec la carbo-bis-(p-diméthylaminophénylimide). Ces uréides ont été préparées avec les acides : α -chloropropionique, F. 138°, α -chloro-n-butyrique, F. 146°, α -chlorocrotonique, F. 136-136°, 5, *phénylchloracétique*, F. 141°, *monochloracétique*, F. 154°, *dichloracétique*, F. 145-146°, *trichloracétique*, F. 122°, α -bromopropionique, F. 141°, α -bromo-n-butyrique, F. 142°, α -bromoisovalérique, F. 148°, 5, α -bromo-n-caproïque, F. 137°, α -bromo- α - β -diméthylbutyrique, F. 124°, α -bromopalmitique, F. 101°, α -bromo-n-tétracosanoïque, F. 104°, α -bromomélistique, F. 97-98°, α -méthyl- α - β -dibromobutyrique, F. 138°, β -phényl- α - β -dibromopropionique, F. 156°, *monobromacétique*, F. 165-170°, *tribromacétique*, déc. à 122°, α -iodopropionique, F. 143°, α -iodomélistique, F. 89°, *mono-iodoacétique*, F. 165° (déc.), β -chloropropionique, F. 158°, β -chloro-n-butyrique, F. 151°, β -bromopropionique, F. 155°, β -bromo-n-butyrique, F. 143°, β -bromo- β -phénylpropionique, F. 152°, *hexabromostéarique*, F. 153°, *bromofenchane-carbonique*, F. 160°, et β -iodopropionique, F. 141°.

Sur un acide isocarbone, monomère de peroxyde; BACKER H. J. et STRATING J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 316-317). — L'ozonolyse du produit d'addition de SO_2 au tert-butyl-2-butadiène-1.3 fournit un acide $(CH_3)_3C-CO-CH_2-SO_2-CH_2-CO_2H$, F. 103-104°, qui présente les propriétés d'un peroxyde d'aldéhyde.

Sur l'influence du solvant et de la température sur la vitesse d'oxydation de quelques substances organiques par l'acide chromique II; SNETHLAGE H. C. S. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 111-130). — La vitesse (v) de la réaction entre l'acide oxalique et l'acide chromique a été déterminée dans des mélanges de SO_4H_2 et d'eau renfermant de

à 95,8 0/0 de SO_4H_2 aux températures de 303°,0 K et de 323°,0 K. La méthode la plus appropriée pour étudier l'influence du solvant consiste à calculer n_1 et n_2 d'après l'équation $v = K \times C_1^{n_1} \times C_2^{n_2}$. On a trouvé que n_1 variait entre 1 et 2 et n_2 entre 1 et 1,51. Par conséquent, l'effet de la composition du solvant varie avec la concentration des corps réagissants. L'addition de SO_4H_2 à l'eau diminue la vitesse de la réaction jusqu'à ce qu'un minimum soit atteint. La vitesse présente un optimum dans SO_4H_2 à 70 0/0. La phase initiale de la réaction présente dans les solvants qui renferment plus de 60 0/0 de SO_4H_2 des vitesses anormales (trop lentes). Ce phénomène n'est pas produit par l'effet d'aucun produit de la réaction, ni par une réaction entre le solvant et les corps réagissants. On suppose qu'il est la conséquence de la formation lente d'un composé entre les corps réagissants avant la véritable décomposition. Les coefficients de température sont en relation étroite avec la composition du solvant; ils varient entre 4,32 (H_2O) et 8,8 (SO_4H_2 à 70 0/0) à 20° (303°,0-323°,0 K). Ils présentent un optimum dans SO_4H_2 à 70 0/0 et un minimum dans SO_4H_2 à 80 0/0. Dans H_2O et SO_4H_2 dilué, on ne peut pas obtenir une oxydation complète car une partie de l'acide oxalique est lié par le produit de réduction de l'acide chromique. En prenant cela en considération, la phase initiale de la réaction dans H_2O peut être représentée par la formule d'une réaction trimoléculaire qui peut aussi être appliquée aux solutions dans SO_4H_2 à 13,4 0/0 dans lesquelles une oxydation complète est obtenue.

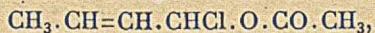
Sur les anhydrides mixtes des acides phosphorique et acétique; LYNEN F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 367-375). — Le phosphate de triacétyle, F. 59-61°, est obtenu par action du chlorure d'acétyle sur PO_4Ag_3 , ce phosphate est hydrolysé par l'eau glacée en *phosphate de biacétyle*, qui peut lui-même être hydrolysé successivement en phosphate de monoacétyle et PO_4H_3 . Le phosphate de monoacétyle a aussi été préparé à partir du sel de Ag du phosphate de bibenzyle, lequel, traité par le chlorure d'acétyle, donne le phosphate de bibenzyle et d'acétyle dont l'hydrogénation sur Pd fournit le phosphate de monoacétyle.

L'enrichissement de l'anhydride acétique par les carbures de calcium et d'aluminium; ROLLETT H. et LEMÜLLER A. (*Monatsh*, 1940, **73**, 197-199). — L'anhydride acétique est sans action sur les carbures de calcium et d'aluminium, tandis que l'acide donne les acétates correspondant. Cette propriété permet d'enrichir l'anhydride par distillation en présence des carbures.

Déplacement des substituants des polymères vinyliés; WALL F. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 803-806). — L'emploi d'une méthode statistique permet de prévoir la fraction de chlore restant dans un mélange de polymères de chlorure de vinyle et d'acétate de vinyle, après traitement par le zinc, en supposant que les acétates sont répartis au hasard. On doit considérer deux cas; d'abord un couplage en 1-3 avec l'hypothèse que seulement les Cl^- placés en 1-3 peuvent être déplacés; ensuite un couplage au hasard dans lequel seuls les Cl^- 1-2 et 1-3 peuvent être déplacés par Zn, ces deux déplacements 1-2 et 1-3 étant également probables. Ces deux possibilités donnent pour la fraction f respectivement les valeurs $f = e^{-2x}$ et $f = e^{-x}(1 - x/2)$, x étant la fraction moléculaire de Cl^- des substituants.

Sur l'acétate d' α -chlorocrotyle; SPÁTH E. et SCHMID H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 243-248). — L'aldéhyde crotonique forme avec le chlorure d'acé-

tylène un produit d'addition, qui répond à la constitution de l'acétate d' α -chlorocrotyle :



$\text{Eb}_{8,5}$: 64-66°, et non $\text{CH}_3 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}=\text{CH} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, comme l'ont indiqué divers auteurs ; son ozonolyse donne en effet de l'aldéhyde acétique. L'aldéhyde n -butyrique et le chlorure d'acétyle fournissent l'acétate d' α -chloro- n -butyle $\text{Eb}_{9,5}$: 51-52°.

La courbe des points de fusion des esters de l'acide dioxystérique de l'huile de ricin ; ISHIKAWA S. et KURODA E. (*Sc. rep. Tokyo Bunrika Daigaku-A*, 1939, 3, 265-271). — On prépare les esters correspondant à 14 alcools normaux primaires. Les points de fusion trouvés sont les suivants : méthyl-ester : 110° ; éthyl : 106° ; propyl : 100°,6 ; butyl : 93° ; amyl : 93°,7 ; hexyl : 92°,2 ; heptyl : 94°,3 ; octyl : 93°,4 ; nonyl : 95°,4 ; décyl : 94°,9 ; dodécyl : 95°,6 ; tétradécyl : 96°,6 ; hexadécyl : 97°,4 ; octadécyl : 98°,2. La courbe passe par un minimum pour l'ester n -hexylique. Les esters à nombre pair de C se distinguent par leurs points de fusion relativement plus bas que ceux des esters impairs. Conclusion sur l'existence d'une « température de convergence ». (Allemand.)

Sur quelques esters de l'acide dihydrochaulmoogrique et de l'alcool dihydrochaulmoogrique ; BURSCHKIES K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 405-408). — Le chaulmoograte d'éthyle a été hydrogéné, sur oxyde de Pt, en dihydrochaulmoograte d'éthyle, $\text{Eb}_{0,05}$: 210-220°, réduit par Na et l'alcool en dihydrochaulmoogrique $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}$, F. 29-30°, $\text{Eb}_{0,2}$: 180°, oléate de ce dernier, huile, $\text{Eb}_{0,15}$: 260-266°, cinnamate, $\text{Eb}_{0,05}$: 255-265° ; l'acide dihydrochaulmoogrique, F. 71°, $\text{Eb}_{0,2}$: 200-210°, a été transformé en chlorure d'acide, $\text{Eb}_{0,1-0,2}$: 205-215°, puis en esters benzylque, $\text{Eb}_{0,2}$: 220-230°, oléique, $\text{Eb}_{0,1}$: 256-270°, et du cholestérol, F. 94°.

Synthèse de l'ester β -glycérophosphorique de la choline, ARNOLD H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 87-90). — La réaction du bromure de triméthyl- $(\beta$ -brométhylammonium) sur le β -glycérophosphate d'Ag fournit l'ester β -glycérophosphorique de la choline, F. 104-105°.

Sur les phosphatides de chaulmoogra ; ARNOLD H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 90-94). — La réaction du bromure de triméthyl- $(\beta$ -brométhyl)-ammonium sur le monohydno-carpoyl- β -glycérophosphate d'Ag et sur le chaulmoogroyl-hydno-carpoyl- β -glycérophosphate d'Ag fournit respectivement les esters monohydno-carpoyl- β -glycérophosphorique et chaulmoogroyl-hydno-carpoyl- β -glycérophosphorique de la choline.

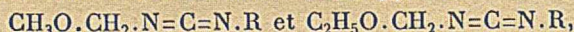
Sur quelques hydrates des sels d'ammonium quaternaires ; FOWLER D. L., LOEBENSTEIN W. V., PALL D. B. et KRAUS C. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1140-1142). — Etude des hydrates suivants : $\text{N}(\text{OH})(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4 \cdot 31\text{OH}_2$ de P. F. 30,2°C, $\text{NF}(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4 \cdot 18\text{OH}_2$ de P. F. 37°, $\text{N}(\text{OH})(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{i})_4 \cdot 32\text{OH}_2$ de P. F. 31°, $\text{C}_2\text{O}_4[(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4\text{N}]_2 \cdot 38\text{OH}_2$ de P. F. 20-25°, $\text{NCHO}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4 \cdot 33\text{OH}_2$ de P. F. 12,5°, $\text{NBr}(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4 \cdot 26\text{OH}_2$ de P. F. 14,5° ; ces hydrates sont particulièrement solubles.

Les auteurs ont étudié avec moins de précision les hydrates suivants : $\text{NCO}_2(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{i})_4 \cdot 50\text{OH}_2$, de P. F. 15-20°, $\text{NCH}_3\text{CO}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4 \cdot 60\text{OH}_2$, de P. F. 10-15°, $\text{NC}_2\text{H}_5\text{CO}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4 \cdot 50\text{OH}_2$ de P. F. 17°, $\text{NC}_6\text{H}_5\text{CO}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4 \cdot 35\text{OH}_2$ de P. F. 3,5°, $\text{NNO}_3(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4 \cdot 27\text{OH}_2$ de P. F. 5,8°, $\text{NCl}(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4 \cdot 30\text{OH}_2$ de P. F. 15°. Le sulfate et le chromate de tétrabutyl- n -ammonium donnent tous les deux des hydrates contenant un grand nombre de molécules d'eau, mais leur composition approchée n'a pas été déterminée. On n'a pas trouvé d'hydrates aussi élevés pour les hydroxydes de tétraméthylammonium, de tétrapropyl- n -ammonium, de tétraamyl- n -ammonium.

Sels d'ammonium quaternaires dont l'anion contient du triphénylbore ; FOWLER D. L. et KRAUS C. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1143-1144). — Lorsqu'on traite de l'amminotriphénylbore par les hydroxyde ou les fluorures d'ammonium quaternaires, il se forme des ions complexes dans lesquelles OH^- ou F^- est coordiné à $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$. Les sels obtenus sont stables à l'air. On a préparé ainsi : $(\text{CH}_3)_4\text{NF} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_4\text{H}_9\text{n}$, $\text{NF} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $(\text{CH}_3)_4\text{NOH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{OH}_2$, $(\text{C}_4\text{H}_9\text{n})_4\text{NOH} \cdot \text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$.

La constitution de l'acide cyanique, fluorure et bromure de l'acide carbamique ; LINHARD M. et BETZ K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 177-185). — L'acide cyanique réagit avec FH et avec BrH , à basse température, — 80°, dans l'éther anhydre, pour donner respectivement le fluorure de l'acide carbamique $\text{NH}_2 \cdot \text{COF}$, F. 46-47°, déc. par l'eau en CO_2 et NH_4F , et le bromure de l'acide carbamique $\text{NH}_2 \cdot \text{COBr}$, F. 27-27°,5, se sublimant vers — 10°.

Contribution à l'étude des carbodiimides aliphatiques ; SCHMIDT E. et STRIEWSKY W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 286-293). — On a préparé un certain nombre de carbodiimides du type :



par action de HgO sur les N -alcoyl- N' (alcoyloxyméthyl)-thiourées obtenues par action des alcoylamines primaires sur l'isosulfocyanate de méthoxyméthyle, Eb_{10} : 33°,5-35°,5, et sur l'isosulfocyanate d'éthoxyméthyle, Eb_{10} : 46-56°. Méthyl-méthoxyméthylcarbodiimide, Eb_{10} : 35°,5-36°,5, méthyl-méthoxyméthylthiourée, F. 76-77° ; méthyl-éthoxyméthylcarbodiimide, Eb_{10} : 46-47°, méthyl-éthoxyméthylthiourée, F. 83-84° ; n -propyl-méthoxyméthylcarbodiimide, Eb_{10} : 61°,5-62°,5, thiourée correspondante, F. 58°,5-59°,5 ; isopropyl-méthoxyméthylcarbodiimide, Eb_{10} : 52-53°, thiourée, F. 80°,5-81°,5 ; isopropyl-éthoxyméthylcarbodiimide, Eb_{10} : 62°,5-63°,5, thiourée, F. 77-78° ; isoheptyl-méthoxyméthylcarbodiimide, Eb_{10} : 97-98°, thiourée, F. 35°,5-37° ; cyclohexyl-méthoxyméthyl- et éthoxyméthylcarbodiimides, Eb_{10} : 109-11°, et 117°,5-118°,5, thiourées, F. 103-104°, et 109-110°.

Sur la préparation de la nitrosométhylurée ; ARNDT F., LÖWE L. et AVAN S. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 606-608). — Les auteurs décrivent le mode de préparation de la nitrosométhylurée par nitrosation de la solution aqueuse de méthylurée obtenue soit par action du chlorhydrate de méthylamine sur l'urée, soit par action du sulfate de méthyle + NH_3 sur l'urée.

COMPOSES AROMATIQUES

Sur un nouvel isomère du tritole ; MILONE M. et MASSA A. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, 70, 196-201). — Par nitration directe des phényldinitrométhane, on a obtenu seulement le m -nitrophényldinitrométhane F. 124-125° qui est un puissant explosif. Les sels de K, Ag, Ba, Pb, NH_4 de ce composé ont été préparés.

Action de l'azoture d'éthyle et de l'azoture de phénylesur l'acide sulfurique fumant ; SHERK K. W., HOUPPT A. G. et BROWNE A. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 329-331). — L'action de SO_4H_2 fumant sur l'azothhydrate de phényle a pour résultat apparent la formation d'acide phénylamino-persulfurique m sulfu-

rique qui, par hydrolyse, donne de l'acide *p*-aminophénol *o*-sulfurique. L'action de SO_4H_2 fumant sur l'azothydrate d'éthyle donne lieu à la formation de produits qui, par hydrolyse, donne SO_4H_2 et un mélange de CH_3CHO , HCHO , NH_3 et $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$. On donne une méthode pour la séparation de HCHO et CH_3CHO . On n'obtient pas de composés contenant N lié à l'N dans aucune des réactions. L'analogie entre ces 2 réactions et celle de N_3H et SO_4H_2 fumant est à signaler.

Sur la transformation par les peroxydes des aldéhydes et cétones aromatiques substituées en phénols correspondants; v. WACEK A. et EPPINGER H. O. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 644-651). — La transformation des aldéhydes et cétones aromatiques substituées en phénols correspondants, par l'action de H_2O_2 alcaline, a lieu probablement par l'intermédiaire d'un peroxyde de phénol, mais un tel peroxyde n'a pu être isolé. La réaction de H_2O_2 à 30 0/0 pendant 1 heure, sur l'aldéhyde salicylique, a donné, à 60-80°, 60 0/0, et à l'ébullition, 70 0/0 d'acide salicylique, il se forme des traces seulement de pyrocatechine; dans l'acide acétique bouillant il se forme 90 0/0 de pyrocatechine et peu d'acide salicylique, dans la pyridine bouillante, il se forme 20 0/0 de pyrocatechine et 75 0/0 d'acide salicylique.

Sur l'ester diméthylé de la dibromo-4.6 résorcine; G. LOCK (*Monatsh.*, 1939, **72**, 373-377). — Le dibromo-4.6 résorcine diméthyléther préparé de différentes façons, contrairement aux assertions de HONGSON H. H. et DYSON R. J. H.) (*J. Chem. Soc.*, 1935, p. 946) a un F. de 141°, (cor.) L'amino-2 dibromo-4.6 résorcine diméthyléther, est obtenu intermédiairement, à partir de la nitro-2 disulfo-4.6 résorcine, aiguilles incolores F. 95°.

Sur la synthèse catalytique de l'anisol et de l'éther méthylique du *p*-crésol; ISHIKAWA S. et MATSUHASHI M. (*Sc. rep. Tokyo Bunrika Daigaku-A*, 1939, **3**, 249-255). — Observations sur cette synthèse, effectuée par la méthode de Sabatier et Mailhe (*C. R.*, 1910, **151**, 359) en condensant avec le méthanol, le phénol ou le *p*-crésol, en présence de divers catalyseurs : O_2Th , O_2Ce sur coton ou amiante et à des températures variant de 380° à 630°. (Allemand).

Sur la formation de l'oxy-1-diméthoxy-3.4-éthyl-6-benzène par ozonolyse du diméthoxy-3.4-éthyl-6-cinnamate de méthyle; SPÄTH E. et PARLER M. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 238-242). — L'aldéhyde diméthoxy-3.4-éthyl-6-benzoïque, F. 229-231°, est condensée avec l'acide malonique en acide diméthoxy-3.4-éthyl-6-cinnamique F. 169-171°, dont l'ester méthylique, F. 96°, $\text{Eb}_{0.04}$: 130-140°, a été transformé, par ozonolyse, en oxy-1-diméthoxy-3.4-éthyl-6-benzène, F. 88-90°; ce dernier est également obtenu à partir de la dioxy-2.5-méthoxy-4-acétophénone qui est réduite par Zn amalgamé + ClH en dioxy-1.4-méthoxy-3-éthyl-6-benzène, F. 151-153°, qui est ensuite partiellement méthylé en 4 par le sulfate de méthyle. Des essais d'oxydation de l'aldéhyde éthyl-6-vératrique n'ont donné qu'une faible quantité d'oxy-1-diméthoxy-3.4-éthyl-6-benzène.

Produits de réaction du sélénium dans le sulfure de sodium avec les dérivés du benzyle; SPERONI G. et MANNELLI G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 246-253). — Dans la réaction entre Se dissous dans SNa_2 et les chlorures de benzyle substitués, on n'obtient pas de diséléniures purs, mais des solutions solides de diséléniures et de disulfures qui ne peuvent pas être purifiées. Les nouveaux diséléniures suivants ont été préparés : diséléniure de di-(*o*-chlorobenzyle)

(action de Se en solution dans SNa_2 sur le chlorure d'*o*-chlorobenzyle en solution étherée) F. 105°,5. On prépare de la même façon à partir respectivement du chlorure de *p*-chlorobenzyle et du bromure de *p*-bromobenzyle le diséléniure de di-(*p*-chlorobenzyle) F. 82° et le diséléniure de di-(*p*-bromobenzyle) F. 106°. Diséléniure de di-(*o*-nitrobenzyle) (action de SNa_2 sur le chlorure d'*o*-nitrobenzyle dans l'acétone) F. 103°,5. Le chloro-2-nitro-5-benzyle-séléniosulfate de potassium a été obtenu en faisant bouillir une solution de sulfite de K dans OH_2 avec Se en poudre et en ajoutant la solution obtenue à une solution bouillante de chlorure de chloro-2-nitro-5-benzyle dans l'alcool. Si à la solution aqueuse de ce séléniosulfate on ajoute goutte à goutte une solution iodo-iodurée jusqu'à légère coloration, on obtient le diséléniure de di-(chloro-2-nitro-5-benzyle) F. 171°,5.

La réaction entre le disulfure de dibenzyle et le chlorure de sulfuryle; ELLIOTT G. H. et SPEAKMAN J. B. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 641-649). — L'action du chlorure de sulfuryle sur $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2\text{S}_2$ a été étudiée en vue de trouver, par comparaison une explication au traitement de la laine par SO_2Cl_2 pour la rendre irrétrécissable. En l'absence d'eau la réaction donne SO_2 et du chlorure de benzyle, et S est libéré quand le rapport de SO_2Cl_2 au disulfure n'est pas trop élevé. En présence d'eau, il se produit une scission analogue, mais une partie du disulfure est oxydée en disulfoxyde, lequel est à son tour scindé par un excès de SO_2Cl_2 ; dans ce cas on trouve en outre du chlorure de benzylsulfonyle avec le chlorure de benzyle et SO_2 . Il paraît probable que SO_2Cl_2 , comme Cl_2 rend la laine irrétrécissable par rupture des liaisons cystine entre les chaînes peptidiques des fibres. Cette interprétation est confirmée par le fait que SOCl_2 , qui ne rend pas la laine irrétrécissable, est sans action notable sur le disulfure de dibenzyle et sur le disulfoxyde de dibenzyle aux basses températures.

La formation de la vanilline à partir de la lignine du pin; FREUDENBERG K., LAUTSCH W. et ENGLER K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 167-171). — En chauffant les lessives de sulfite résiduelles de l'épuration de la cellulose avec un alcali et le nitrobenzène, quelques heures à 160° on a obtenu (par rapport à la lignine se trouvant dans ces lessives), 20 à 25 0/0 de vanilline, 10 0/0 d'acides phénolcarboniques parmi lesquels on a caractérisé l'acide vanillique et l'acide vanilline-carbonique-5, F. 250°, et 1 0/0 de phénols du type gaïacol.

Potentiels de dépoliarisation des aldéhydes benzoïques *p*-substitués en milieu acide, neutre et alcalin, à la cathode de mercure; BAKER J. W., DAVIES W. C. et HEMMING M. L. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 692-702). — Les potentiels de dépoliarisation de *p*-R. $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$, avec R = H, CH_3 , C_2H_5 , isopropyle, tert. butyle, Cl , OCH_3 et $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ont été déterminés en milieux de divers pH ; l'ordre des potentiels de dépoliarisation varie, pour R avec les valeurs de pH . Ces résultats sont expliqués par les effets inducteurs et tautomères électroniques des substituants alcoyles dans les états normal et activé. Aldéhydes, *p*-éthylbenzoïque, $\text{Eb}_{1.2}$: 64°,2; *p*-isopropyl..., Eb_{75} : 120°; *p*-tert-butyl..., $\text{Eb}_{0.9}$: 80°.

Contribution à la détermination des aldéhydes aromatiques; EITEL A. et LOCK G. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 385-391). La détermination des aldéhydes aromatiques se fait avec une bonne précision en précipitant leurs dinitro-2.4 phénylhydrazones. On utilise pour cela par millimolécules d'aldéhyde 100 cm^3 d'une solution de 2,5 g de dinitro-2.4 phénylhydrazine dans 50 cm^3

d'acide sulfurique et 950 cm³ OH₂. Les hydrazones de la benzaldéhyde et des *o. m.* et *p.* chlorobenzaldéhydes ont des F. respectifs 238°; 209°; 248°; 264°.

Sur la théorie de la réaction de Cannizaro; EITEL A. et LOCK G. (*Monatsh.*, 1949, **72**, 410-416).

Sur la cinétique de la réaction de Cannizaro; EITEL A. et LOCK G. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 392-409). — La détermination des constantes des vitesses de réaction a été faite à trois températures, sur la benzaldéhyde et les trois chlorobenzaldéhydes. Le milieu solvant utilisé était une solution aqueuse à 50/0 de dioxane. L'application de la méthode de variation des concentrations initiales a permis de fixer que la réaction est d'ordre trimoléculaire. La substitution par Cl accroît notablement la vitesse.

Sur l'isomorphie des composés organiques, acides nitrobenzoïques et acides benzoïques substitués; LETTRÉ H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 386-390). — Etude thermique des mélanges binaires de divers acides benzoïques substitués. L'acide *o*-nitrobenzoïque forme, avec l'acide benzoïque un composé équimoléculaire formant lui-même un eutectique avec chacun des constituants; avec l'acide *o*-méthylbenzoïque, une solution solide; avec les acides *o*-chloro- et *o*-bromobenzoïques deux sortes de cristaux mixtes; avec les acides *o*-iodo et *o*-oxybenzoïques, des mélanges eutectiques. L'acide *m*-nitrobenzoïque forme avec les acides benzoïque, *m*-méthylbenzoïque, et *m*-bromobenzoïque des composés équimoléculaires, avec l'acide *m*-oxybenzoïque un mélange eutectique; les diagrammes thermiques de l'acide *m*-nitrobenzoïque avec chacun des acides *m*-chloro- et *m*-iodobenzoïques présente un point eutectique et un point de transition. L'acide *p*-nitrobenzoïque forme des composés équimoléculaires avec les acides *p*-chloro-, *p*-bromo-, *p*-iodo- et *p*-oxybenzoïques, un mélange eutectique avec l'acide *p*-méthylbenzoïque; le diagramme thermique acide *p*-nitrobenzoïque-acide benzoïque présente un point eutectique et un point de transition.

Sur la préparation d'acides phénylacétiques méthoxylés; WEIDLICH H. A. et MEYER-DELIUS M. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 325-327). — On a préparé, avec des rendements de 40 à 66 0/0 de la théorie, par hydrogénation des phénylglycolates de méthyle correspondants, les acides: *o*- et *p*-méthoxyphénylacétiques, F. 46° et 85-86°, et méthylènedioxy-3,4-phénylacétique, F. 128-129°. Ni l'acide phénylglycolique, ni son ester méthylique n'ont pu être réduits dans les mêmes conditions. Le phénylglyoxylate d'éthyle a été réduit en acide phénylglycolique.

Sur l'acide méthylène-disalicylique et sur le méthylène-disalicylate de méthylène-tétramine (primaire); ODDO B. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 180-187). — L'acide méthylène-salicylique a été obtenu avec un rendement presque théorique en chauffant 50 g d'acide salicylique avec 18 g 28 de HCHO à 34 0/0 et 281 g 5 de SO₂H₂ à 25 0/0 à l'autoclave entre 90-95° pendant 1 h. 40. Après purification, cet acide fond avec décomposition à 243°. Cet acide se combine facilement à froid avec la méthylènetétramine en donnant le méthylènedisalicylate de méthylènetétramine (primaire) point de fusion mal défini vers 120°. Description des propriétés pharmacologiques de ce composé.

Nouvelle synthèse diénique; LEHMANN E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 304-309). — Le phényldialcylcarbinol (chlorure de benzoyle + bromure d'allyle-Mg), Eb₁₃: 119-120°, et l'*o*-tolylaldialcylcarbinol, Eb₁₀: 131-132°, sont transformés par PCl₃ en chlorures

correspondants, lesquels, traités par HONa à 270-280°, donnent le phényl-4-heptatriène-1.3.6 et l'*o*-tolyl-4-heptatriène-1.3.6, lesquels ont été condensés avec l'anhydride maléique en acides allyl-3-phényl-3-Δ⁴-tétrahydrophthalique, F. 174-185°, anhydride, F. 157°; 5, et allyl-3-*o*-tolyl-3-Δ⁴-tétrahydrophthalique, F. 236-237°. L'addition de CNH à l'aldéhyde méthyl-2-(diméthyl-2,4-phényl)-2-Δ³-tétrahydrobenzoïque conduit, après hydrolyse à l'acide méthyl-2-(diméthyl-2,4-phényl)-2-Δ³-tétrahydrophényl-glycolique, C₁₇H₂₂O₃, F. 149°, amide, existe sous 2 formes, F. 213-214°, et 158°; 5-159°, anhydride, 2 formes F. 105-106° et 83-83°; 5. hydrogéné en acide... hexahydro..., C₁₇H₂₄O₃, F. 182°.

Recherche sur la purification de l'anhydride phthalique obtenu par oxydation du naphthalène dans la phase vapeur; SPADA A. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 170-177). — La purification de l'anhydride phthalique a été réalisée avec un agent de condensation à fonction acide qui détermine la formation de produits à point d'ébullition élevé et de résines, facilement séparables par distillation, de l'anhydride phthalique pur.

Sur l'isomorphisme de certains composés organiques; RHEINBODLT H. et MATHIAS S. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 433-435). — Tandis que les dibenzoates du glycol et du thioglycol ne forment pas de cristaux mixtes, mais un mélange eutectique, F. 60°, pour 35 0/0 de dithiobenzoate de glycol, le benzoate et le thiobenzoate de phényle forment des cristaux mixtes. L'urée et la thiourée ne forment pas non plus de cristaux mixtes, le mélange eutectique, F. 88°, contient 44 0/0 de thiourée.

Recherches sur l'ozonation de l'acide cinnamique, du cinnamate de sodium, du cinnamate d'éthyle et du styrolène; BRINER E. GELBERT A. (*Helv. Chim. Acta.*, 1939, **22**, 1483-1490). — L'ozonation de l'acide cinnamique dans l'alcool méthylique fournit normalement un ozonide qui se scinde en acide benzoïque et acide glyoxylique. L'ozonation du cinnamate d'éthyle dans CCl₄ a lieu normalement ainsi que la scission ultérieure; on obtient alors surtout de l'aldéhyde benzoïque et de l'oxalate monoéthylique. L'ozonation du cinnamate de sodium en milieu aqueux se produit avec destruction instantanée de l'ozonide et dégagement de CO₂. Le styrolène ozoné dans CCl₄ donne un ozonide qui se scinde en aldéhyde benzoïque et acide formique. Le styrolène polymérisé s'ozone d'autant plus difficilement que son degré de polymérisation est plus élevé.

Etude physicochimique des ozonides de cinnamate d'éthyle et de styrolène. Spectre Raman, absorption ultra-violette, chaleur d'ozonation constante diélectrique et moment dipolaire; BRINER E., GELBERT A. et PERROTET F. (*Helv. Chim. Acta.*, 1939, **22**, 1491-1496). — Le spectre Raman de l'ozonide du cinnamate d'éthyle présente des raies communes avec celles des autres ozonides; on retrouve une fréquence intense à la place même de la fréquence de la double liaison. L'absorption ultra-violette du cinnamate d'éthyle ne paraît pas modifiée autant par l'ozonation que chez d'autres ozonides. On a déterminé directement la chaleur d'ozonation du cinnamate d'éthyle et on l'a trouvée égale à 94 cal. L'ozonation ne modifie pas sensiblement la constante diélectrique et le moment dipolaire du cinnamate d'éthyle; il ne semble donc pas que la symétrie électrique de ces corps soit notablement affectée par la fixation sur leur molécule de 3 atomes d'oxygène. L'ozonide styrolène étant particulièrement instable, des mesures physiques n'ont pu être faites sur ce corps.

Recherches sur l'ozonation des acides acrylique, crotonique et de leurs éthers éthyliques; BRINER E. et FRANCK D. (*Helv. Chim. Acta.*, 1939, **22**, 587-591). — Les méthodes d'ozonation ont été décrites dans un mémoire précédent (*Ibid.*, 1938, **21**, 1297). L'ozonation des acrylate et crotonate d'éthyle, conduite dans un milieu non aqueux (CCl_4) donne normalement des ozonides; mais ceux-ci surtout en présence d'eau subissent, à côté d'une scission normale, une destruction appréciable, révélée par un dégagement de CO_2 . Dans l'ozonation des acides acrylique et crotonique en solution aqueuse, ces phénomènes de destruction, dus à une dégradation de la molécule d'ozonide plus poussée que lors de la scission, sont beaucoup plus marqués; ils montrent à nouveau l'instabilité des ozonides des acides organiques à double liaison.

Sur les méthodes de synthèse de la benzédrine; MINGOIA Q. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 187-198). — Se basant sur la structure chimique des médicaments sympathico-mimétiques parfaits ou imparfaits, l'auteur propose une nouvelle classification de ce type de composés et la compare à celle déjà existante élaborée en 1937 par le « Council on pharmacy and chemistry ». Après avoir passé en revue les différentes méthodes de synthèse de la benzédrine (β -phénylisopropylamine) existant dans la littérature et après les avoir contrôlées expérimentalement, l'auteur montre qu'il n'est pas possible avec ces méthodes de préparer la benzédrine avec des rendements supérieurs à 40-50 0/0. L'auteur décrit une nouvelle méthode de synthèse de la benzédrine basée sur la réaction de Leuckart: condensation de la phénylacétone avec la formamide, qui donne un rendement moyen de 70 0/0 et qui peut être appliquée industriellement. Cette méthode peut servir aussi à la synthèse de la pervitine et d'autres homologues de la benzédrine. L'auteur donne quelques caractères physico-chimiques de la benzédrine et de la pervitine.

Réactions colorées entre les argiles et les amines; HAUSER E. A. et LEGGETT M. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1811-1814). — Etude de la coloration que donne certaines amines aromatiques avec les argiles: les amines aliphatiques et les amines cycliques saturées ne donnent lieu au contraire à aucune coloration, de même que les composés azotés hétérocycliques. Des composés aromatiques similaires dont l'azote est fixé au noyau benzénique ne donnent pas la même coloration suivant le substituant; un groupe acétyle sur N empêche la formation de la coloration; les groupements alcoyles sur l'N intensifient la coloration de même que les groupements arylés; les groupements NO_2 , SO_3H , CO_2H , R, OR, CH_2CO , Br, OH diminuent ou empêchent la formation de la coloration; la couleur est spécifique de l'amine et on l'obtient avec les diverses argiles (bentonite, kaolin, zéogel). Mécanisme probable attribué à l'adsorption de l'amine par l'argile; la coloration serait liée au contact entre l'N et l'atome métallique de l'argile.

Sur la préparation de quelques N-acétylvinylamines à partir des N-acylvinylamines; KRABBE W., POLZIN E. et CULEMEYER K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 652-655). — La déshydratation des acyltriphénylaminéthanol par $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ permet d'obtenir les vinylamines correspondantes, sans formation d'isoquinoléine. On a ainsi préparé: *N-benzoyl*(α , β , β -triphénylvinyl)-amine, F. 206°; la *N-acétyl*(α , β , β -triphénylvinyl)-amine, F. 190-191°; la *N-benzoyl*(β -phényl- β -méthylvinyl)-amine, F. 148°, avec le benzaminométhylphénylméthylcarbinol, F. 107° (benzaminométhyl + $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$); et la *N-benzoyl*(β -phénylvinyl)-amine, F. 175°.

Sur une réaction des acides hydroxamiques; SCHENCK M. et WOLF L. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 25-28). — La réaction de MnO_2K alcalin sur les acides hydroxamiques donne un dégagement gazeux qui est formé principalement de N_2O (96 0/0 dans le cas de l'acide benzhydroxamique avec un peu de N, et parfois un peu de O).

Esters des acides mono- et dianilidophosphoriques; ZETSCHÉ F. et BÜTTIKER W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 47-49). — La réaction de POCl_3 sur le chlorhydrate d'aniline, à 120°, fournit le dichlorure de l'acide monoanilidophosphorique $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH POCl}_2$, F. 87°, et le monochlorure de l'acide dianilidophosphorique $(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH})_2\text{POCl}$, F. 176°, lesquels, traités par le glycol, la glycérine, la pyrocatechine, le saccharose et la cholestérine ont donné respectivement, l'ester bis-(dianilidophosphorique) du glycol, F. 180°, l'ester tri-(dianilidophosphorique) de la glycérine, F. 206°, l'ester dianilidophosphorique de la glycérine, dérivé α -*p*-nitrobenzoulé, F. 220°, l'ester bis-(dianilidophosphorique) de la pyrocatechine, F. 192°, l'ester octa-(dianilidophosphorique) du saccharose, F. 219-220°, la monoanilide dicholestérylphosphorique, F. 196-197°, et la dianilide monocholestérylphosphorique, F. 182°.

Uréides de la bis-(*p*-diéthylaminophényl)-urée symétrique; ZETZSCHE F. et RÖTTGER G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 465-467). — On a préparé les *N-acyl-N,N*-bis-(*p*-diméthylaminophényl)-urées avec acyle = α -crotonique, jaune, F. 132°; cinnamique, rouge clair, F. 83°; fumarique, rouge brun, F. 151°; tiglique, incolore, F. 108°; atropique, jaune pâle, F. 126°; β -benzoïque, jaune pâle, F. 121°; β -(pyrèncarboyl)-propionique, vert, F. 159°.

Sur la préparation des carbodiimides à partir des thiourées; ZETSCHÉ F. et NERGER W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 467-477). — On a préparé, par action de CS_2 sur les *N*-alcoylarylamines dans C_6H_6 bouillant, suivie de désulfuration les carbodiimides suivantes: *carbo-di-p*-tolylimide; *carbo-di*(diméthylamino-4-phénylimide), F. 88-89°, ... *carbo*(diméthylamino-4-phénylimide), F. 81-82°; *N*-phényl-*N'*-benzèneazocarbo-diimide, F. 60-64°; *N*-phényl-*N'*-benzèneazourée, F. 216°, uréides benzoïque, F. 117-118°, solidifiée à 122°, F. 156-157°, et cinnamique, F. 117-118°, solidifiée à 130°, F. 140°.

Quelques *N*¹-diéthylaminoalcoyl-*N*¹-dialcoylsulfanilamides et composés analogues; WALKER J. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 686-692). — On a préparé quelques *N*¹-diéthylaminoalcoyl-*N*¹-dialcoylsulfanilamides $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{NH.C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{N}(\text{R}')(\text{R}'')$ par action des chlorures de diéthylaminoalcoyles sur le dérivé K des *N*¹-acétyl-*N*¹-dialcoylsulfanilamides. *N*¹-Acétyl-*N*¹-diméthylsulfanilamide, F. 145-146°, *N*¹-diméthylsulfanilamide, F. 169-170°; *N*¹- β -diéthylaminoéthyl-*N*¹-acétyl-*N*¹-diméthylsulfanilamide, $\text{Eb}_{0,05}$: 210°, hydrolysé en *N*¹- β -diéthylaminoéthyl-*N*¹-diméthylsulfanilamide, sirop visqueux, $\text{Eb}_{0,08}$: 195°, chlorhydrate, F. 159-160°; *N*¹-acétyl-*N*¹-pentaméthylènesulfanilamide, F. 149-150°, *N*¹- β -diéthylaminoéthyl-*N*¹-pentaméthylènesulfanilamide, chlorhydrate, F. 201-203°; *N*¹- β -diéthylaminoéthyl-*N*¹-diéthylsulfanilamide, chlorhydrate, F. 138-139°; *N*¹- γ -diéthylaminopropyl-*N*¹-diéthylsulfanilamide, dichlorhydrate, F. 180-181°; tous ces composés sont inactifs contre une infection de *Pl. relictum* chez les canaries. On a aussi préparé les composés suivants: *N*¹-formyl- et acétyl-*N*¹-éthylsulfanilamide, F. 187-188° et 126-127°; *N*¹-éthylsulfanilamide, F. 134-135°; *N*¹-acétyl-*N*¹-éthylsulfanilamide, F. 153-155°; *N*¹- β -diéthylaminoéthylsulfaniline, Eb_{10} : 152-153°, formamylide et acétanilide correspondantes, $\text{Eb}_{0,01}$: 143-144°, et $\text{Eb}_{0,01}$: 118-120°, n'ont pas réagi avec la chlorhydrine sulfurique; *N*¹- γ -

phthalimidopropylformanilide, F. 126°, transformée par la chlorhydrine sulfurique en *acide N-γ-(o-carboxybenzamido)-propylaniline-p-(?) sulfonique*, F. 253°; *acétamido-2-naphtalène-sulfonamide-6*, F. 246-247°, hydrolysée en *amino-2-naphtalène-sulfonamide-6*, F. 233°, 5-255°.

L'alcoylation des composés ortho-oxyazoïques et la réduction irrégulière des esters obtenus; GHIGI E. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 202-211). — Contrairement à ce qu'ont affirmé H. E. Fierz-David et H. Ischer (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 679) sur l'impossibilité d'alcoyler certains composés o-oxyazoïques, l'auteur démontre que le phényl-1-azo-β-naphtol et le phényl-azo-3-oxy-4-toluène donnent, avec les sulfates d'alcoyle, les esters correspondants avec des rendements quantitatifs. *Ester méthylique du phénylazo-β-naphtol* F. 62°. La réduction de ce composé par l'hydrosulfite de Na donne la *N₂-phényl-naphtylènediamine-1.2* F. 136-137°. *Ester éthylique du phénylazo-β-naphtol* F. 79°. *Ester méthylique du phénylazo-3-oxy-4-toluène* F. 53-54°. La réduction de cet ester par l'hydrosulfite de Na donne le *méthyl-3-méthoxy-6-hydrazobenzène* F. 91-92°.

Structure des laques d'alumine avec quelques colorants azoïques et avec l'alizarine; BEECH W. F. et DREW H. D. K. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 603-607). — Le comportement des sels d'Al de plusieurs o.o'-dioxazoïques montre que les laques d'alumine ont une structure analogue à celles de Cr trivalent. Les laques d'alumine sont généralement moins résistantes aux acides que les laques de Cr correspondantes, et c'est probablement pour cette raison que leur préparation est plus difficile, on obtient cependant de bons rendements avec les acides monosulfoniques de certains colorants azoïques; le rôle joué par le groupe SO₃H est le même pour les laques des deux métaux, les trois valences du métal étant saturées par les deux OH et le groupe SO₃H. On a isolé: l'*aluminochlorure de l'o-oxybenzène-azo-β-naphtol* C₁₆H₂₀O₇N₂ClAl + 5H₂O, rouge brun, transformé par l'ammoniaque dans l'*oxyde* C₃₂H₂₈O₉N₄Al₂ + 4H₂O; l'*aluminosulfonate de l'oxy-2'-sulfo-5'-benzène-azo-β-naphtol* C₁₆H₂₅O₁₃N₂SAI + 8H₂O, sel d'Am correspondant C₁₆H₂₆O₁₂N₃SAI + 6H₂O; l'*aluminosulfonate de l'oxy-2'-sulfo-4'-naphtalène-1-azo-4-phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5*, C₂₀H₂₅O₁₁N₄SAI + 6H₂O, sel d'Am, C₂₀H₂₈O₁₁N₅SAI + 5H₂O. Dans le cas de l'alizarine on a isolé C₂₈H₁₉O₁₇Al₅ + 13H₂O, et un sel d'Am C₁₄H₁₆O₈NAI + 3H₂O.

Laques de cuivre des colorants azoïques; BEECH W. F. et DREW H. D. K. (*J. Chem. Soc.*, 1941, p. 608-612). — Les colorants azoïques contenant en o-o' un groupe réactif, OH, CO₂H ou NH₂, forment des laques de Cu; lorsque le noyau aromatique contient 1 ou 2 groupes SO₃H, le groupe azo est coordonné avec les atomes de métal, la molécule se déformant autour de la chaîne azo pour prendre la position voulue. On a isolé les composés capriques suivants avec: *oxy-2'-sulfo-5'-benzène-azo-β-naphtol*, C₃₂H₁₈O₁₀N₄S₂Cu₃.12H₂O, sel d'Am C₃₂H₃₀O₇N₅S₂Cu₃.8H₂O, aiguilles rouge brun, *acide oxy-2'-sulfo-5'-benzène-azo-β-naphtol-sulfonique-6*, C₁₆H₈O₈N₂S₂Cu₂.6H₂O, tables rouges à reflets vert; *acide carboxy-2'-benzène-azo-α-naphtol-sulfonique-4* C₁₇H₁₀O₆N₂S₂Cu₂.2H₂O, sel d'Am C₃₄H₃₀O₁₄N₆S₂Cu₃.4H₂O, aiguilles rouges; *acide benzène-azo-α-naphtol-sulfonique-4*, C₃₂H₂₂O₈N₂S₂Cu₂.8H₂O, sel d'Am C₁₆H₁₈O₅N₄SCu.0,5H₂O; *oxy-2'-benzène-azo-β-naphtylamine* C₁₆H₁₁ON₃Cu, additionnant 1 molécule de pyridine; et *carboxy-2'-benzène-azo-β-naphtylamine*, C₁₇H₁₁O₂N₃Cu.H₂O.

La chélation du groupe azo, constitution des arylazo-bis-oximes; ELKINS M. et HUNTER L. (*J.*

Chem. Soc., 1940, p. 653-655). — La constitution oxytriazené attribuée par Bamberger (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1899, **32**, 1546) aux arylazo-bis-oximes, est confirmée par la préparation d'une série de dérivés coordonnés de Cu, Fe^{III}, Ni et Co. *Dérivés de: Phénylazo-bis-acétoxime*, F. 135-137°, C₂₄H₃₄O₄N₈Cu, F. 175-178°, C₂₄H₃₄O₄N₈Ni, F. 166°, forme un dérivé dipyridiné, perdant sa pyridine à 80°, C₃₆H₅₁O₆N₁₂Fe, F. 138°, et C₂₄H₃₄O₄N₈Co, F. 148°; *o-tolylazo-bis-acétoxime*, F. 78-82°, C₂₆H₃₈O₄N₈Cu, Ni et Co, F. 131, 143° et 128°, C₃₆H₅₇O₆N₁₂Fe, F. 125°; *p-tolylazo-bis-acétoxime*, F. 143°, C₂₆H₃₈O₄N₈Cu.H₂O, F. 181°, Ni, F. 174°, forme un dérivé dipyridiné perdant sa pyridine à 110°, C₃₉H₅₇O₆N₁₂Fe, F. 136-137°; *phénylazo-bis-méthyléthylcéttoxime*, F. 92-93°, C₂₈H₄₂O₄N₈Cu, F. 106°, Ni, F. 97°, dérivé dipyridiné F. 80°, Co + 2H₂O, F. 115-118°, C₄₂H₆₃O₆N₁₂Fe, F. 88-90°; *m-tolylazo-bis-méthyléthylcéttoxime*, F. 50-51°, C₃₀H₄₆O₄N₈Cu + H₂O, F. 86-88°, anhydre, F. 103-105°, Ni et Co, F. 80-82° et 80-85°; *phénylazo-bis-benzaldoxime*, F. 132-134°, C₄₀H₃₄O₄N₈Cu, F. 187°, Ni, F. 168°, dérivé dipyridiné, F. 150-155°, Co, F. 80-85°, C₆₀H₁₅O₆N₁₂Fe, F. 110°.

Recherches sur les colorants azoïques IV.

ROLLET A. et BACHER W. (*Monatsh*, 1940, **73**, 20-24). — Les colorants azoïques dérivant de l'acide 1.4-naphtylaminosulfonique en solutions neutres ou alcalines ont des courbes d'absorption lumineuse de 0 μ 15 à 0 μ 4 qui sont semblables. Celles des dérivés correspondant de l'acide 1.4-naphtolsulfoniques leurs sont analogues en solution alcaline, mais différentes en milieu neutre, ainsi que celles des composés possédant dans le noyau benzénique une substitution amino ou diméthylamino en para.

Action de l'iodure de méthyle sur l'azobenzène et sur l'hydrazobenzène, contribution à l'étude de la transposition benzidinique; PONGRATZ A. et WÜSTNER H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 423-429). — Un excès d'iodure de méthyle réagit avec l'azobenzène, à 100°, pour donner le tétraiodure du diiodométhylate de tétraméthylbenzidine :

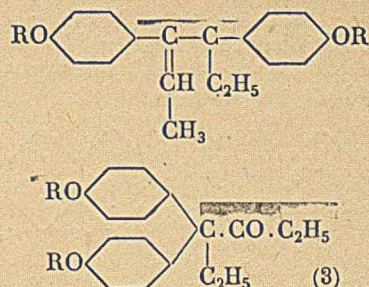
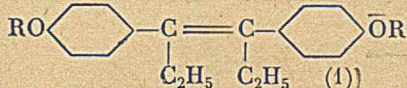


(avec dégagement de H₂), déc. à 320°, réduit par le bisulfite en diiodométhylate de la tétraméthylbenzidine C₁₈H₂₆N₂I₂.2H₂O, F. 250-252°, et donnant de la tétraméthylbenzidine, F. 190-191°, 7, par action de HOK dans l'alcool absolu. La réaction de CH₃I sur l'hydrazobenzène donne également le tétraiodure du diiodométhylate de tétraméthylbenzidine. La réaction de CH₃I sur la benzidine fournit, en l'absence de CH₃O, le monoiodométhylate de tétraméthylbenzidine, F. 254-260°, et, en présence de CH₃O, le tétraiodure du diiodométhylate de tétraméthylbenzidine.

Octadécachloroquaterphényl (perchloroquaterphényl) et une méthode facile pour la préparation du décachlorobiphényl (perchlorobiphényl); WIBAUT J. P., OVERHOFF J. et GRATAMA K. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 298-302). — L'octadécachloroquaterphényl (perchloroquaterphényl) C₂₄Cl₁₈ a été obtenu en chauffant le quaterphényl avec un excès de Cl₂Sb. Composé cristallisé incolore F. 364-365°, qui peut être sublimé dans le vide sans décomposition. Le décachlorobiphényl C₁₂Cl₁₀ a été obtenu par chloruration du pentachlorobiphényl qui se trouve dans le commerce, F. 309°.

Sur les œstrogènes artificiels. I. v. WESSELY F., KERSCHBAUM E., KLEEDORFER A., PRILLINGER F. et ZAJC E. (*Monatsh*, 1940, **74, 127-158). — L'action de C₂H₅MgBr sur l'éthyl-désoxyanisoinone donne non seulement le racémique du 3,4-Di (p-méthoxyphényl) n-**

hexane *ol-4* de F. 117°, mais aussi en quantité presque équivalente un autre racémique de F. 85°. Les proportions relatives varient suivant les méthodes de synthèse employées; le racémique de F. 117° prédomine dans l'action du bromure d'anisylmagnésium sur le 3-*p*-méthoxyphényl-*n*-hexane-*one-4*. La déshydratation de ces racémiques conduit au 4,4'-*dioxy-α,β*-*diéthylstilbène*, (ou « *diéthylstilbœstrol* ») (1) F. 171°, à activité œstrogène. A côté de ce composé, il se fait encore deux isomères géométriques: les 4,4'-*dioxy-γ,δ*-*diphényl-*n*-hexènes* (2) isolés sous forme racémique F. 153° et 143°5 (dérivés *diacétylés*, huileux et F. 74°; *dibenzoylés* F. 126° et 184°; *diméthylés* F. 50° et huileux). Les diméthyléthers de ces hexènes traités par l'iode dans C₆H₆ ou CHCl₃, s'isomérisent en diméthyléther du diéthylstilbœstrol. Le diéthylstilbœstrol F. 171°, doit avoir la configuration *trans*, ainsi que l'ont admis Dodds, Goldberg, Lawson et Robinson (*Proc. Roy. Soc. London* β 127 (1939) 140); le Ψ diéthylstilbœstrol de ces auteurs n'est pas le composé *cis*., mais plutôt un produit souillé par les hexènes (2). — Il a encore été préparé le 3,4-*di* (*p. oxyphényl*) *n*-hexane, 3,4-*di*(*p. oxyphényl*) hexane 3-*ol* F. 232°, le 3,4-*di* (*p. oxyphényl*) 3,4-*époxy-*



hexène et ses dérivés *acétylés* F. 104° et *méthylés* F. 119°. Les deux dérivés sont stables, mais l'oxyde libre dont on isole un hydrate F. 145°, se transforme facilement en 3,3'-*di* (*p. oxyphényl*) *n*-hexane-4-*one*, (3) (*diacétate* F. 91°5) qui par fusion alcaline donne le 1,1-*di* (*p. oxyphényl*) propane. La synthèse de ce dernier corps est réalisée à partir de la *p*-méthoxypropionophénone et du bromure d'anisylmagnésium. La réduction du diméthyléther de la cétone (3) donne l'alcool correspondant qui, chauffé pendant longtemps avec du CH₃CO₂H à quelques 0/0 de SO₄H₂, par suite d'une « rétrotransposition pinacolique », livre le diméthyl éther du diéthylstilbœstrol.

COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS,

Réactions catalysées par le chlorure d'aluminium, synthèse de méthyl-9-décalone-1-stéréoisomères; NENITZESCU C. D., CIORANESCU E. et PRZEMETZKY V. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 313). — Le chlorure du succinate de méthyle, Eb₁₂: 84°, est condensé avec le méthyl-4-cyclohexène-1, par Cl₂Al dans le nitrobenzène en méthyl-1-Δ¹-cyclohexényl-2-butanone-4-*oate-1* de méthyle, Eb₁₅: 150-160°, dont l'hydrazone est réduite par C₂H₅ONa en acide γ-(méthyl-1-Δ¹-cyclohexényl-2)-butyrique, Eb₂₀: 175°, ester *p*-bromophénacyle, F. 78°, chlorure d'acide, Eb₃: 99-101°; ce dernier est cyclisé par Cl₂Al en méthyl-9-décalone-1-*cis*, Eb₅: 92-93°, semicarbazone, F. 185°, et *trans*, Eb₅: 82-83°, semicarbazone, F. 223° (déc.).

Sur quelques β-dicétones; BANCHETTI A. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, 70, 134-144). — Naphtoyl-2-acétyl-méthane (condensation de la naphthyl-2-méthylcétone avec l'acétate d'éthyle anhydre en présence de Na) F. 81°-5-82°5. Naphtoyl-2-benzylméthane (condensation de la naphthyl-2-méthylcétone avec le benzoate d'éthyle en présence de Na) F. 101-102°. On a essayé de transformer ces composés en dérivés du type indonique par l'action de SO₃H, ou d'autres déshydratants, mais il a été impossible d'arriver à les cycliser. Au contraire, dans ces conditions, le naphthoyl-1-acétylméthane et le naphthoyl-1-benzoyl-méthane donnent facilement respectivement la méthyl-3 et la phényl-3-périnaphthindénone-(I).

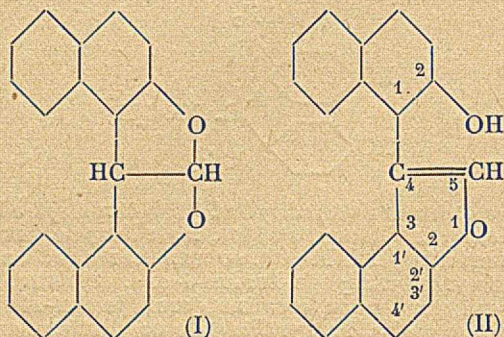
Recherches dans la série des arylides oxy-2-naphtoïques; RATH H. et BURKHARDT R. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 701-708). — La *N*-lauroyl-*p*-phénylènediamine, F. 112°, est condensée avec le chlorure de l'acide oxy-2-naphtoïque-3, en *N*-lauroyl-*N'*-oxy-2-naphtoyl-3)-*p*-phénylènediamine, F. 227-234°; la *N*-stéaroyl-*p*-phénylènediamine, F. 118°, en *N*-stéaroyl-*N'*-(oxy-2-naphtoyl-3)-*p*-phénylène-diamine, F. 221°; l'acide amino-6-lauroylamino-3-benzoïque, F. 209° (obtenu par réduction de l'acide nitro-6..., F. 133°), en acide lauroylamino-3-(oxy-2-naphtoyl-3)-amino-6-benzoïque, F. 225° (déc.). Acide *N*-(oxy-2-naphtoyl-3)-amino-4-benzoïque, F. 315°; oxy-2-benzoyl-3-naphtalène, F. 115-156°.

Le dédoublement du β-naphthylméthylcarbinol; COLLYER T. A. et KENYON J. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 676-679). — Le *d.l.*-β-naphthylcarbinol, F. 71-72°, a été dédoublé, par l'intermédiaire des sels de cinchonidine et de strychnine de son phtalate acide, F. 125°, en ses isomères *d*, et *l*, F. 71-72°, α₅₄₆₁ de *l* = -49°8 dans l'alcool. Dérivés de l'isomère *d*, phtalate acide, F. 101-102°, sel de cinchonidine, F. 167° (déc.), formiate, F. 62-64°, acétate, F. 36-37°; dérivés de l'isomère *l*, phtalate acide, F. 101-102°, sel de strychnine, F. 200-202°; acétate, Eb₁₃: 174°, benzoate, F. 62-64°. Le phtalate acide de l'isomère *l*, traité par l'acide acétique + acétate de Na est lentement transformé en acétate, et en moyenne partie racémisé; il est rapidement et complètement transformé par l'acide formique anhydre en formiate de *d.l.*-β-naphthyl-méthylcarbinyle, F. 55-56°.

Sur les dinaphtones; RICHE A. et RUDOLPH W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 335-342). — L'acétamino-8-naphtol-2 est oxydé par Cl₂Fe en bis-acétamino-8,8'-dinaphtone-2,2', F. 332°, réduit par Zn + HONa, en bis-acétamino-8,8'-dinaphtol-2,2', F. 289-290°, ester diméthylque, F. 244-245°, régénérant la bis-acétaminodinaphtone par oxydation au moyen du ferricyanure, et transformé par ClH concentré, à 180°, en dinaphtylènedioxyde correspondant, F. 242°. Le chloro-8-naphtol-2 est oxydé par le ferricyanure en dichloro-8,8'-dinaphtone-2,2'; bis-acétamino-8,8'-tétrachloro-5,7,5',7'-dinaphtone-2,2', F. 304° (déc.); bis-acétamino-8,8'-dioxy-7,7'-dinaphtone-2,2', F. 310°.

Condensation des aldéhydes avec les phénols. VII. Sur la condensation du glyoxal et du β-naphtol. I. Préparation et constitution du produit de la condensation; DISCHENDORFER O. (*Monatsh*, 1940, 73, 45-56). La combinaison bisulfite du glyoxal donne avec le β-naphtol en milieu acide l'acétal interne du bis [2-oxy-naphtyl (1)] acétaldéhyde (I), aiguilles blanches F. 235°. Ce composé est transformé par un long chauffage dans la potasse alcoolique ou plus rapidement avec les acides en 4-[2-oxy-naphtyl (II) naphtol-2,1': 2,3 furan (I) F. 176°; (acétate F. 124°, benzoate F. 169°; méthyléther F. 176°) Le chlorure d'oxalyle en présence de Cl₂Al se condense avec la

néroline pour donner le *bis*[2-méthoxy naphthoyl (1)] F. 190°5. La *bis* [2-méthoxy naphthyl (1)] cétone F. 235°5 est préparée aisément par méthylation du dérivé bis-naphtolique correspondant.

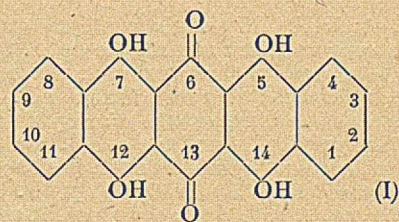


Sur la condensation des aldéhydes avec les phénols. VIII. Sur la condensation du glyoxal et du β -naphthol. 2. La bromuration du produit de condensation. DISCHENDORFER O. (*Monatsh*, 1940, **73**, 171-179). — Il est très facile d'obtenir par action de Br_2 sur l'acétal interne du bis-[2-oxy-naphthyl (1)]-acétaldéhyde un dérivé monobromé en 6 F. 251-255° et dibromé en 6,6' F. 322°6. Par condensation du glyoxal avec différents bromo-naphthol, on obtient les dérivés dibromés en 4,4' F. 294°5 et en 3,3' F. 330°. L'acétal interne du bis [bromo-6-oxy-2-naphthyl (1)] acétaldéhyde chauffé dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCl , se transforme en 6'-bromo-4 [6-bromo-2-oxy-naphthyl- (1)] [*naphtho-2',1' : 2,3-furan*] $\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{O}_2$ F. 185°5; *acétate* F. 151°; *benzoate* F. 171°. La méthylation de ce corps introduit le groupe CH_3 en 1 ou en 6, et non sur l'hydroxyle.

Sur la condensation des aldéhydes avec les phénols. IX. Sur la condensation du glyoxal et du β -naphthol. 3. La nitruration du produit de la condensation. DISCHENDORFER O. et VERDINO A. (*Monatsh*, 1940, **74**, 187-196). — L'acétal interne du bis [2 oxy naphthyl] acétaldéhyde est *mono nitré* en 6 F. 256 et *dinitré* en 6,6' aiguilles jaunes F. 313° (déc.). Le dérivé dinitré peut être réduit en dérivé *diaminé* F. 176°5, qui à son tour peut livrer le dérivé dibromé. Un long chauffage dans la potasse alcoolique, le transforme en un corps jaune orangé le 6'-nitro-4-[6-nitro-2-oxy-naphthyl- (1)] [*naphtho-2',1' : 2,3-furanne*] F. 319° *acétate* F. 267° *benzoate* F. 267-268°. La méthylation de ce composé conduit à un dérivé possédant un groupe méthoxyle normal feuilles jaune orangé F. 340° ce qui dénote une différence avec le dérivé dibromé correspondant.

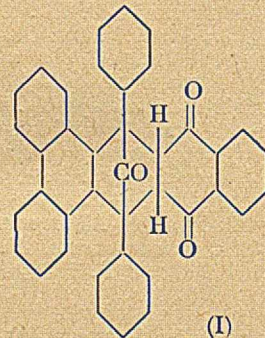
Action de l'acide perbenzoïque sur les hydrocarbures aromatiques; ECKHARDT H. J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 13-15). — L'attaque par l'acide perbenzoïque décroît dans l'ordre suivant des hydrocarbures étudiés: méthylcholanthrène, benzo-3.4-pyrène; méthyl-benzo-1.2-anthrène, et dibenzo-1.2.5.6-anthrène, tandis que les deux premiers sont facilement attaqués, le dernier ne réagit que très faiblement. Cet ordre est le même que celui de l'activité cancérogène de ces hydrocarbures.

Synthèses dans la série du pentacène; CLAR E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 409-415). — La condensation de la leucoquinizarine avec l'anhydride phthalique, à 280-300°, fournit la *tétraoxy-5.14.7.12-pentacènequinone-6.13* (I), lamelles vertes, réduite par $\text{Zn} + \text{acide acétique}$ dans la pyridine, en *tétraoxy-5.14.7.12-dihydro-6.13-pentacènequinone-6*, jaune, devenant rouge



violet à 230°, F. 255-280° (déc.), laquelle est réduite à son tour par $\text{Zn} + \text{HONa}$ en *tétraoxy-5.14.7.12-dihydro-6.13-pentacène*, F. 315° (déc.); ce dernier perd H_2O par sublimation dans le vide, au-dessus de 200°, pour donner la *pentacènequinone-5.12*, F. 310-315° (déc.). Le tétraoxydihydropentacène, chauffé avec la glycérine + SO_3H_2 , donna la *dibenzo-1.14.7.8-pentacènequinone-5.12*, aiguilles jaune orangé se sublimant dans le vide vers 350°, réduit par $\text{Zn} + \text{Cl}_2/\text{Zn}$ humide en *bis-triméthylène-3.3'.7.7'-dibenzo-1.2.5.6-anthrène*, F. 255-256°.

La réaction des quinones sur la phénécyclone; DILTHEY W. et LEONHARD M. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 430-432). — La naphthoquinone-1.4 réagit avec la phénécyclone, dans $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ bouillant, pour donner la *diphényl-1.4-diphénylène-2.3-endocarbonyl-1.4-tétrahydro-1.4.11.12-anthraquinone* (I), F. 280° (déc.), laquelle, par action de l'hydroxylamine dans la pyridine bouillante, perd CO pour donner la *diphényl-1.4-diphénylène-2.3-dihydro-1.1.12-anthraquinone*, F. 334-335° (déc.); chauffé dans la pyridine bouillante seule (I) donne la *diphényl-1.4-diphénylène-2.3-anthra*



quinone, F. 376°. On a préparé de manière analogue, la *diphényl-1.4-diphénylène-2.3-endocarbonyl-1.4-tétrahydro-1.4.9.10-naphthoquinone-5.8*, F. 245° (déc.). La phénécyclone et la naphazarine fournissent l'*endocarbonyl-5.8-diphényl-5.8-diphénylène-6.7-dihydro-13.14-quinizarine*, F. 245° (déc.), déc. par la chaleur en naphazarine et phénécyclone, *dérivé diacétylé*, F. 265° (déc.).

L'influence de la juxtaposition angulaire des noyaux sur le spectre d'absorption des hydrocarbures aromatiques; CLAR E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 596-606). — On a étudié les spectres d'absorption des benzopolyphènes angulaires comparativement à ceux des polyphènes linéaires. Dans la plupart des cas étudiés l'adjonction d'un groupe benzoangulaire déplace le spectre vers les plus faibles longueurs d'onde, tandis que l'adjonction d'un groupe benzo linéaire déplace le spectre vers les plus grandes longueurs d'onde, le résultat paraît aussi dépendre de la symétrie de l'hydrocarbure. On a ainsi étudié: l'anthrène, les dibenzo-1.2.7.8-, 1.2.3.4 et 1.2.5.6-anthrènes, le tribenzo-1.2.3.4.5.6-anthrène, l'antracéno-2'.1'.1.2-anthrène, le tétraphène et l'isopentaphène, les benzo-3.4- et 8.9-tétraphènes, le dibenzo-1.2.9.10-tétracène, le phénanthrène et le naphthalène, le chrysène, le pentaphène (tableaux des résultats p. 596 et 601).

Réactions avec la lumière solaire IV; OLIVERI-MANDALA E. et DELEO E. (Gazz. Chim. Italiana. 1940, 70, 186-190). — En faisant agir la lumière solaire sur des solutions acétoniques d'acénaphène ou de fluorène, ces composés sont transformés respectivement en acénaphénone et fluorénone.

Sur le monomère du peroxyde de fluorénone; WITTIG G. et PIEPER G. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1940, 73, 295-297). — La fluorénone est transformée par H_2O_2 , dans l'éther anhydre, en un peroxyde $C_{13}H_{10}O_2$, F. 106-108°, 5 déc. dans SO_4H_2 concentré + anhydride acétique avec formation d'acide oxy-2-diphényl-carbonique-2', F. 94-95°.

Sur la synthèse de méthoxy-méthylènedioxy-diphénylènes et de quelques fluorénone; UYEO S. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1940, 73, 661-669). — Le bromo-5-pipéronal est condensé avec l'o-iodoanisole en aldéhyde-5'-méthoxy-2-méthylènedioxy-2'-3'-diphényle, F. 155-156°, oxydé dans l'acide-5', F. 233°, lequel est décarboxylé en méthoxy-2-méthylènedioxy-2'-3'-diphényle, F. 103°, 5-104°. Le bromo-5-pipéronal et l'iodo-4-anisole donnent l'aldéhyde-5-méthoxy-4..., F. 143°, l'acide-5'-méthoxy-4..., F. 261-262°, et le méthoxy-4-méthylènedioxy-2'-3'-diphényle, F. 128-129°. Le bromo-6-pipéronal et l'o-iodoanisole conduisent à l'aldéhyde-6'-méthoxy-2-méthylènedioxy-3'-4'-diphényle, F. 142°, avec formation simultanée de méthoxy-4-méthylènedioxy-6-7-fluorénone, F. 175-177°, 5; oxime, F. 264° (déc.); l'acide 6, F. 206-207°, est décarboxylé en méthoxy-2-méthylènedioxy-3'-4'-diphényle, F. 56-57°. Le bromo-6-pipéronal et l'iodo-4-anisole donnent l'aldéhyde-6'-méthoxy-4-méthylènedioxy-3'-4'-diphényle, F. 105-106°, et de la méthoxy-2-méthylènedioxy-6-7-fluorénone, F. 188°, oxime, F. 218-219° (déc.); l'acide-6', F. 225-226°, est décarboxylé en méthoxy-4-méthylène-dioxy-3'-4'-diphényle, F. 97-98°. L'aldéhyde-6'-méthoxy-2-méthylène-dioxy-3'-4'-diphényle, chauffée à 230-240° avec Cu, est transformée en méthoxy-4-méthylènedioxy-6-7-fluorénone.

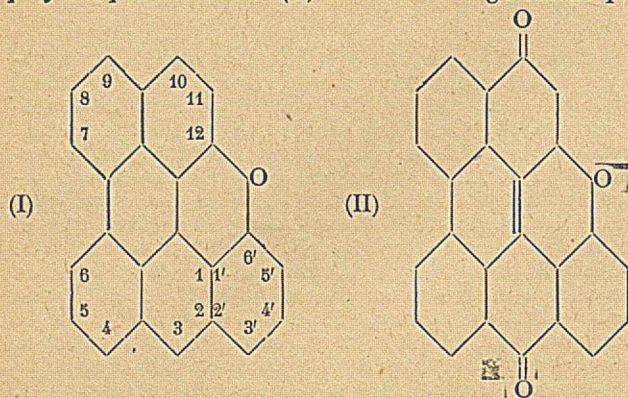
La production de composés aromatiques polycycliques par cyclodéshydratation des cétones non saturées; RAPSON W. S. et SCHUTTLEWORTH R. G. (J. Chem. Soc., 1940, p. 636-641). — La déshydratation des produits de condensation des aldéhydes aromatiques o-méthylés avec les cétones cycliques fournit, quand cela est possible, des dérivés du méthylfluorène; c'est seulement lorsque la position ortho est bloquée que la déshydratation se produit entre le groupe méthyle et le groupe cétonique. La benzylidène-2- α -tétralone, F. 105°, Eb₂: 210-212°, chauffée avec P_2O_5 dans le xylène, fournit du benzo-3-4-fluorène, F. 124-125°, picrate, F. 130-131°. L'o-tolylidène-2- α -tétralone, F. 68° Eb₂: 213°, fournit le méthyl-8-benzo-3-4-fluorène, F. 139° 5-140° 5, picrate, F. 127-128°. La cyclohexanone a été condensée avec l'aldéhyde o-toluïque en o-tolylidène-2-cyclohexanone, F. 66-67°, Eb₄: 151-154°, qui n'a pu être déshydratée, et en di-o-tolylidène-2,6-cyclohexanone, F. 138-139°. La (triméthyl-2',4',6'-benzylidène)-2- α -tétralone, F. 92-92°, 5, a été déshydratée en 2 diméthyl-5-7-dihydro-x. α' -benzo-1-2-anthracène, l'un, F. 146-147°, picrate, F. 114°, l'autre F. 115° 5-116° 5, picrate, F. 165°, le premier a été déshydrogéné sur Se en diméthyl-5-7-benzo-1-2-anthracène, F. 120-121°. La (triméthyl-2',4',6'-benzylidène)-2- α -hydrindone, F. 93° 5-94° 5, n'a pu être déshydratée. L'acide méthyl-6- Δ^1 -cyclohexène-carbonique, F. 105° 5, amide, F. 128°. anilide, F. 106° 5-107° 5, a été transformé, par l'intermédiaire de son chlorure d'acide, Eb₁₂: 92°, en méthyl-6- Δ^1 -cyclohexène-aldéhyde, Eb₁₀: 66-68°, semicarbazone, F. 207-209°, dinitrophénylhydrazone, F. 179°. On a aussi préparé la crotonylidène-cyclohexanone, Eb₁₄: 140-155°, semicarbazone, F. 187-191°, hydrogénée en n-butyl-2-

cyclohexane, Eb₉: 95°; la crotonylidène-cyclopentanone, Eb₂₀: 115-135°, semicarbazone, F. 215-216°, hydrogénée en n-butyl-2-cyclopentanone, Eb₁₀: 89°, semicarbazone, F. 185-186°; et la crotonylidène-acétone, Eb₁₅: 66-77°, semicarbazone, F. 164-166°, hydrogénée en méthyl-n-amylcétone, Eb₁₅: 50°.

Action des anhydrides d'acides sur l'acénaphénone; GNIGI E. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1940, 73, 677-700). — La réaction de l'anhydride acétique + acétate de Na, à l'ébullition, sur l'acénaphénone fournit l'acétoxy-7-acétyl-8-acénaphtylène, F. 133-134°, saponifié en oxy-7..., F. 117°; dans la pyridine, cette réaction de l'anhydride acétique donne la diacénaphtylidénedione, F. 145-147°. L'oxy-7-acétyl-8-acénaphtylène, forme, un éther méthylique, F. 131-132°; un benzoate, F. 148-149°, une phénylhydrazone, F. 196-198°, cyclisée par ClH concentré en un pyrazol $C_{20}H_{14}N_2$, F. 103°; une p-nitrophénylhydrazone, F. 206-207° (déc.), pyrazol correspondant, F. 247°, une oxime, F. 201-203°, une semicarbazone, F. 235-236° (déc.); par fusion alcaline il donne l'acide méthyl-8-naphtalène-carbonique-1, F. 152-153°; traité par le chlorure de benzène-diazonium il donne la phénylhydrazone de l'acénaphénone-quinone, F. 177-178°; avec CH_3MgI , il donne l'oxy-7-oxyisopropyl-8-acénaphtylène, F. 74-75°; chauffé avec Cu, il donne l'acénaphénone; traité par ClH + CH_4O , il donne la diacénaphtylidénone, F. 267°; par l'action de Br, il donne la dibromoacénaphénone, F. 161-162°; les essais de réduction de l'oxy-7-acétyl-8-acénaphtylène n'ont pas donné de résultat satisfaisant. La réaction du chlorure d'acétyle ou de l'ester acétique sur le dérivé Mg de la monobromoacénaphénone donne du diacénaphténonyle-7,7, F. 250-252°. L'acétoxy-7-oxy-8-acénaphtylène est transformé par Cl_3Al en diacétyl-4-8-oxy-7-acénaphtylène, F. 166-167°, acétate, F. 175°; oxydé par MnO_4K en acide acétyl-4-naphtalique, anhydride, F. 241-242°; ce dérivé diacétyl est transformé par la phénylhydrazine en un pyrazol $C_{28}H_{24}O_4N$, F. 233°, et par le chlorure de benzenediazonium en phénylhydrazone de l'acétyl-4-acénaphénonequinone, F. 215°. La réaction de l'anhydride benzoïque + benzoate de Na sur l'acénaphénone fournit le benzoate d'oxy-7-benzoyl-8-acénaphtylène, qui existe sous deux formes, petits cristaux jaunes F. 202-203°, et aiguilles jaune soufre, F. 145°, hydrolysées en un même oxy-7-benzoyl-8-acénaphtylène, F. 100°; transformé par le chlorure de benzenediazonium en phénylhydrazone de l'acénaphénonequinone, et par l'anhydride acétique en acétoxy-7-acétyl-8-acénaphtylène; le chlorure d'acétyle donne l'acétoxy-7-benzoyl-8..., F. 163°; la phénylhydrazine donne un pyrazol $C_{25}H_{16}N_2$, F. 193-194°. La réaction du chlorure de benzoyle sur l'acénaphénone dans la pyridine donne seulement la diacénaphtylidénone; en présence de NH_3Na dans le toluène, elle donne de la diacénaphtylidénone, une petite quantité d'acide naphtalique, et très peu d'oxy-7-benzoyl-8-acénaphtylène. L'acénaphénone est transformée, par CNH en diacénaphtylidénone, par C_6H_5MgBr en diacénaphtylidénone avec peu de phényl-7-acénaphtylène, F. 54-55°.

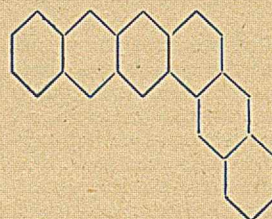
Recherches sur le benzo-3-4-pyrène; ECKHARDT H. J. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1940, 73, 15-18). — La position du groupe NO_2 du nitro-5-benzopyrène est confirmée par l'oxydation chromique de ce composé en acide benzanthrone-péri-dicarbonique, anhydride, F. 364-365° (déc.); une oxydation ménagée donne un mélange de benzopyrène-quinones, duquel il a été obtenu par réduction acétylante, les diacétyl-5-6-benzopyrènes-hydroquinones-5.10 et 5.8, F. 241° et 202-203°; benzopyrène-quinone-5.10, F. 290°, l'isomère 5.8 n'a pu être obtenu pur.

Synthèse dans la série du pérylène; CLAR E. (*Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1940, **73**, 351-353). — La β -naphtoxy-1-anthraquinone, chauffée à 140° avec $\text{Cl}_3\text{Al} + \text{ClNa}$, est transformée en un oxido-12.6'-benzo-1.2-pérylène (I), F. 280-281°, et oxido-12.6'-benzo-1.2-pérylènequinone-3.10 (II) se formant également par



oxydation de (I); (II) teint le coton, en cuve, en vert. Si la fusion de la β -naphtoxy-1-anthraquinone avec $\text{Cl}_3\text{Al} + \text{ClNa}$, est faite avec introduction d'air on obtient principalement (II).

L'hexaphène, un hydrocarbure de la série des phènes et l'analyse de son spectre d'absorption; CLAR E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 81-86). — L'étude du spectre d'absorption de l'antracénoanthracène précédemment obtenu à partir de la dicétone résultant de la condensation du chlorure de benzoyle avec le diméthyl-2.7-naphtalène, montre que cet hexaphène répond à la constitution suivante :



COMPOSÉS ALICYCLIQUES

Sur les propriétés physiques des monoalcoylcyclopentènes et cyclopentanes; SCHMIDT A. W. et GEMASSER A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 359-366). — On a préparé, afin de mesurer leur densité, leur réfraction moléculaire et leur viscosité, les hydrocarbures suivants : *Octyl-1-cyclopentène-1*, F. — 36°,5, Eb_{11} : 110-111°; *décyl-1-cyclopentène-1*, F. — 16°,5, $\text{Eb}_{0,05}$: 111°; *dodécyl-1-cyclopentène-1*, F. — 2°,5, $\text{Eb}_{0,1}$: 117°; *tétradécyl-1-cyclopentène-1*, F. 11°,5, $\text{Eb}_{0,05}$: 128-130°; *hexadécyl-1-cyclopentène-1*, F. 24°,5, $\text{Eb}_{0,05}$: 148-150°; *octadécyl-1-cyclopentène-1*, F. 30°,5, $\text{Eb}_{0,05}$: 178-180°; *n-octylcyclopentane*, F. — 44°,5, Eb_{10} : 106°; *n-décylcyclopentane*, F. — 23°,5, $\text{Eb}_{0,06}$: 117-118°; *n-dodécylcyclopentane*, F. — 7°,5, $\text{Eb}_{0,0,5}$: 116-117°; *n-tétradécylcyclopentane*, F. 8°, $\text{Eb}_{0,05}$: 129-130°; *n-hexadécylcyclopentane*, F. 19°,5, $\text{Eb}_{0,05}$: 149°; *n-octadécylcyclopentane*, F. 28°, $\text{Eb}_{0,05}$: 180°.

L'influence du solvant sur la vitesse de scission des glycols par le tétracétate de plomb; CRIEGEE R. et BÜCHNER E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 563-571). — La vitesse d'oxydation du *cis*-cyclohexanediol par l'acétate de Pb dans l'acide acétique est augmentée par addition d'eau, d'autant plus que la proportion d'eau est plus grande; dans l'acide acétique à 25 0/0 d'acide la vitesse est 1000 fois plus grande que dans l'acide pur. L'addition à l'acide acétique d'un autre solvant, comme CH_4O , l'acétone, l'ester acétique, C_6H_6 , produit un effet analogue bien que moins prononcé. Des effets analogues sont constatés sur les diols suivants, qui sont rangés dans l'ordre décroissant des vitesses d'oxydation, *trans*-diphénylacénaphthenediol, *cis*-cyclohexanediol, *trans*-hydrindenediol, *trans*-cyclohexanediol, cyclopentanonepinacone, décalinediol - 9.10, *trans*-diméthylacénaphthenediol, *d*-camphrepinacone. L'addition d'acétate de K à l'acide acétique augmente également la vitesse d'oxydation du *cis*-cyclohexanediol, ainsi que des α -oxyacides, glycolique, malique, phénylglycolique et benzilique.

L'influence de la constitution des glycols sur leur vitesse d'oxydation par le tétracétate de plomb; CRIEGEE R., BÜCHNER E. et WALTHER W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 571-575). — Les formes *cis* des diols sont oxydées par le tétracétate de Pb plus facilement que les formes *trans*. Les constantes de vitesse d'oxydation, à 20°, dans l'acide acétique à 99,5 0/0 sont les suivantes, par ordre décroissant :

cis-cyclopentanediol, > 40000, diméthylcamphanediol, 30000, isohydrobenzoïque *racém.*, 2840, cycloheptanonepinacone, 2390, *cis*-tétrabenzonaphtalèneglycol, 208, *cis*-diméthylidihydrophénanthrènediol, 192, *ms*-hydrobenzoïque, 192, fluorénonepinacone, 185, *cis*-décalinediol-9.10, 15, *trans*-cyclopentanediol, 12,8, cyclohexanonepinacone, 11,8, *trans*-décalinediol-2.3 (OH en *cis*), 4,6, *trans*-décalinediol-9.10, 0,148, *trans*-cyclopentanonepinacone, 0,0387, *trans*-décalinediol-2.3, 0,021, *d*-camphrepinacone, $k_{50} = 0,0095$, camphénilonepinacone, k_{50} très faible.

Condensation de la cyclohexanone et de ses dérivés avec quelques aldéhydes aromatiques; POGGI R. et SACCHI S. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 269-273). — *p*-Toluylidène-2-cyclohexanone-1 (condensation de la cyclohexanone avec l'aldéhyde *p*-toluïque en présence de HOK en solution aqueuse) F. 61-62° (*semicarbazone* F. 210°, avec décomposition; *oxime* F. 129°,5-130°; le dérivé benzoylé de l'oxime F. 105° et son dérivé acétylé F. 116-117°,5). En condensant la cyclohexanone avec 2 molécules d'aldéhyde *p*-toluïque en présence de HONa en solution alcoolique, on obtient la di(*p*-toluylidène)-2.6-cyclohexanone-1 F. 169-170°. En condensant la *p*-toluylidène-2-cyclohexanone-1 avec la benzaldéhyde et avec l'aldéhyde anisique, on a obtenu respectivement la benzylidène-6-*p*-toluylidène-2-cyclohexanone-1 F. 119° et l'anisylidène-6-*p*-toluylidène-2-cyclohexanone-1 F. 149°.

Condensations de quelques cyclanones; POGGI R. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 265-269). — La méthyl-4-*para*-tolylidène-2-cyclohexanone-1 a été obtenue en condensant 1 molécule de méthyl-4-cyclohexanone-1 avec la *p*-méthylbenzaldéhyde en présence de HOK à 4 0/0, F. 67-68° (*semicarbazone* F. 212-213° avec décomposition; *oxime* F. 115-117°). En même temps que ce composé, il se forme un peu de méthyl-4-di(*p*-tolylidène)-2.6-cyclohexanone-1 qui peut être séparée par cristallisations fractionnées. Ce dernier composé s'obtient aussi en condensant 1 molécule de méthyl-4-tolylidène-2-cyclohexanone-1 avec 1 molécule d'aldéhyde toluïque en présence de HOK aqueux à 4 0/0 ou en condensant 1 molécule de *p*-méthylcyclohexanone avec 2 molécules d'aldéhyde toluïque en présence de HOK alcoolique. F. 135°. En condensant la méthyl-4-*p*-tolylidène-2-cyclohexanone-1 avec la benzaldéhyde ou l'aldéhyde anisique en présence de HOK à 4 0/0, on a

obtenu respectivement la *méthyl-4-benzylidène-6-p-tolyldène-2-cyclohexanone-1* F. 98-100° et la *méthyl-4-anisylidène-6-p-tolyldène-2-cyclohexanone-1* F. 137-139°.

Sur la réaction du β -naphthol avec les diènes; SALFELD J. C. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 376-385). — Le β -naphthol forme des produits d'addition avec : le *phellandrène*, $C_{20}H_{24}O$, F. 139-140°, *p-nitrobenzoate*, F. 164-165°; l'*acide sorbique* $C_{16}H_{14}O$, F. 102-103°, *ester méthylique* $C_{17}H_{16}O_3$, F. 114-115°, *dérivé bromé* $C_{16}H_{14}O_2Br_2$, F. 222-224°, *dérivé dihydrogéné*, $C_{16}H_{16}O$, F. 175-178°, *picrate* de ce dernier, F. 121°, *p-nitrobenzoate*, F. 171-172°; l'*isophellandrène*, F. 105-106°, *picrate*, F. 126-127°, s'obtenant également par isomérisation du produit d'addition avec le phellandrène sous l'influence de ClH dans CH_4O , *dérivé bromé* $C_{20}H_{23}OBr$, F. 130-132°; le *dihydrophellandrène, p-nitrobenzoate*, F. 135-136°; l'*hexahydrophellandrène, p-nitrobenzoate*, F. 177-179°. Les produits d'addition avec le phellandrène et avec l'acide sorbique ont été oxydés par l'acide perbenzoïque dans les *oxydes* $C_{20}H_{24}O_2$, F. 153-154°, *acétate*, liquide, *p-nitrobenzoate* F. 179-180°, et $C_{16}H_{14}O_3$, F. 144-145°.

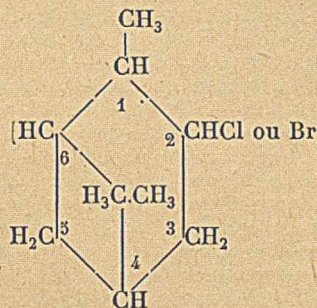
Observations sur les produits de condensation de l' α -terpinène et des carènes avec l'anhydride maléique; GOODWAY N. F. et WEST T. F. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 702-703). — Les produits de condensation de l'anhydride maléique avec l' α -terpinène, et avec le Δ^3 (ou Δ^4) (?)-carène sont différents (voir aussi Diels, Koch et Frost (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1938, **71**, 1163).

Séparation et dosage des menthols isomères; HALL R. T., HOLCOMB J. H. Jr. et GRIFFIN D. C. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 187-188). — Les auteurs se sont surtout intéressés aux réactions analytiques des 3 isomères suivants : *d* néomenthol, *d* isomenthol et *l* menthol dominants dans les produits industriels. Ils ont comparé la valeur de HOK alcoolique et HOK dans le diéthylène-glycol pour la saponification des acétates de menthyle isomères; dans le cas de l'acétate de *d* néomenthol et de mélanges le contenant, il faut augmenter considérablement le temps de contact avec HOK pour que l'hydrolyse soit complète. HOK dissous dans le diéthylène-glycol donne des résultats beaucoup plus rapides que HOK alcoolique; c'est ainsi qu'il faut 30 minutes au lieu de 3 heures pour hydrolyser les esters de *l* et *d* isomenthol.

Sur le comportement phénolique du buccocamphe et de ses dérivés; STRANEO G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 27-37). — L'ester monométhylé du buccocamphe bien que conservant quelques réactions de caractère phénolique se comporte aussi comme une cétone α,β non saturée. La réduction catalytique de cet ester méthylique donne un *dérivé hydrométhylé* (*oxime* F. 120-121°; *semicarbazone* F. 197-198° avec décomposition). Ce dérivé hydrométhylé donne avec Br_2 un dérivé bisubstitué qui, à peine isolé se décompose avec dégagement de BrH et formation de dérivés aromatiques parmi lesquels le dioxycymène.

Dérivés chlorés et bromés du pinane; GANDINI A. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 254-265). — Brève revue des travaux existant sur l'halogénéation du pinane. La divergence entre les résultats obtenus a incité l'auteur à reprendre cette question. Par action d'une molécule de Cl_2 sur le pinane, il se forme un *monochloropinane* Eb_{30} : 82°, avec une petite quantité d'un *bichloropinane* Eb_{30} : 106-108° et de produits plus profondément chlorés. En traitant le pinane par une molécule de Br_2 , on obtient un *monobromopinane* solide F. 70-72°

et divers autres dérivés renfermant un nombre plus élevé d'atomes de Br_2 qui n'ont pas pu être fractionnés par suite de leur instabilité. Par l'action de l'acétate de Ag sur le bromopinane ou le chloropinane, on obtient un ester, puis l'alcool correspondant qui oxydé par le mélange de Beckmann a donné une cétone $C_{10}H_{16}O$ Eb_{14} : 72-73° (*oxime* huile Eb_3 : 108-112°; *semicarbazone* F. entre 222 et 230°). L'oxydation de cette cétone a permis de déterminer la position de l'atome d'halogène. Celui-ci se trouve en position 2 suivant la formule :



Les acides triterpéniques de Polyporus betulinus Fr.; CROSS L. C., ELIOT C. G., HEILBRON I. M. et JONES E. R. H. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 632-636). — Le traitement des écorces de 3 *Polyporus betulinus* Fr. a fourni, après saponification des extraits trois *acides polytrépéniques* : A, $C_{30}H_{48}O_4$, aiguilles F. 194°, $\alpha_D^{20} = +69^\circ$ dans la pyridine ($c=1$), *ester méthylique*, F. 142°, *acétate* de ce dernier, F. 112°; B, $C_{30}H_{48}O_4$, F. 300-310° (déc.), isomère de A. *ester méthylique*, F. 160°; et C, $C_{30}H_{46}O_4$, F. 263-266°, peut être identique avec la gypsogénine, *ester méthylique*, F. 192-193°. Ces 3 acides sont probablement triterpéniques.

Les acides de la résine; BRANDT C. W. et NEUBAUER L. G. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 683-686). — On a isolé de la résine de *Podocarpus ferrugineus*, 2 acides cristallisés de formule $C_{20}H_{30}O_2$: 1° L'*acide miropinique*, F. 160° $\alpha_D^{16} = -3^\circ,6$, tricyclique, *ester méthylique*, huile visqueuse, $Eb_{0,3}$: 148°, donnant par hydrogénation sur Pd deux *dihydroacides* $C_{20}H_{32}O_2$, α , F. 176°, $\alpha_D^{18} = -10^\circ,5$ en solution à 5 0/0 dans l'alcool, et β , F. 115°, $\alpha_D^{18} = +23^\circ,2$, chacun de ces isomères, hydrogéné sur Pt Adams, fournit l'*acide tétrahydromiropinique* correspondant, α , F. 170°, $\alpha_D^{18} = +15^\circ,2$ (à 45 0/0 dans l'alcool), et β , F. 170°, $\alpha_D^{18} = +30^\circ,5$ (à 3 0/0 dans l'alcool), en même temps qu'un 3° isomère γ du dihydroacide, F. 113°, $\alpha_D^{18} = +46^\circ,2$ (à 9,2 0/0 dans l'alcool); la déshydrogénation de l'acide miropinique sur Se donne du pimanthrène; 2° l'*acide isomiropinique*, F. 284°, $\alpha_D^{17} = +21^\circ,2$ (à 3,3 0/0 dans le dioxane), en petite quantité dans la résine, il s'obtient aussi par isomérisation de l'acide miropinique par ClH dans CH_4O ; son hydrogénation sur oxyde de Pt a donné $C_{20}H_{30}O$, résine, $Eb_{0,3}$: 200°.

Sur l'ambre; SCHMID L. et VOGL H. (*Monatsh* 1940, **73**, 115-126). — Les auteurs remplacent l'extraction à l'alcool bouillant précédemment utilisée, par des épaulements successifs à la ligroïne et à l'éther. La dissolution se fait en atmosphère de gaz inerte au-dessus de 60°. Ainsi ils séparent seulement un acide qu'ils appellent « *acide succinoabiétinologique* » d'une partie indifférente α_D^{20} 24°15 et une fraction insoluble. Ils n'ont pas retrouvé l'acide succinoxyabiétinologique autrefois décrit. La constitution de l'acide succinoabiétinologique $C_{25}H_{40}O_4$; $\alpha_D^{20} + 23^\circ$ qui semble être un mélange de stéréoisomères n'est pas encore élucidée.

Sur la Δ^1 -androstérol-17-one-3 vraie, un iso

mère de la testostérone; BUTENANDT A. et DANNENBERG H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 206-208). — L'acétate de la bromo-2-androstanol-17-one-3, chauffée avec la collidine, donne l'acétate de la Δ^1 -androsténo-17-one-3, F. 122°, *oxime*, F. 112° (déc.), hydrolysé en Δ^1 -androsténo-17-one-3, F. 150°, $\alpha^8 = +53.3$ dans l'alcool, oxydée en Δ^1 -androsténo-3.17, F. 138-139°; cette dernière est réduite par Na + alcool isopropylique en *isoandrostandiol-3.17*, F. 163-164°.

Sur la constitution chimique du cholestérol XVII. Isomérisation du cholestérol avec l'acide chlorhydrique; DE FAZI R. et PIRRONE F. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 18-26). — Par l'action de ClH gazeux sur une solution de cholestérol dans l'alcoo-éthère à 15° et à -5°, -10°, on obtient un chlorhydrate de cholestérol (chlorocholestanol) F. 126-127° (dérivé acétylé obtenu par l'action de CH_3COCl sur le chlorhydrate en solution dans la pyridine F. 148-150°). Il se forme très facilement des cristaux mixtes de chlorocholestanol et de cholestérine. L'isocholestérol F. 141-143° obtenu en faisant réagir le chlorhydrate de cholestérol en solution dans $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ avec $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{K}$ est constitué par des cristaux mixtes de cholestérol et d'un *épi-cholestérol* F. 141-141°, 5, $[\alpha]_D^{25} = -33.33$ (dérivé acétylé F. entre 99° et 101°; *dérivé dibromé* F. 103-104°). En même temps que l'isocholestérol F. 141-143°, il se forme un peu d'allo-cholestérol.

Contribution à l'étude de l'oxydation de la cholestérine, obtention d'oxo-1-diméthyl-2.13- $\Delta^{3,14}$ -dodécahydrophénanthrol-7, nouveau produit de dégradation de la cholestérine et préparation de ses dérivés; KÖSTER H. et LOGEMANN W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 298-304). — On a retiré des eaux-mères de l'oxydation du dibromure de l'acétate de cholestérine, après séparation des acétates de déhydroandrostérone et de pregnenolone, de l'acétate d'oxo-1-diméthyl-2.13- $\Delta^{3,14}$ -dodécahydrophénanthrol-7, F. 128-129°, *oxime*, F. 166-169°, *semicarbazone*, F. 243° (déc.); l'oxo-1-diméthyl-2.13- $\Delta^{3,14}$ -dodécahydrophénanthrol-9, $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_2$, F. 133-134°, est hydrogéné, sur Pt Adams en *perhydro*... $\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{O}_2$, F. 128-129°, *acétate*, F. 144-145°, *oxime*, F. 154-156°, *m-dinitrobenzoate*, F. 192-193°, 5; il est oxydé par la cyclohexanone + isopropylate d'Al en *dioxy-1.7-diméthyl-2.13- $\Delta^{3,14}$ -dodécahydrophénanthrène*, F. 140-141°, transformé par CH_3MgI en *dioxy-1.7-triméthyl-1.2-13- $\Delta^{3,14}$ -dodécahydrophénanthrène*, $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2$, F. 162.5-163.5, oxydé par la cyclohexanone + isopropylate en *oxo-7-triméthyl-1.2.13- Δ^8 -dodécahydrophénanthrol-1*, F. 195.5-196.5. L'oxodiméthyl-dodécahydrophénanthrol a aussi été transformé en *dioxy-1.7-diméthyl-2.13-éthynyl-1- $\Delta^{3,14}$ -dodécahydrophénanthrène*, F. 217-218°, 5, oxydé en *oxo-7-diméthyl-2.13-éthynyl-1- $\Delta^{3,14}$ -dodécahydrophénanthrol-1*, F. 131-132°, lequel ne possède pas l'activité de l'hormone du corps jaune.

Sur la Δ^{11} -déhydroergostérine; WINDAUS A. et ROSEN-RUNGE C. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 321-325). — L'acétate de déhydro-ergostéryle est transformé, par exposition de sa solution à la lumière solaire en un produit bimoléculaire F. 194°, lequel est scindé par l'anhydride acétique en un acétate $\text{C}_{29}\text{H}_{40}\text{O}_2$, F. 199°, dont le spectre d'absorption indique un noyau benzénique avec 2 double liaisons voisines, et dont l'hydrogénation conduit à la dihydroergostérine F. 147-148°, *acétate* F. 120°, *dinitrobenzoate* F. 218°.

L'action de la lumière sur le $\Delta^{6,8}$ -coprostadiéno-17-one-3; ZÜHLSDORFF G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 328-331). — Le $\Delta^{6,8}$ -coprostadiéno-17-one-3, ainsi que le $\Delta^{6,8}$ -cholestadiéno-17-one-3 sont isomérisés par action de la lumière de Mg sur leur solution benzénique (plusieurs

heures) en une substance, F. 104°, $\alpha^8 = +280$ dans CHCl_3 ; *m-dinitrobenzoate*, F. 151°, nommée provisoirement *photocholestadiéno-2*, dont les 2 double liaisons ne sont pas conjuguées, ne précipitant pas la digitonine, non déshydrogéné par Se dans l'hydrocarbure de Diels $\text{C}_{18}\text{H}_{16}$, oxydé par l'acétone + tert-butylate d'Al en une cétone, huileuse, *semicarbazone*, F. 231-232° (déc.), hydrogéné en une substance F. 88-90°, *semicarbazone* F. 181°. Par action de ClH sur la solution chloroformique de ce photocholestadiéno-2, les double liaisons redeviennent conjuguées, la substance ainsi transformée, F. 136°, ne précipite pas la digitonine, *acétate*, F. 92°, *m-dinitrobenzoate*, F. 147-148°, *m-dinitrobenzoate du dérivé dihydrogéné*, F. 112-113°.

Réactions de transformation des dérivés bromés de la cholestérine, préparation de la $\Delta^{1,2,4,5}$ -androstadiéno-17-one-3; INHOFFEN H. H., ZÜHLSDORFF G. et MINLON H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 451-457). — La bromo-2-cholestanone est condensée avec la diméthyl-2.6-pyridine en *bromhydrate de cholestanonyl-diméthyl-2.6-pyridine* $\text{C}_{34}\text{H}_{54}\text{ONBr}$, F. 299-300°; avec la diméthyl-2.4-pyridine il y a élimination de BrH et formation de Δ^1 -2-cholesténone, F. 95°. L'acétate de *dibromo-2.4-androstanol-17-one-3*, F. 194° (déc.) forme avec la pyridine une *androsténo-17-pyridine*, *bromhydrate* $\text{C}_{26}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{NBr}$, F. 228-229°, il est transformé par la collidine en *acétate de $\Delta^{1,2,4,5}$ -androstadiéno-17-one-3*, F. 151-152°, *semicarbazone*, F. 205-206°, hydrolysé en $\Delta^{1,2,4,5}$ -androstadiéno-17-one-3, F. 168-169°, *propionate*, F. 138-139°, *butyrate*, F. 82-83°, *valérianate*, F. 76-77°, *benzoate*, F. 215-216°, oxydé par la cyclohexanone + isopropylate d'Al en $\Delta^{1,2,4,5}$ -androstadiéno-3.17, F. 139-140°, *disemicarbazone*, déc. 320-350°.

La bromuration de l'acétate de céto-7-cholestéryle; JACKSON H. et JONES E. R. H. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 659-663). — L'acétate de céto-7-cholestéryle a été bromé, par Br dans l'acide acétique, en *acétate de dibromo-5.7-cholestanyle*, F. 146-147°, (déc.), régénérant l'acétate de céto-7-cholestéryle par action de IK; par l'action de la diméthylaniline ce dérivé dibromé donne de l'acétate de céto-7-cholestanyle, F. 140-141°, et du céto-7- $\Delta^{3,5}$ -cholestadiène, F. 106-107°. La bromuration par Br + BrH fournit le tribromo-3.4.6-céto-7-cholestène, F. 146-147°, lequel est transformé par l'acétate de K en *dibromo-3.6-céto-7- $\Delta^{3,5}$ -cholestadiène*, F. 189-190°, et par IK en *bromo-6-céto-7- $\Delta^{3,5}$ -cholestadiène*, F. 117°. La présence de Br dans ces composés déplace l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde.

La structure de l'acide quillaïque et sa relation avec l'acide échinocystique; ELLIOTT D. F., KON G. A. R. et SOPER H. R. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 612-617). — Il est montré que le deuxième oxhydrile de l'acide quillaïque, celui qui ne fait pas partie du groupe $\text{CHOH.C}(\text{CH}_3).\text{CHO}$, est attaché au C immédiatement adjacent au C quaternaire qui porte le groupe CO_2H , de même que dans l'acide échinocystique. L'oxydation chromique de la diacétyllactone de l'acide en C_{30} donne différents substances dont on a isolé un *acide* $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_7.\text{H}_2\text{O}$, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 288°, *ester méthylique*, F. 210°. La réduction de la dicétolactone par Zn amalgamé + ClH donne la *cétolactone* $\text{C}_{29}\text{H}_{44}\text{O}_3$, F. 293-295°. Le quillaate de méthyle distillé avec Cu donne un *dicéto-ester* $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_4$, F. 193°, formé avec perte de CO_2 , lequel, chauffé avec HOK alcoolique donne une *dicétone* $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{O}_4$, F. 197°; le même dicéto-ester, réduit par Zn amalgamé + ClH, fournit un *céto-ester* $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$, F. 178°, hydrolysé en $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$, F. 185-187°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 268° (déc.). Par action de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ sur la semicarbazone du quillaate de mé-

thyle on obtient l'acide déoxyquillaique $C_{30}H_{46}O_4$, F. 302°, ester méthylique, F. 209-210°, oxime de ce dernier, F. 246-247°; l'acide déoxyquillaique ressemble beaucoup à l'acide échinocystique mais il en est différent.

La sapogénine de Saponaria officinalis; KON G. A. R. et SOPER H. R. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 617-620). — Il est montré que la sapogénine de *Saponaria officinalis* L. est la gypsogénine, et que la githagénine du *coquelicot* est probablement identique avec la gypsogénine. L'isoacétyllactone de la gypsogénine a été oxydée par CrO_3 , d'abord en acide $C_{30}H_{46}O_5 \cdot H_2O$, F. 353-355°, ester méthylique, F. 344-345°, puis en un acide monobasique cétonique $C_{29}H_{44}O_5$, F. 270-280°, ester méthylique, F. 191-192°, dinitrophénylhydrazone, F. 246-247°, cette oxydation donne aussi un produit neutre F. 304° (déc.), dinitrophénylhydrazone, F. 274-276° (déc.). [

COMPOSES HÉTÉROCYCLIQUES

Sur une nouvelle matière colorante quinonique naturelle du groupe d'un phénanthrofurane; WESSELY F. V. et WANG S. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 19-24). — La tanshinone I, bleue, $C_{11}H_{12}O_3$, retirée des racines de *Salvia miltiorrhiza* (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1934, **54**, 154), fournit, par réduction acétylante, un dérivé diacétylé $C_{22}H_{18}O_5$, F. 209°, et par réduction méthylylante, un dérivé diméthylé $C_{20}H_{18}O_3$, F. 93-94°, 5. La tanshinone I se condense avec l'*o*-phénylènediamine pour donner une quinoxaline $C_{24}H_{16}ON_2$, F. 222°. L'oxydation chromique de la tanshinone I donne de l'acide méthyl-1-naphtalène-dicarbonique-5.6, anhydride, F. 196°, décarboxylé en méthyl-1-naphtalène, et dont la synthèse a été effectuée de la manière suivante: le chlorure de β -*o*-tolyléthyle est condensé avec le malonate d'éthyle en acide γ -(*o*-tolyl)- α -carboxy-*n*-butyrique, F. 139°, dont l'ester éthylique, F. 70°, 5 est condensé avec l'oxalate d'éthyle en α -oxalyl- γ -(*o*-tolyl)-*n*-butyrate d'éthyle, lequel est transformé par SO_4H_2 concentré en anhydride méthyl-1-dihydro-7.8-naphtalène-dicarbonique-5.6, F. 161°, déshydrogéné par S à 150-170° en anhydride méthyl-1-naphtalène-dicarbonique-5.6.

Sur la dégradation des coumarones et du thionaphtène par l'ozone; V. WACEK A., ÉPPINGER H. O. et V. BÉZARD A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 521-531). — L'ozonolyse de la coumarone fournit 25 0/0 d'acide salicylique, 40 0/0 d'aldéhyde salicylique et 10 0/0 de pyrocatechine. L'ozonolyse de l'*o*-oxystyrolène donne 72 0/0 d'aldéhyde salicylique et 7,1 0/0 de pyrocatechine. La méthyl-2-coumarone a donné 20,1 0/0 d'acide salicylique, 41,2 0/0 d'aldéhyde salicylique, et 7,2 0/0 de pyrocatechine; la méthyl-3-coumarone donne 65 0/0 d'*o*-oxyacétophénone et 9 0/0 de pyrocatechine, il ne se forme ni acide, ni aldéhyde salicylique. La diméthyl-3.7-coumarone fournit 68 0/0 d'oxy-2-méthyl-3-acétophénone, et de la méthyl-3-pyrocatechine. L'ozonolyse du thionaphtène a donné environ 30 0/0 du disulfure de l'acide diphenyl-dicarbonique-2.2', F. 292°, 20 0/0 du disulfure de la dialdéhyde-2.2' correspondante, F. 150°, et 50 0/0 du disulfure de dioxy-2.2'-diphényle, F. 118-120°.

Recherches sur l'égonol, nouvelle synthèse des dérivés de la phényl-2-coumarone; KAWAI S., NAKAMURA T. et YOSHIDA M. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 581-585). — La condensation de l'*o*-vanilline avec le phénylbromacétate d'éthyle fournit la méthoxy-7-phényl-2-coumarone, F. 73°, qui donne la réaction colorée de l'égonol, et dont le dérivé nitré-4, F. 160°, ne donne pas la réaction de l'égonol. La con-

Recherches spectrographiques sur les composés moléculaires entre molécules organiques en solution. I β -carotène et acide désoxycholique dans un mélange d'alcool éthylique et de tétrachlorure de carbone dans la proportion 2:1; MILAZZO G. et GIACOMELLO G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 73-86). — Les auteurs étudient spectroscopiquement le comportement d'un mélange de carotène et d'acide désoxycholique dans un solvant mixte constitué par C_2H_5OH et Cl_4C dans le rapport moléculaire 2:1. Les résultats obtenus montrent l'existence, dans la solution, d'un composé moléculaire chimiquement défini entre les 2 substances dans le rapport 1:1. Le degré de dissociation de ce composé a été déterminé pour différentes concentrations ainsi que la constante de dissociation qui est de l'ordre de grandeur de 10^{-3} .

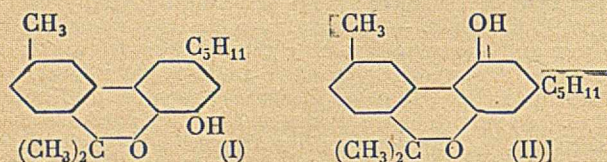
densation de l'aldéhyde oxy-2-méthoxy-4-benzoïque, F. 41°, avec le phénylbromacétate d'éthyle donne la méthoxy-6-phényl-2-coumarone, F. 83°, qui ne donne pas la réaction colorée de l'égonol. L'aldéhyde oxy-2-benzoyloxy-5-benzoïque, F. 108°, et le phénylbromacétate d'éthyle conduisent à l'oxy-5-phényl-2-coumarone, F. 185°, 5 qui donne la réaction colorée de l'égonol.

Recherches sur l'égonol, l'hydrogène actif directement lié au carbone; KAWAI S., SUGIYAMA N., NAKAMURA T. et KOMATSU K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 586-595). — L'acétylégonol est bromé en un dérivé bromé-4, F. 124°, 5-125°, qui ne donne plus la réaction colorée de l'égonol, oxydé par H_2O_2 en acide pipéronylique, produits neutres et phénoliques, saponifié en bromo-4-égonol $C_{16}H_{17}O_5Br$, F. 164-165°. La nitration de l'acétylégonol fournit le dérivé nitré-4, F. 161°, qui ne donne pas la réaction colorée de l'égonol, et les dérivés nitrés-3 et 6, F. 160° et 139°, qui donnent la réaction de l'égonol; le dérivé nitré-3 est oxydé par H_2O_2 en acétate de nitro-3-nor-égonolidine, F. 144-145°. L'étude de la réaction de CH_3MgI sur les dérivés de l'égonol indique que l'hydrogène actif est fixé sur C en 4.

Sur la réduction catalytique des dérivés de la chromone et de la coumarone; PRILLENGER F. et SCHMID H. (*Monatsh.*, 1939, **72**, 427-431). — La méthoxy-7 chromone, la méthyl-2 oxy-7 chromone et la méthyl-3 oxy-6 coumarone sont aisément hydrogénées au moyen d'un catalyseur au Pd-charbon animal, décrit précédemment. On obtient ainsi un méthoxychroman, donnant un oxychroman F. 60°, un méthyl-2-oxy-7-chroman aiguilles F. 70°. L'oxycoumaran ainsi préparé F. 60°, diffère de celui de Karrer (*Helv. Chim. Acta*, 1911, **4**, 4601), vraisemblablement impur. Le même procédé d'hydrogénation réduit la méthoxy-7 flavanone en méthoxy-7 flavan, liq. huileux et la diméthoxy-7.4' flavone en diméthoxy-7.4' flavane, F. 85-86°.

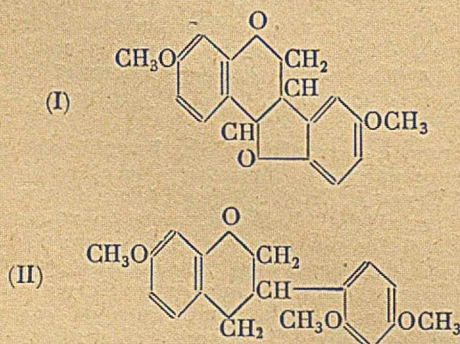
Extraction du cannabidiol du haschisch égyptien, remarques sur la structure du cannabiniol; JACOB A. et TODD A. R. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 649-653). — Le cannabidiol $C_{21}H_{30}O_2$, constituant caractéristique de la résine du chanvre américain a été isolé d'un haschisch d'origine égyptienne, dans lequel il est accompagné d'une quantité approximativement égale de cannabiniol. La présence simultanée de ces deux substances, et l'analogie de beaucoup de leurs réactions, est en accord avec la structure attribuée au cannabidiol par Adams, Hunt et Clark (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 196). Le cannabidiol contient deux doubl

liaisons, et son spectre d'absorption indique qu'aucune de ces double liaisons n'est conjuguée avec le noyau aromatique. La structure du cannabinal est discutée; des 4 structures possibles, les structures (I) ou (II) sont les plus probables.]



Flavones, flavanones et flavonols dérivés de l'oxy-hydroquinone; BARGELINI G. et MARINI-BETTOLO G. B. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 170-178). — L'oxy-2-diméthoxy-4.5-acétophénone a été obtenue en chauffant la triméthoxy-2.4.5-acétophénone avec ClH concentré F. 115°. En condensant ce composé avec l'aldéhyde benzoïque en présence de HOK, on obtient suivant les conditions de la réaction l'oxy-2-diméthoxy-4.5-chalcone F. 98° ou la diméthoxy-6.7-flavanone F. 170-171°. La chalcone et la flavanone peuvent être facilement transformées l'une dans l'autre. En chauffant la chalcone ou la flavanone avec S₂O₂, on obtient la diméthoxy-6.7-flavone F. 187-189°. Si on fait réagir la chalcone avec H₂O₂ en solution alcoolique alcaline, on obtient le diméthoxy-6.7-flavanol F. 198°. En condensant l'oxy-2-diméthoxy-4.5-acétophénone avec l'aldéhyde anisique en présence de HOK, on obtient suivant les conditions de la réaction l'oxy-2-triméthoxy-4.5.4'-chalcone F. 132° ou la triméthoxy-6.7.4'-flavanone F. 154°. L'oxydation de la chalcone par S₂O₂ dans l'alcool amylique donne la triméthoxy-6.7.4'-flavone F. 183°. L'oxydation de la chalcone par H₂O₂ en solution alcoolique alcaline donne le triméthoxy-6.7.4'-flavanol F. 230°. Oxy-2-tétraméthoxy-4.5.3'.4'-chalcone (condensation de l'oxy-2-diméthoxy-4.5-acétophénone avec l'aldéhyde vératrique) F. 152°. En chauffant la solution alcoolique de cette chalcone avec ClH dilué, on obtient la tétraméthoxy-6.7.3'.4'-flavanone F. 161°, Tétraméthoxy-6.7.3'.4'-flavone F. 219°. Tétraméthoxy-6.7.3'.4'-flavanol F. 228°. Oxy-2-diméthoxy-4.5-méthylène-dioxy-3'.4'-chalcone (condensation de l'aldéhyde pipéronylique avec l'oxy-2-diméthoxy-4.5-acétophénone) F. 189°. Diméthoxy-6.7-méthylène-dioxy-3'.4'-flavanone F. 176°. Diméthoxy-6.7-méthylène-dioxy-3'.4'-flavone F. 250°. Diméthoxy-6.7-méthylène-dioxy-3'.4'-flavanol F. 258°.

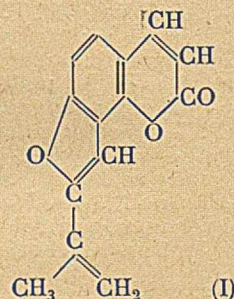
La constitution de l'homoptérocarpine; SPÄTH E. et SCHÄGER J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1-12). — Les propriétés de l'homoptérocarpine, F. 88-89° (du bois de santal rouge) conduisent à lui attribuer la constitution (I). Par hydrogénation, sur Pd, elle



donne la dihydrohomoptérocarpine C₁₇H₁₈O₄, F. 156-157°, [α]_D²⁰ = -6° dans CHCl₃, éther méthylique, F. 61-

62°; ce dérivé dihydrogéné est oxydé par MnO₄K alcalin en acide (carboxy-2-méthoxy-5-phénoxy)-acétique, F. 174-175°, et son éther méthylique en acide diméthoxy-2.4-benzoïque, F. 105-106°. Afin de confirmer la constitution (I) les auteurs ont essayé de réaliser la synthèse de la dihydrohomoptérocarpine; le cyanure de diméthoxy-2.4-benzyle est condensé avec la résorcine en (dioxo-2.4-phényl)-(diméthoxy-2.4-benzyl)-cétone, F. 155-156°, méthylée par le diazométhane en (oxy-2-méthoxy-4)... F. 114-115°, laquelle est condensée avec le formiate d'éthyle en méthoxy-7-diméthoxy-2'.4'-isoflavone, F. 148-149°, réduite en méthoxy-7-diméthoxy-2'.4'-isoflavan (II), F. 88-89°, qui est probablement le racémique correspondant à l'éther méthylique F. 61-62° de la dihydrohomoptérocarpine. L'éther méthylique F. 61-62°, est oxydé par CrO₃ en méthoxy-7-diméthoxy-2'.4'-dihydro-2.3-isoflavone, F. 111-112°, réduite en méthoxy-7-diméthoxy-2'.4'-isoflavan, F. 90°, identique au précédent.

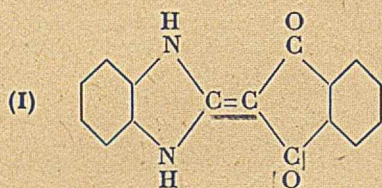
Sur la constitution de l'orésolone; SPÄTH E., PLATZER N. et SCHMID H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 709-718). — Les réactions, et l'ozonolyse de l'orésolone C₁₄H₁₀O₃, F. 188-189°, α_D²⁰ = +96° dans CH₂O (c = 4,17), correspondent à la constitution (I). Traitée par le sulfate de méthyle + CH₃ONa, elle donne un dérivé monométhylé, F. 223°. Par hydrogénation, elle donne une dihydrorésolone, F. 142°, puis une tétrahydrorésolone, F. 60-62°, et une hexahydrorésolone, F. 98°, hydrolysée par HOK en un oxyacide, l'acide hexahydrorésolique, éther monométhylé, F. 72-73°, éther diméthylé, huileux, Eb_{0,01} = 120-130°. L'ozonolyse de l'orésolone donne la résorcinedialdéhyde-2.4, et de



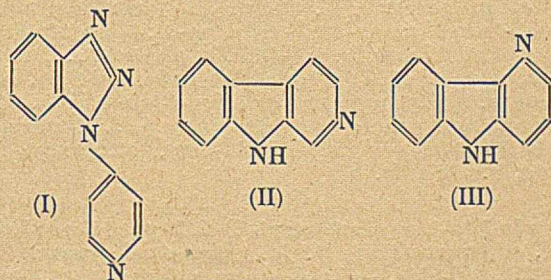
l'umbelliférone-aldéhyde-8, F. 186°-187°. L'ozonolyse de la dihydrorésolone a donné de l'acide isobutyrique et de l'umbelliférone-aldéhyde-8.

Recherches sur les isonitrosopyrroles. Comportement envers le chlorhydrate d'hydroxylamine. XIII; AJELLO T. et CUSMANO S. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 127-134). — Par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'isonitrosodiphénylpyrrole, il se forme un mélange de substances dont la nature et la quantité varient suivant les conditions de l'expérience. Pour un temps de chauffage très limité, il se forme la trioxime du tricéto-1.3.4-diphénylbutane F. 215° (dérivé tribenzoylé F. 195° avec décomposition) et l'oxime du phénylbenzoylisoxazole F. 115°. Si on prolonge la durée du chauffage, la quantité de trioxime F. 215° formée diminue peu à peu, et il se forme outre la substance F. 115°, une substance F. 137° qui est le phénylacétophénéfurazane. Par l'action du chlorhydrate d'hydroxylamine sur l'isonitrosométhylphénylpyrrole, il se forme la trioxime de la méthyl-1-phényl-4-butane-trione-1.2.4 F. 205° et l'oxime du phénylacétylisoxazole F. 170°. L'isonitrosodiméthylpyrrole réagit avec le chlorhydrate d'hydroxylamine en donnant un seul composé: la trioxime de la diméthyl-1.4-butane-trione-1.3.4 F. 168° (dérivé tribenzoylé F. 180°)

Sur l'indigo V. Un dérivé de la benziminazoline, isomère de l'indigo; VAN ALPHEN J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 289-297). — En condensant le méthyl-2-benziminazole avec l'anhydride phtalique, il se forme la *dicéto-1', 3'-hydrindylidène-2')-2-benziminazole (I)* cristaux jaunes ne fondant pas à 350° et se sublimant sans se transformer, insoluble dans les solvants organiques. Ce composé se dissout dans SO₄H₂ concentré froid avec une coloration rouge. Il ne peut pas être acétylé et il est détruit par NO₃H concentré. Ses propriétés sont très voisines de celles de l'indigo. *Ortho-phtalate de méthyl-2-benziminazole* s'obtient en mélangeant des solutions alcooliques de méthyl-2-benziminazole et d'acide *o*-phtalique F. 190°. (*Isatine-3')-2-méthylbenziminazole*) (condensation du méthyl-2-benziminazole avec l'isatine) ne fond pas à 350°. (*Acénaphènequinone*)-2-méthylbenziminazole (condensation du méthyl-2-benziminazole avec l'acénaphènequinone) F. 295°. En condensant l'anhydride phtalique avec l'éthyl-2-benziminazole ou avec le benzyl-2-benziminazole, on obtient les ortho-phtalates correspondants fondant respectivement à 197° et à 177°. (*Phényl-isatine-3')-2-méthylbenziminazole*) (condensation du benzyl-2-benziminazole avec l'isatine) F. 264°.



Nouvelle synthèse de la carboline-3 et de la carboline-5; SPÄTH E. et EITER K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 719-723). — La β -bromopyridine est condensée avec l'*o*-phénylènediamine ou *N*- β -pyridyl-*o*-phénylènediamine, F. 125°-5-126°, laquelle est transformée par diazotation en β -pyridyl-1-benzotriazol (I), F. 136°-5-137°; ce dernier, chauffé à 325° avec Cl₂Zn, fournit la *carboline-3* (II) (*norharman*), F. 198°-5, une



substance F. 214-215°, qui est probablement la *carboline-5* (III), et de la β -anilino-pyridine, F. 142°.

Dérivés sulfurés de la pyridine (synthèse de l' α - β -pyridylthiochromanone); COLONNA M. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 154-159). — L'acide nitro-5-pyridine-thioglycolique-2 a été obtenu par l'action de l'acide thioglycolique sur la chloro-2-nitro-5-pyridine F. 105°. La cyclisation de cet acide par SO₄H₂ concentré donne une solution fortement colorée en rouge violet par formation de β -nitropyridine- α - β -thioindigo qu'il n'a pas été possible d'isoler. La condensation du nitro-5-pyridine-mercaptan-2 avec l'acide β -chloropropionique donne l'acide nitro-5-pyridine-thiopropionique-2 F. 135°. La déshydratation de ce composé donne la nitro-5-pyridyl-thiochromanone-2.3, F. 107°. Par l'action

de Cr₂O₃.K₂ dans SO₄H₂ dilué sur le dinitro-5.5'-dipyridyl-sulfure-2.2', il se forme la *dinitro-5.5'-dipyridyl-sulfone-2.2'* F. 210°.

Sur le bromure de méthyl-2-oxyéthyl-3-N-(méthyl-2-amino-4-pyrimidyl-5-méthyl)-pyridinium, une hétérovitamine B; BAUMGARTEN P. et DORNOW A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 44-46). — Le chlorure de l'acide méthyl-2-pyridine-carbonique-3 est transformé par le diazométhane en *méthyl-diazoacétyl-pyridine*, F. 58-59°, *picrate*, F. 147°, réduite par Zn amalgamé + ClH en *méthyl-2-oxyéthyl-3-pyridine*, Eb₁₂: 142-143°, *iodométhylate*, F. 135°, *picrate* du dérivé benzoylé, F. 199-200° (déc.); la méthoxyéthyl-pyridine est condensée avec le *dibromhydrate de méthyl-2-amino-4-bromo-méthyl-5-pyrimidine*, dans le nitrométhane à 40°, en *bromhydrate du bromure de méthyl-2-oxyéthyl-3-N-(méthyl-2-amino-4-pyrimidyl-5-méthyl)-pyridinium*, C₁₄H₂₀ON₄Br₂, F. 246-247° (déc.).

Sur quelques α -picolines β -substituées; DORNOW A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 78-80). — L'amide de l'acide méthyl-2-nicotinique, F. 158°, *picrate*, F. 180-181° (déc.), est transformée par ClONa en *méthyl-2-amino-3-pyridine*, hygroscopique, F. 115-116°, *picrate*, F. 234° (déc.), *dérivé benzoylé*, F. 114-115°, laquelle a été transformée, par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque en *méthyl-2-iodo-3-pyridine*, F. 36-37°, *picrate*, F. 168° (déc.), et en *méthyl-2-oxy-3-pyridine*, F. 167-168°, *picrate*, F. 204° (déc.).

Sur une synthèse directe de la cyano-3-pyridone-2 et de son dérivé méthylé-6; DORNOW A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1946, **73**, 153-156). — Le diéthylacétate de la β -éthoxyacroléine est condensé avec la cyanacétamide, par la pipéridine, en *cyano-3-pyridone-2*, F. 225-226°, combinaison équimoléculaire avec la pipéridine, F. 197°, hydrolysée par ClH concentré en *acide oxy-2-nicotinique*, F. 255°, *ester éthylique*, F. 139°. *anilide*, F. 261°, et par SO₄H₂ en *amide* C₆H₅O₂N₂, F. 266-267°. Avec le diéthylacétal de l'aldéhyde- β -éthoxycrotonique et la cyanacétamide on obtient la *méthyl-6-cyano-3-pyridone-2*, F. 295° (déc.), combinaison avec la pipéridine, F. 192°, hydrolysée en *acide méthyl-6-oxy-2-nicotinique*, F. 228°, *décarboxylé* en *méthyl-6-pyridone-2*, F. 158-159°.

Sur le bromure d'oxy-3-éthyl-N-[(méthyl-2-amino-4-pyrimidyl-5)-méthyl]-pyridinium, une nouvelle hétérovitamine B₁; DORNOW A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 156-158). — Le chlorure de l'acide nicotinique est transformé par le diazométhane en *diacétyl-3-pyridine*, F. 74°, *picrate*, F. 155-156° (déc.). *dérivé acétylé*, F. 84-85°. *picrate* de ce dernier, F. 158°; réduite par Zn amalgamé + ClH en *oxyéthyl-3-pyridine*, huile épaisse, Eb₁₂: 133°, *phényluréthane*, F. 147°. L'oxyéthyl-3-pyridine, est condensée avec le *dibromhydrate de méthyl-2-amino-4-bromométhyl-5-pyrimidine* en *bromhydrate du bromure d'oxy-éthyl-3-N-[(méthyl-2-amino-4-pyrimidyl-5)-méthyl]-pyridinium*, F. 244-245° (déc.).

Sur la réaction du diazométhane avec les chlorures d'acides de la série de la pyridine; DORNOW A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 185-188). — La réaction du diazométhane sur les chlorures d'acides pyridine-carboniques donne des dérivés diazoacétylés du type N < C₅H₄.CO.CHN₂, transformés par ClH en chlorométhylcétone N < C₅H₄.CO.CH₂Cl, lesquels sont hydrolysés en dérivés oxyacétylés correspondants. *Chloracétyl-3-pyridine*, déc. à 245-250°.

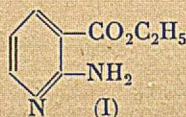
picrate, F. 132°, réagissant avec la pyridine pour former le chlorure de *N*-(pyridoyl-3-méthyl)-pyridinium, F. 129-130°; oxyacétyl-3-pyridine, F. 41-42°, picrate, F. 142-143°. Diazoacétyl-4-pyridine, F. 35-36°, picrate, F. 244°; chloracétyl-4-pyridine, F. 103° (déc.); acétoxyacétyl-4-pyridine, F. 68-69°, picrate, F. 148° (déc.).

Synthèse de pyridiniumméthanol, synthèse avec le bromure de carbéthoxy-méthylpyridinium; KRÖHNKE F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 310-312). — La condensation du bromure de carbéthoxyméthylpyridinium avec les aldéhydes *m*-nitro-, *o*-chloro-, et dichloro-2.5-benzoïques, en présence de HONa. 10 *n*, fournit respectivement la β -oxy- α -carboxy- β -*m*-nitrophényl-éthyl-pyridinium-bétaïne, C₁₄H₁₂O₅N₂, F. 157° (déc.), la ...*o*-chloro..., F. 145-147° (déc.), picrate, F. 110-120°, et la ...*dichloro*..., F. 148° (déc.). Le bromure de carbéthoxyméthylpyridinium forme avec BrNa une combinaison équimol. C₇H₇O₂N + BrNa, F. 110°; le bromure d'anilinoformylméthylpyridinium forme avec l'aldéhyde *m*-nitrobenzoïque une combinaison équimoléculaire, F. 158-159°.

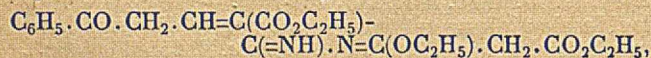
Sur une nouvelle synthèse des dérivés de l'amino-2-pyridine; DORNOW A. et KARLSON P. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 542-546). — La condensation de l'iminoéther du malonate d'éthyle :



avec l'acétal C₂H₅O · CH=CH · CH(OC₂H₅)₂, fournit l'amino-2-nicotinate d'éthyle (I), F. 92°, Eb₁₂ : 133°, picrate,



F. 199°, hydrolysé dans l'acide amino-2-nicotinique, F. 308° (déc.), picrate, F. 229-230°, qui a été transformé en acide oxy-2-nicotinique, F. 255° (déc.). La condensation de l'iminoéther malonique avec le diéthylacétal de l'aldéhyde β -éthoxycrotonique fournit le méthyl-6-amino-2-nicotinate d'éthyle, F. 84°, Eb₁₅ : 140°, picrate, F. 185-186°; acide méthyl-6-amino-2-nicotinique, F. 298° (déc. (transformé en acide méthyl-6-oxy-2-nicotinique, F. 227° (déc.)). L'iminoéther et l'acétylacétone donnent le diméthyl-4.6-amino-2-nicotinate d'éthyle, F. 110°, picrate, F. 163°; acide diméthyl-4.6-amino-2-nicotinique, F. 258° (déc.), picrate, F. 227-228°, transformé en acide diméthyl-4.6-oxy-2-nicotinique, F. 254°. L'iminoéther et l'aldéhyde benzoylacétique fournissent d'abord le produit de condensation genre amidine :

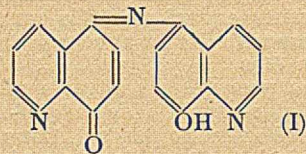


F. 117-118°, déc. dans l'alcool bouillant en malonate d'éthyle et phényl-6-amino-2-nicotinate d'éthyle F. 108°, picrate, F. 201-202°; acide phényl-6-oxy-2-nicotinique, F. 302-305° (déc.).

Deux amides de l'acide pyridine 3-5-disulfonique; MACHEK G. (*Monatsh.*, 1940, **73**, 180-186). — L'acide pyridine-3.5-disulfonique se prépare en traitant la pipéridine par SO₃H₂ et en distillant l'acide. La purification ne laisse qu'un mélange d'acide mono et disulfonique. Le dichlorure de l'acide pyridine-3.5-disulfonique s'obtient facilement pur F. 129°. Il donne avec la diéthyl amine et le phénylaminopropane les diamides correspondants F. 114°-115° (carr.), 140-150°.

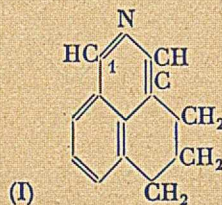
Une nouvelle réaction de l'hydroxylamine, formation de la quinoléinequinone-5.8-(oxy-8-quinolyimide-5)-5, nommée indo-oxine; BERG R.

et BECKER E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 172-173). — La réaction de l'hydroxylamine sur l'oxy-8-quinoléine (oxine) donne de l'amino-5-oxy-8-quinoléine, laquelle avec un excès d'oxy-8-quinoléine, et en présence de O de l'air, fournit la quinoléinequinone-5.8-(oxy-8-quinoléineimide-5)-5 (I) ou indo-oxine, F. 253-



254°, avec coloration verte qui est encore sensible pour une concentration en hydroxylamine de 1 : 12.000.000. L'indo-oxine forme des complexes métalliques bleus ou bleu vert, peu solubles.

Sur la synthèse de la triméthylène-isoquinoléine et de ses dérivés; SPÄTH E. et KITTEL F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 478-483). — Le dérivé formylé de l'amino-1-méthyl-1-tétrahydro-1.2.3.4-naphthalène, huile épaisse, est cyclisé par P₂O₅ en triméthylène-4.5-dihydro-3.4-isoquinoléine, F. 32-33°, picrate, F. 211-212° (déc.), déshydrogénée sur Pd à 200°, en triméthylène-4.5-isoquinoléine (I), F. 47-48°, picrate,



F. 229-231° (déc.). Le dérivé acétylé correspondant F. 89-90°, est cyclisé de même en méthyl-1-triméthylène-4.5-dihydro-3.4-isoquinoléine, F. 211° (déc.), déshydrogénée en méthyl-1-triméthylène-4.5-isoquinoléine, huile incristallisable à -30°, picrate, F. 203-204°. Les dérivés, propionylé, huile visqueuse, benzoylé, F. 127-128°, et phénacétylé, F. 83-84°, ont fourni de même, l'éthyl-1-triméthylène-4.5-dihydro-3.4-isoquinoléine, Eb_{0,01} : 100°, picrate, F. 165-166°, la phényl-1..., F. 93-94°, picrate, F. 190-191° (déc.), et la benzyl-1..., huile visqueuse, déshydrogénées en éthyl-1-triméthylène-4.5-isoquinoléine, picrate, F. 191°, phényl-1..., incristallisable à -30°, picrate, F. 179-180°, et benzyl-1..., picrate, F. 194-196°.

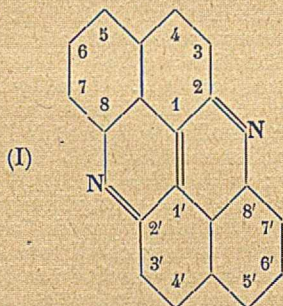
Sur la bis-benzimidazol-2)-2.3-pyridine; LECCO A. M. et DIMITRIJEVIC D. M. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 108-111). — La bis-(benzimidazol-2)-2.3-pyridine, C₁₉H₁₃N₅, F. 313°, a été obtenue par action de l'o-phénylènediamine sur l'acide quinoléique ou sur l'acide (benzimidazol-2)-pyridine-carbonique-3; sel d'Ag C₁₀H₁₁N₅Ag₂, amorphe. L'o-phénylènediamine et le nicotinoylène-benzimidazol fournissent l'(amino-2-anilide)-3 de l'acide (benzimidazol-2)-2-pyridine-carbonique C₁₉H₁₅ON₅, F. 313°.

Contribution à l'étude de deux hétérovitamines B₁; BAUMGARTEN P. et DORNOW A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 353-355). — Les auteurs ont préparé (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 44) deux substances antinévritiques, analogues à la vitamine B₁, dans lesquelles la partie pyrimidique est la même, la partie thiazol étant remplacée par la méthyl-2-(β -oxyéthyl)-3-pyridine et par la β -oxyéthyl-3-pyridine; ils indiquent que ces deux dernières substances sont obtenues par réduction des acétoxy-pyridines correspondantes.

Sur la réduction de l'acétyl-3-picoline; DORNOW A. et MACHENS H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 355-358). — La méthyl-2-acétyl-3-pyridine est réduite par Zn amalgamé + ClH, et par action de HOK sur son hydrazone en méthyl-2-éthyl-3-pyridine, Eb₁₄: 67-69°, picrate, F. 140-141°, iodométhyrate, F. 136°. La diméthyl-2.6-acétyl-3-pyridine, Eb₁₉: 120°, picrate, F. 130°, a été réduite en diméthyl-.6-éthyl-3-pyridine, Eb₁₃: 75°. Ces acétylpyridines ont été hydrogénées, en présence d'oxyde de Pt, en méthyl-2- α -oxyéthyl-3-pyridine, Eb₁₂: 142°, et diméthyl-2.6- α -oxyéthyl-3-pyridine, Eb₁₂: 135°, réoxydée par CrO₃ en diméthyl-2.6-acétyl-3-pyridine.

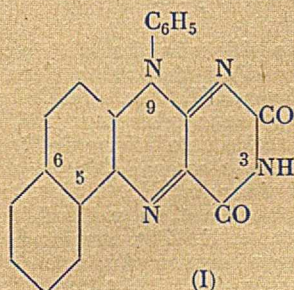
Sur le phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5-aldéhyde-4; Losco G. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 284-286). — En traitant à l'ébullition le méthényl-bis-(phényl-1-méthyl-3-pyrazolone)-4 par une solution aqueuse de HONa à 5.0/0, il se forme du phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5-aldéhyde-4 F. 172-173° et de la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5. Dans la réaction entre la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5, CHCl₃ et HOK il se forme à côté du méthényl-bis(phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5)-4 comme l'ont décrit d'autres auteurs, du phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5-aldéhyde-4.

Sur la dinaphtylènediimine et la déhydro-dinaphtylènediimine; RICHE A., RUDOLPH W. et SEIFERT R. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 343-350). — La bis-acétamino-8.8'-dinaphtone-2.2', chauffée à 130° avec SO₄H₂ dilué de son poids d'eau, fournit la déhydro-di-naphtylènediimine ou dityline (I), F. 312°,



chloroferrate C₂₀H₁₀N₂.FeCl₃, rouge intense, dérivé mononitré, F. 344°, dérivé dibromé, F. > 360°, condensée avec l'aniline en anilinodityline, poudre violette. La bis-acétamino-tétrachloro-5.7.5'.7'-dinaphtone a été transformée, de manière analogue, en tétrachloro-5.7.5'.7'-dityline, F. > 360°.

Préparation de quelques flavines; LETRÉ H. et FERNHOLZ M. E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 436-441). — L'amino-1-phénylamino-2-naphtalène, F. 124-126°, obtenu par réduction de la phénylazo-1-N-phényl- β -naphtylamine, F. 135-136°, est condensée avec l'alloxane et avec le méthylalloxane, respectivement en phényl-9-benzo-5.6-flavine (I), F. 365°, et méthyl-3-

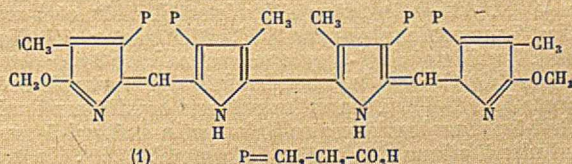


phényl-9-benzo-5.6-flavine, F. 335° (déc.). On a préparé de même, avec les alcool- β -naphtylamines les alcoyl-9-benzo-5.6-flavines; éthyl-9..., F. 326°; n-propyl-, F. 319-320°; n-butyl-, F. 297-298°; isoamyl-, F. 273°; n-hexyl-, F. 274-275°; n-octyl-, F. 248-249°; n-décyl-, F. 230°; n-dodécyl-, F. 236°, cétyl-, F. 221-222°; et la méthyl-3-cétyl-9-benzo-5.6-flavine, F. 187-188°.

L'étude des porphines aux rayons X; WOODWARD I. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 601-603). — L'étude par rayons X montre que la tétrabenzoporphine et la tétrabenzomazoporphine, bien qu'appartenant au même groupe spatial que les phthalocyanines, en diffèrent considérablement par les dimensions du réseau. L'axe b a augmenté de 4,7 à 6,6 Å, les axes a et c étant diminués de sorte que le volume de l'unité cellulaire est peu modifiée, l'angle β reste pratiquement le même. On constate aussi de grandes variations dans les intensités des réflexions. Ces variations doivent correspondre à des modifications profondes de la formes des molécules.

Synthèse de deux bilirubinoïdes portant des restes vinyles; FISCHER H. et REINECKE H. (*Z. Phys. Chem.*, 1939, **258**, 9-5). — La fusion dans la résorcine de la bilirubine permet d'obtenir un corps soluble dans CHCl₃, qui est l'acide oxy-5 diméthyl-4.3' vinyl-3 pyrrométhène propionique-4'. F. 245°; ester méthylique F. 185°, qui peut être hydrogéné en acide néobilirubinique, ou en acide néo-xantho-bilirubinique. L'absence dans l'extrait dans CHCl₃ de dérivés de l'acide isonéobilirubinique, est en faveur de l'existence d'un cycle furanique dans la formule de la bilirubine. L'acide obtenu est condensé avec le formyl-isonéoxanthobilirubinate de méthyle en dioxy-1'.8' tétraméthyl-1.3.6.7 éthy'.1.8 vinyl-2 bilistriène-(2'- α 4'-m') dipropionate-4-5 de méthyle prismes bleus F. 225° et avec le formol en milieu ClH en acide dioxy-1'.8' tétraméthyl-1.3.6.8 divinyl-2.7 bilidiène (2'- α 7'- γ) dipropionique-4-5, petits rectangles jaune orangé F. 312°.

Sur le diméthoxy-dipyrrométhène et les dihalogène-dipyrrométhènes et leurs transformations; FISCHER H. et STACHEL A. (*Z. Phys. Chem.*, 1939, **258** 121-136). — L'acide bromo-5-méthoxy-5' diméthyl-4-4' pyrrométhène dipropionique 3,3' traité par CHO — HCl à chaud, donne une coproglauco-biline: l'acide dioxy-1'.8' tétraméthyl-1.4.5.8 biline tétrapropionique-2.3.6.7, tétraméthylester, prismes bleu sombre F. 201°. Son hydrogénation en utilisant le catalyseur de Busch (Pd.CO₃Ca) en présence de NH₃.NH₂, conduit à l'ester diméthyl-1.8' tétraméthyl-1.4.5.8-bispyrrométhène-tétrapropionique-2.3.6.7 (1) — longues aiguilles vertes F. 184°, réduit il donne le méthoxy-pyrrométhène. Le bromo-5-méthoxy-5' diméthyl-4 4' diéthyl-3.3' pyrrométhène donne de façon semblable le méthoxy-5-diméthyl-4-4' diéthyl-3.3' pyrrométhène, prismes jaunes, (copulé avec l'ac. diazobenzène-p sulfonique, prismes verts F. 143°, et le complexe de Pd d'un dibromobispyrrométhène. Le



métal peut être éliminé par action de HCl, (ou IH) mais en même temps il y a substitution du Br par Cl ou I, le dichloro bispyrométhène par réduction avec Zn + HCl donne le chloropyrométhène prisme jaunes F. 147°. La réaction de Gmelin est positive avec ces bispyrométhènes mais il manque la phase violette.

¶ **Sur la formation d'oxazolines et d'isoquinoléines à partir des N-acylaminocarbinols**; KRABBE W., EISENLOHR W. et SCHÖNE H. G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 656-660). — Le benzaminométhyl-phénylméthylcarbinol est transformé par SO_3H_2 concentré en diphényl-2.5-méthyl-5- Δ^2 -oxazoline, F. 121°, picrate, F. 145°; l'alcool acétamino-triphényléthylique, par P_2O_5 en méthyl-2-triphényl-4.5.5- Δ^2 -oxazoline, F. 248°; et la N-benzoyl-(β -phényl- β -méthylvinyl)-amine, par P_2O_5 , en phényl-1-méthyl-4-isoquinoléine, huile, picrate, F. 204°.

¶ **Nouvelles synthèses des acides polycarboxyliques de l'isoxazole II**; PANIZZI L. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 89-84). — Par l'action de la styrylchloroformaldoxime sur le dérivé sodé de l'éther oxalacétique, on obtient l'ester diéthylique de l'acide γ -styrylisoxazol-dicarbonique Eb_{2,3}: 185° environ. Cet ester saponifié par HONa en solution hydro-alcoolique donne l'ester monoéthylique F. 156-157°, qui est facilement saponifié par HOK assez concentré en donnant l'acide γ -styrylisoxazoldicarbonique poudre microcristalline F. 204-205° avec décomposition. Cet acide donne un sel acide de K se décomposant à 230° et des sels neutres insolubles de Ba, Ag et Pb. Les dérivés suivants de l'acide ont été préparés: ester diméthylrique F. 82°-82°,5, dichlorure huile s'altérant à l'humidité; diamide F. 219-220°; dianilide F. 235-236°. — **III. Acide isoxazoltricarbonique**; Id. (*Ibid.*, 119-126). — En oxydant l'acide γ -styrylisoxazoldicarbonique par MnO_4K , on obtient l'acide isoxazoltricarbonique F. 165-166° (vive décomposition). La condensation de l'éther chloroisnitrosoacétique avec le dérivé sodé de l'ester oxalacétique donne l'ester triéthylique de l'acide précédent, liquide assez dense, jaune clair, Eb_{2,4}: 165-166°. La démolition de l'acide isoxazoltricarbonique en solution sulfurique conduit à l'acide pvruvique, NH_3 et CO_2 .

¶ **Transformation des acides γ -isoxazolcarboniques en dérivés du pyrazole III**; CUSMANO S. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 86-89). — Par l'action de la chaleur sur un mélange d'acide α -méthyl- γ -isoxazolcarbonique et de phénylhydrazine, on obtient la phényl-4-méthyl-3-pyrazolone-imine-5 aiguilles blanches F. 117-119° (dérivé acétylé F. 110°, picrate F. 160-163°).

Transformation des acides γ -isoxazolcarboniques en dérivés du pyrazole. IV, V et VI; CUSMANO S. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 227-246). — En traitant les acides α -phényl- γ -isoxazolcarbonique et α -méthyl- γ -isoxazolcarbonique par la phénylhydrazine en présence de Cu réduit, on obtient respectivement les acides diphényl-1.5-pyrazolcarbonique-3 F. 185° (ester éthylique F. 98°) et phényl-1-méthyl-5-pyrazolcarbonique-3 F. 136° (ester méthylique F. 55°). En substituant l'hydrate d'hydrazine à la phénylhydrazine, les mêmes acides isoxazoliques subissent une transformation analogue en dérivés pyrazoliques et donnent respectivement l'acide phényl-5-pyrazolcarbonique-3 F. 234-235° (ester éthylique F. 140° et l'acide méthyl-5-pyrazolcarbonique-3 F. 236° (ester éthylique F. 82°). L'acide phényl-5-pyrazolcarbonique-3 par chauffage perd du CO_2 en donnant le phényl-5-pyrazole F. 78° (picrate F. 168-170°). Dans les mêmes conditions l'acide méthyl-5-pyrazolcarbonique-3 donne le méthyl-5-pyrazole huile à odeur douceâtre (picrate F. 142°). En trai-

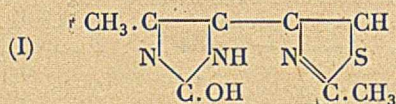
tant l'acide α -paranitrophényl- γ -isoxazolcarbonique par la phénylhydrazine et Cu réduit, il se forme l'acide phényl-1-paranitrophényl-5-pyrazolcarbonique-3 F. 255° (ester éthylique F. 168°). Par décarboxylation, cet acide donne le phényl-1-paranitrophényl-5-pyrazole F. 93°. La réduction de ce composé par Zn et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ fournit le phényl-1-paraaminophényl-5-pyrazole F. 130° (dérivé acétylé F. 167°). Par l'action de l'hydrate d'hydrazine et du Cu réduit sur l'acide α -paranitrophényl- γ -isoxazolcarbonique, il se forme l'acide paranitrophényl-5-pyrazolcarbonique-3 F. 275° (ester éthylique F. 215°). La décarboxylation de cet acide donne le paranitrophényl-5-pyrazole F. 195°.

Nouvelles recherches dans le groupe de l'isoxazole. VIII. Dérivés sulfoniques; QUILICO A. et JUSTONI R. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 3-11). — En traitant l' α -méthylisoxazole par SO_3HCl à 100° pendant 24 heures, on obtient l'acide α -méthylisoxazole- α -sulfonique qui a été isolé par l'intermédiaire de son sel de Pb, huile jaune cristallisant dans le vide sur SO_3H_2 , très hygroscopique, se décomposant par chauffage (sel de Na $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{HNO})\text{SO}_3\text{Na}$ aiguilles s'effleurissant à l'air. Sels de Ca, Ba et Pb masses cristallines) et un peu de α -méthylisoxazole- β -sulfochlorure gros prismes F. 23° (sulfanilide obtenue par l'action de l'aniline sur le sulfochlorure, F. 64°). La sulfonation du γ -méthylisoxazole par SO_3HCl donne l'acide γ -méthylisoxazole- β -sulfonique masse cristalline fondant très bas et très hygroscopique (sel de Na $\text{CH}_3(\text{C}_3\text{HNO})\text{SO}_3\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ perd son eau de cristallisation à 100° et se décompose à une température plus élevée) et le γ -méthylisoxazole- β -sulfochlorure huile incolore Eb₂₁₋₂₂: 113°-114° (sulfanilide F. 62°,5). — **IX. Sur les acides isoxazole-sulfoniques**; Id. (*Ibid.*, 11-18). — La sulfonation de l' α - γ -diméthylisoxazole par SO_3HCl donne l'acide α , γ -diméthylisoxazole- β -sulfonique masse cristalline fondant vers 50° (sel de Na cristallise avec 1 molécule H_2O) et de l' α , γ -diméthylisoxazole- β -sulfochlorure Eb₁₄: 102-103°, F. 34°,8 (sulfamide F. 166-167°; sulfanilide F. 122°). Par l'action de HONa à 30 0/0 sur l'acide α -méthylisoxazole- β -sulfonique, on obtient le sel disodique de l'acide α -sulfoacétylacétique. Dans les mêmes conditions, l'acide α -méthylisoxazole- γ -sulfonique se scinde en NH_3 , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et acide sulfonacétique. Ces résultats prouvent que dans les acides isoxazole-sulfoniques étudiés le groupement SO_3H se trouve en β .

Sur le moment électrique des isoxazoles; TAPPI G. et SPRINGER C. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1940, **70**, 190-196). — Détermination du moment électrique moléculaire des composés suivants: α - et γ -méthyl, α , γ -diméthyl-, α , β , γ -triméthyl-, α - et γ -phényl-, α -méthyl- γ -phényl-, α -phényl- γ -méthyl- et α , γ -diphényl-isoxazoles. Des résultats obtenus, les auteurs tirent des considérations sur la structure de l'hétérocycle C_3NO du point de vue géométrique. La comparaison avec les moments électriques moléculaires d'autres hétérocycles étudiés précédemment permet d'entrevoir une relation entre le moment électrique moléculaire et la disposition des atomes dans un hétérocycle.

Synthèses de dérivés du dithiazolyl-4.5- et de l'imidazolyl-5)-4-thiazole; OCHIAI E., TAMAMUSHI Y. et NAGASAWA F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 28-32). — L'aminocétylacétone ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), obtenue par réduction catalytique de l'isonitrosoacétylacétone est condensée avec HCNS en mercapto-2-méthyl-4-acétyl-5-imidazole, déc. à 308°, transformé par NO_2H à 10 0/0 bouillant en méthyl-4-acétyl-5-imidazole, F. 151°, nitrate, F. 200°, semicarbazone, F. 212°; ce dernier est bromé en bromhydrate de méthyl-4-bromacétyl-5-imidazole, déc. à 223°, lequel réagit avec la

thioformamide, la thiourée et la thioacétamide pour donner respectivement le (méthyl-4-imidazolyl-5)-4-thiazole, F. 178°, le méthyl-2-(méthyl-4-imidazolyl-5)-4-thiazole (I), déc. à 210°, chlorhydrate, déc. à 253°,

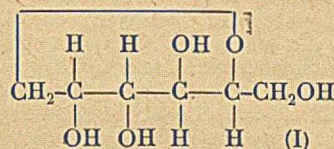


GLUCIDES

Les propriétés de l'anhydro-3.6-galactose; HAWORTH W. N., JACKSON J. et SMITH S. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 620-632). — L' α -méthylgalactopyranoside est transformé en dérivé tosylé- β , F. 178° (déc.) (dérivé ditosylé, F. 148°), dont l'hydrolyse donne l'anhydro-3.6- α -méthylgalactopyranoside. F. 140°, $\alpha_D^{25} = +80^\circ$ dans l'eau (c=1), méthyli par $\text{CH}_3\text{I} + \text{AgOH}$ en diméthyl-2.4-anhydro-3.6- α -méthyl-galactopyranoside, $\text{Eb}_{0,01} : 90^\circ$, se transformant lentement (4 mois) dans l'isomère β , F. 83°, hydrolysé par $\text{SO}_4\text{H}_2, 0,1\text{N}$ en aldéhydo-diméthyl-2.4-anhydro-3.6-galactose, $\text{Eb}_{0,05} : 145^\circ$, anilide, F. 123°; ce dernier est oxydé par l'eau de brome en diméthyl-2.4-anhydro-3.6-galactonolactone, $\text{Eb}_{0,01} : 150^\circ$, amide, F. 151°, acide diméthyl-2.4-anhydro-3.6-galactonique, F. 152°, α_D^{25} initial = -66° dans l'eau (c=1), ester méthylique, F. 51°; ce dernier acide s'obtient aussi par oxydation nitrique du diméthyl-2.4-anhydro-3.6- α -méthylgalactopyranoside. La transformation rapide du diméthyl-2.4-anhydro-3.6- α -méthylgalactopyranoside dans son isomère β , a été réalisée par l'action de ClH ou de BrH ; ces 2 isomères, traités par un excès de $\text{CH}_3\text{O} + \text{ClH}$, donnent le diméthylacétal du diméthyl-2.4-anhydro-3.6-galactose, $\text{Eb}_{0,03} : 110^\circ$, dérivé p-nitrobenzoylé-5, $\text{Eb}_{0,03} : 215^\circ$; ce diméthylacétal, hydrolysé par ClH ou par BrH régénère le diméthyl-2.4-anhydro-3.6- β -méthylgalactopyranoside. Le diméthylacétal est méthyli en diméthylacétal du triméthyl-2.4.5-anhydro-3.6-galactose, liquide mobile, $\text{Eb}_{0,03} : 120^\circ$, hydrolysé par $\text{SO}_4\text{H}_2, 0,01\text{N}$ en triméthyl-2.4.5-aldéhydo-anhydro-3.6-galactose, $\text{Eb}_{0,02} : 105^\circ$, oxydé par l'eau de Br en acide triméthyl-2.4.5-anhydro-3.6-galactonique, liquide, $\alpha_D^{25} = +64^\circ$, ester méthylique, $\text{Eb}_{0,03} : 115^\circ$, sel de brucine, F. 114°. Le tosyl-6-tétracétylgalactose, F. 107°, traité par BrH , donne le tosyl-6- α -acétobromogalactose, F. 149° (déc.), méthyli en tosyl-6-triacétyl-2.3.4- β -méthylgalactoside, hydrolysé en tosyl-6- β -méthylgalactopyranoside, F. 137°, puis en anhydro-3.6- β -méthylgalactopyranoside, F. 119°. Les anhydro-3.6- α - et β -méthylgalactoside ont été transformés en diméthylacétal de l'anhydro-3.6-galactose, liquide, phénylosazone, F. 216°, dérivé tri-p-nitrobenzoylé-2.4.5, F. 112°, méthyli en diméthylacétal du triméthyl-2.4.5-anhydro-3.6-galactose, $\text{Eb}_{0,02} : 120^\circ$, hydrolysé en triméthyl-2.4.5-aldéhydo-anhydro-3.6-galactose, $\text{Eb}_{0,02} : 105^\circ$. L'anhydro-3.6- α -méthylgalactopyranoside a été oxydé par l'eau de brome en acide anhydro-3.6-galactonique, ester méthylique, $\text{Eb}_{0,03} : 160-170^\circ$, méthyli en triméthyl-2.4.5-anhydro-3.6-galactonate de méthyle, $\text{Eb}_{0,03} : 130^\circ$, sel de brucine, F. 144°. Les propriétés particulières de l'anhydro-3.6-galactose et de ses dérivés sont considérées comme étant dues à l'effet stérique de la chaîne cyclique stable anhydro-5.6 à 5 éléments.

Sur la constitution de la styracite, transformation des aldoses en cétoles; ZERVAS L. et PAPADIMITRIOU I. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 174-176). — Les réactions suivantes montrent que la styracite répond à la configuration (I). Traitée par le chlorure de p-toluènesulfonyl, dans la pyridine, puis benzoylée, elle donne la tribenzoyl-2.3.4-p-toluènesulfonyl-6-styracite, F. 162°, transformée par INA en tribenzoyl-2.3.4-iodhydrine-6, F. 143-144°, laquelle, traitée par

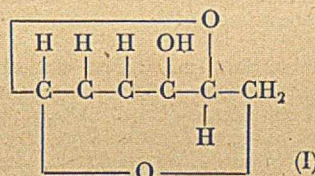
acétate, déc. à 315°, et le méthyl-2... $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_3\text{S}$, F. 183°, chlorhydrate, F. 225°, picrate, F. 205°. L'oxy-2-méthyl-4-acétyl-5-thiazole a été bromé en ...-bromacétyl-5..., F. 167°, lequel avec la thioformamide, la thiourée et la thioacétamide, donne respectivement l'oxy-2-méthyl-4-dithiazolyl-4.5', F. 184°, 5, l'amino-2-oxo-2'-méthyl-4-dithiazolyl-4.5', déc. à 225°, chlorhydrate, F. 280-282°, acétate, déc. à 335°, et le diméthyl-2.4'-oxy-2'-dithiazolyle-4.5, F. 178°.



FAg perd IH pour former un dérivé méthylénique-6, qui oxydé par le tétracétate de Pb donne un dérivé du fructose qui a été caractérisé finalement à l'état de méthylphénylosazone F. 158-160°.

Réaction entre l'acide ascorbique et le chlorure mercurique en présence d'eau lourde; INDOVINA R. et SALEMI B. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 62-65). — Etude par la méthode conductométrique de la réaction entre l'acide ascorbique et Cl_2Hg en présence de D_2O ayant des concentrations de 5,20 et 40/0. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de la réaction diminue en présence de D_2O .

Sur le lévomannosane; ZEMPLEN G., GERECs A. et VALATIN T. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 575-580). — Le triacétyllévomannosane, F. 86°, est hydrolysé par CH_3ONa en lévomannosane (I), sirupeux, $\alpha_D^{20} = -$



115°,4 dans H_2O ; dérivé triméthylé-2.3.4, F. 52°, hydrolysé par ClH en triméthyl-2.3.4-d-mannose, sirupeux, dérivé diacétylé-1.6 de ce dernier, sirupeux, dérivé tritylé-6, pulvérulent.

Contribution à l'étude des glucoses partiellement méthylés; FREUDENBERG K. et PLANKENHOORN E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 621-631). — Le monoacétone-benzyl-3-diacétyl-5.6-glucose est transformé par le sulfate de méthyle + HONa en monoacétone-1.2-benzyl-3-diméthyl-5.6-glucose, $\text{Eb}_{0,3} : 160^\circ$, hydrogéné en monoacétone-1.2-diméthyl-5.6-glucose, $\text{Eb}_{0,4} : 112^\circ$, hydrolysé par ClH en diméthyl-5.6-glucofuranoside, sirupeux, $\alpha_D^{20} = +3^\circ, 7$ dans l'acétone (c=1 0/0), dérivé tri-p-nitrobenzoylé-1.2.3, F. 115-120°, dérivé tri-azobenzoylé-1.2.3, F. 192°. L'hydrolyse de l'anhydride de l'hexaméthylmaltose, $\text{Eb}_{0,45} : 200-205^\circ$, donne du diméthyl-2.3-glucose, caractérisé par son dérivé tri-azobenzoylé, F. 209°; diméthyl-2.3-dibenzoyl-4.6- α -méthylglucoside, $\text{Eb}_{0,3} : 195-200^\circ$, dibenzoyl-2.3-diacétyl-4.6- α -méthylglucoside, F. 125°; dérivés benzoylé-4, dinitrobenzoylé-4 et dinitrobenzoylé-4-tritylé-6 du diméthyl-2.3- α -méthylglucoside, F. 133°, 126° et 175°; triméthyl-2.3.6-dinitrobenzoyl-4- α - et β -méthylglucosides, F. 147° et 146°. Tétraméthyl-2.3.4.6-azobenzoyl-1-glucose, F. 116°; triméthyl-2.3.6-bis-azobenzoyl-1.4-glucose, F. 172°; triméthyl-2.3.6-azobenzoyl-4- β -méthylglucoside, F. 95-96°; triméthyl-2.3.4-bis-azobenzoyl-1.6-glu-

cose, aiguilles; triméthyl-2-3.4-azobenzoyl-6- β -méthylglucoside, F. 122°; triméthyl-2.4.6-bis-azobenzoyl-1.3-glucose, F. 115-120°; diméthyl-2.3-bis-azobenzoyl-4.6- α -méthylglucoside, F. 143-144°; diméthyl-4.6-tris-azobenzoyl-1.2.3-glucose, F. 145°; méthyl-3-tétra-azobenzoyl-1.2.4.6-glucose, F. 220°; benzyl-3-tétra-azobenzoyl-1.2.4.6-glucose, F. 246°; diacétone-azobenzoyl-glucose, F. 110-111°.

La position de la ramification dans l'amidon; FREUDENBERG K. et BOPPEL H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1910, **73**, 609-620). — L'étude de l'hydrolyse de l'amidon complètement méthylié (45,6 0/0 de CH₃O) indique qu'il y a vraisemblablement ramification par l'hydroxyle 6 du glucose. Cette hydrolyse donne principalement du triméthyl-2.3.6-glucose avec peu de tétraméthyl-2.3.4.6-glucose et de diméthylglucose. La réaction du chlorure de l'acide azobenzène-*p*-carbonique sur le diméthyl-2.3-glucose fournit deux diméthyl-2.3-triazobenzoylglucoses α et β , F. 207° et 185°; on a aussi préparé les diméthylglucosides des diméthyltriazobenzoyl-glucoses A et B F. 195-197° et 207°.

Transposition cis-trans du glucoside α -oxy-cinnamique, sur le glucoside de l'acide o-hydro-coumarique et la présence de la coumarine dans la fève tonka; LUTZMANN H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 632-643). — L'acide cis-tétracétyl- β -d-glucosidocoumarique, F. 181°, est isomérisé en trans, F. 186-187°, dans la pyridine + anhydride acétique; la transformation inverse est réalisée à la lumière ultraviolette. La coumarine de la fève tonka est extraite en totalité par l'acétone; il y a aussi de l'acide o-coumarique; il n'a pas été trouvé de glucoside ni d'acide β -d-glucosido-coumarique dans la fève tonka. L'huile de fève tonka a le caractère non saturé et contient une matière odorante. La coumarine présente, à la lampe de quartz une fluorescence verte qui permet de déceler des traces de coumarine.

Comparaison des mesures de viscosité et du groupe terminal dans la cellulose; HESS K. et STEURER E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 669-676). — Les valeurs obtenues pour la grandeur moléculaire de la méthylcellulose par la méthode du groupe terminal sont plus élevées que celles données par les mesures de viscosité.

La détermination du groupe terminal des polysaccharides; HESS K. et GRIGORESCU D. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 499-505). — Polémique au sujet des méthodes de Haworth (*J. chem. Soc.*, 1932, p. 2270; 1938, p. 1244), et de Hess et Neumann (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1937, **70**, 710) chacun des auteurs critiquant la méthode de l'autre.

Application de la méthode du groupe terminal pour déterminer la composition des préparations de cellulose; HESS K., GRIGORESCU D., STEURER E. et FRAHM H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 505-520). — L'étude du degré de polymérisation de diverses préparations de cellulose, par la méthode du groupe terminal a donné les valeurs relatives suivantes: coton cardé, 756 à 3250; écorce de ramie,

>4640; ramie non blanchie, 477; coton pur pour cellulose étalon, >8420; viscosité, 76 à 310.

Recherches sur la synthèse des glucosides et des disaccharides; FREUDENBERG K., EICH H., KNEVENAGEL C. et WESTPHAL W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 441-447). — Le dérivé Na ou K du diacétone-glucose réagit dans NH₃ liquide avec le nitrate de Tl pour former le dérivé Tl, C₁₂H₁₉O₆Tl qui réagit violemment avec CH₃I; le dérivé Na réagit moins facilement avec le chlorure de benzyle que le dérivé K. La réaction de COCl₂ sur le diacétone-glucose, dans le toluène + quinoléine, fournit le chloroformiate C₁₃H₁₉O₇Cl, huileux, se transformant à l'air humide en carbonate-5.6 du monoacétone-glucoside, déc. à 216-222° en monoacétone-anhydro-3.6-glucose, F. 56-57°, dérivé acétylé-3 du carbonate, F. 128-129°; le chloroformiate est condensé avec le β -tétracétyl-2.3.4.6-glucose en un carbonate mixte de diacétone-glucose et de β -tétracétylglucose C₂₇H₃₈O₁₇, F. 108°. avec le diacétone-mannose en un carbonate mixte C₂₅H₃₈O₁₃, F. 132°. On a aussi préparé les carbonates mixtes du tétracétylglucose avec le gaiacol, F. 146-147°, et avec le menthol, F. 151°; et le sulfite mixte du tétracétylglucose et de menthol, C₂₄H₃₈O₁₂S, F. 104-105°, transformé par CO₂Ba à 140° en tétracétyl- β -menthylglucoside, F. 129°; sulfite de tétracétylglucosyle et de *n*-propyle, F. 74°, non déc. à 180°. Le monoacétone-glucométhylose est condensé avec l'acétobromoglucose en tétracétylglucosido-5-mono-acétone-1.2-glucométhylose, F. 141°, dérivé monoacétylé. F. 128°.

Sur la synthèse de β -d-glucosides; HELFERICH B. et GOERDELER J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 532-542). — Le tétracétyl- β - γ -dibromopropylglucoside est désacétylé par CH₃ONa en β - γ -dibromo-propyl- β -d-glucoside C₆H₁₁O₅.O.CH₂.CHBr.CH₂Br, F. 101°-5-103°. La butène-1-ol-3-tétracétyl- β -d-glucoside, F. 96-97° (buténol + acétobromoglucose + Ag₂O) est désacétylé par le méthylate de Ba en butène-1-ol-3- β -d-glucoside C₆H₁₁O₅.O.CH(CH₃).CH=CH₂, F. 101-103°. L'allyltétracétylglucoside est oxydé par l'ozone en glycolaldéhyde-tétracétyl- β -d-glucoside, semicarbazone, F. 202-205° (déc.), désacétylé en glycolaldéhyde- β -d-glucoside C₆H₁₁O₅.O.CH₂.CHO, F. 216-219°, semicarbazone, F. 168-169°.

Synthèse de nucléotides, acides adényliques du muscle, cytidyliques et nucléiques; BREDERECK H., BERGER E. et EHRENBERG J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 269-273). — L'adénosine est d'abord transformée par le chlorure de trityle en trityladénosine, laquelle, diacétylée puis hydrolysée par l'acide acétique à 80 0/0 bouillant, fournit la diacétyladénosine, F. 180-181°; cette dernière, traitée par POCl₃ dans la pyridine, puis hydrolysée pour éliminer les groupes acétyles, donne une petite quantité d'acide adénylique; traitée de même par le chlorure de l'acide diphenylphosphorique, elle conduit à l'acide adénylique du muscle. La cytidine a été transformée, par action du chlorure de l'acide diphenylphosphorique sur son dérivé tritylé, puis hydrolysée en acide cytidylique, sel de brucine, F. 175-190°.

DIVERS

Sur le nombre de double-liaisons dans la bréine; MLADENOVIC M. et HOFFMANN T. (*Monatsh.*, 1940, **74**, 200-205). — La bréine traitée par l'ozone donne une monoazonide, qui, oxydé, se transforme en acide bréinedicarbonique. A partir de cet acide on prépare un anhydride: aiguilles blanches F. 255°. La diacétylbréine soumise à l'action de l'ozone, fournit la dia-

acétyloxybréine, prismes incolores F. 211°, ne donnant plus de coloration avec le C(NO₂)₄ comme le produit primitif, et la bréine.

Sur la bréine de la résine de Manila-Elémi; LIEB H., MLADENOVIC M. et HOFFMANN T. (*Monatsh.*, 1940, **74**, 219-227). — Contrairement aux résultats de

Rollett (*Monatsh Chem*, 1929, **53/54**, 531) la bréine₂ F. 220°, ne contient pas de molécules d'alcool de cristallisation. Acétylée elle donne la diacétylbréine $[\alpha]_D = +215^\circ$. Oxydée elle est transformée en une substance cristallisée, aiguilles incolores. F. 164° (donnant une oxime F. 246° $[\alpha]_D + 104^\circ$, qui renferme encore une fonction alcool. La bréine posséderait vraisemblablement les groupes $\equiv \text{COH}$ et $=\text{CHOH}$. Elle peut donner avec un excès de CrO_3 un autre produit d'oxydation de couleur jaune, qui serait un alcool cétonique; (oxime: aiguilles jaunes F. 254° (déc.) $[\alpha]_D + 82.4^\circ$. L'oxydation a dû détacher une chaîne latérale à fonction $=\text{CHOH}$, liée au reste de la molécule par un carbone secondaire. Le produit jaune jouit de propriétés acides attribuables soit à un groupe méthylène voisin du CO, soit à une isomérisation cétono-énol.

Contribution à la connaissance de la résine de Dammar. Sur les acides de la résine de Dammar; MLADENOVIC M. et BARKOVIC D. (*Monatsh*, 1940, **74**, 206-213). Les auteurs ont isolé à l'état pur et cristallin l'acide dammarolique $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_6$; F. 324-325°. C'est un monoacide, possédant un groupe $-\text{CH}_2\text{OH}$, un $=\text{CHOH}$, et deux $\equiv \text{C.OH}$. Ils ont encore obtenu un autre acide, n'existant pas de façon constante dans la résine, $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_3$, aiguilles incolores F. 146-147°.

Contribution à la connaissance de la résine de Dammar. Sur l' α -Dammarorésène BARKOVIC D. (*Monatsh* 1940, **74**, 214-218). — Le produit considéré jusqu'à présent comme l' α -dammarorésène, n'est pas un résène, mais un mélange d'alcools résiniques, dont l'un possède un groupe $-\text{CH}_2\text{OH}$ et un $=\text{CO}$ et l'autre un $=\text{CHOH}$ et un groupe $=\text{CO}$.

Sur la bryoidine; MLADENOVIC M. et LIEB H. (*Monatsh*, 1940, **74**, 228-230). La bryoidine pure F. 139° $[\alpha]_D = -3,52^\circ$, $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$, est un composé saturé à deux fonctions alcool.

Sur la connaissance de l'acide β -élémonique; MLADENOVIC M. et BERKES I. (*Monatsh* 1939, **72**, 417-426). — L'acide β -élémonique existe dans la résinative d'où on peut l'isoler par cristallisation de son oxime. Il s'identifie à l'acide δ -élémonique. L'action de l'ozone sur l'acide ou l'acide hydrogéné révèle l'existence de trois double-liaisons, une active et deux latentes.

Sur les acides élémiques des résines des Manilla-Elémi. X. Sur la connaissance du nombre de double-liaisons des acides élémiques; MLADENOVIC E. et BALENOVIC K. (*Monatsh* 1940, **73**, 25-34). — L'action de l'ozone sur les acides de la résine d'élémi permet d'attribuer, une double liaison active et deux latentes à l'acide β' -élémonique, une active et une latente aux acides α -élémolique et α -élémonique. L'acide γ -élémolique n'en possède pas. La réduction catalytique des ozonides des acides α et β -élémoniques démontre que la double liaison est placée dans un cycle de façon telle qu'il n'y a pas de scissions dans la molécule dans la réaction envisagée. La scission par CrO_3 de l'ozonide acétyl- α -élémolique donne un produit F. 26°5 étant soit une pyrocétone, soit un anhydride d'acide. Les divers acides ne sont pas décarboxylés par chauffage.

Sur les acides élémiques de la résine de Manilla-Elémi, XI. Sur les méthodes d'isolement des acides de la résine d'élémi; BALENOVIC K. et MLADENOVIC M. (*Monatsh*, 1940, **73**, 35-42). — Une très bonne purification des acides de la résine d'Elémi résulte d'une précipitation de la solution alcaline par ClNa . Leur cristallisation se fait avantageusement en

employant l'acide acétique comme solvant. Les méthodes chromatographiques permettent de séparer l'acide α -élémolique à l'état pur, et de purifier la dinitro-2.4-phénylhydrazone de l'acide α -élémonique, F. 208°.

Sur les acides élémiques de la résine de Manilla-Elémi. XII. Action du chlorure de thionyle sur l'acide acétyl- α -élémolique; BALENOVIC K. et MLADENOVIC M. (*Monatsh*, 1940, **78**, 43-44). — En faisant agir prudemment SOCl_2 sur l'acide acétyl α -élémolique on obtient deux chlorures fondant respectivement à 159° et 199°.

Sur la transposition de la nitroquinone obtenue à partir de N-méthyl-ps-brucine, et recherches sur d'autres nitroquinones de la série; LEUCHS H. et BOIT H. G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 99-103). — L'o-quinone obtenue à partir de la N-méthyl-sec-ps-brucine (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 498, 1483), forme une oxime, hydrate $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3$, réduite en aminooxy-N-méthyl-sec-ps-strychnine, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_6\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{SnCl}_2$, suintant à 270-280°; perchlorate de l'o-hydroquinone correspondante $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{O}_6\text{N}_2 \cdot \text{ClO}_4\text{H}$. La méthyl-ps-brucine, traitée par $\text{NO}_2\text{H} \cdot 10n$ fournit un hydrate de nitroquinone $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_3 \cdot \text{ClO}_4\text{H}$, réduite en aminohydroquinone, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_5\text{N}_3 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{SnCl}_4$, et en hydrate de nitrohydroquinone, $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{O}_8\text{N}_3 \cdot \text{ClO}_4\text{H} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; oxime de l'hydrate de nitroquinone, aiguilles, semicarbazone, incristallisable. La solution aqueuse, jaune, du sel de nitroquinone, devient rouge, par suite d'une transformation en dimère. La réaction de NO_2H sur le méthylperchlorate de N-méthyl-sec-ps-brucine, et sur l'éther $\text{C}_{25}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{N}_2$, donne respectivement les hydrates de nitroquinones $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{O}_8\text{N}_3 \cdot \text{CH}_3\text{ClO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, et $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{O}_8\text{N}_3 \cdot \text{ClO}_4\text{H} \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Sur la constitution de la lycorine; KONDO H. et KATSURA H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 112-115). — La dihydrolicorine est oxydée par MnO_4K en dihydrolycorinone $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}$, F. 246°, dérivé diacétylé, F. 130°, oxydée par le tétracétate de Pb en une dialdéhyde, dioxime $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$, déc. à 233°.

Eau de constitution et d'hydratation des fibres textiles animales et végétales; BARONI A. (*Gazz. Chim. Italiana*, 1939, **69**, 435-443). — Etude de la marche de l'hydratation des fibres animales et végétales (coton, rayonne, laine, soie) en fonction de la chaleur qui se développe dans ce phénomène. Les courbes de chaleur de regonflement des fibres animales (laine, soie) sont différentes de celles des fibres végétales (coton, rayonne). Les courbes des fibres végétales ont une allure régulière tandis que celles des fibres animales présentent un saut brusque correspondant respectivement à 1,5 0/0 d'humidité pour la soie et à 20/0 pour la laine. Cette discontinuité peut être mise en relation avec l'existence éventuelle dans les fibres animales de deux types différents d'eau, une eau de constitution et une eau d'hydratation simple. Des résultats analogues ont été obtenus dans l'examen tensimétrique de la déshydratation des différentes fibres.

Modifications chimiques et physiques qui se produisent dans les fibres végétales pendant le processus de la cotonisation; AFFERNI E. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 3-10). — Etude des principales modifications qui se produisent pendant le processus de cotonisation des fibres végétales en suivant les diverses phases de la transformation du chanvre en bourre de chanvre (cafc). On a déterminé l'humidité et les cendres, l' α , β et γ cellulose, les pentosanes, la lignine, l'indice de cuivre et on a étudié les variations de ces valeurs avec la phase du processus. On a fait en outre des mesures de viscosité, des essais de tein-

ture et des examens microscopiques des fibres et de leurs sections, en mettant en évidence les notables différences de structures qui apparaissent dans ces nouvelles fibres provenant du chanvre.

Sur la dégradation par oxydation des lignines de pin halogénées; LANTSCH W. et PIAZOLO G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 317-320). — L'oxydation de la bromolignine par l'hydrate cobaltique donne de la bromo-6-vanilline, F. 176°; l'oxydation de l'iodo-lignine fournit de l'iodo-5-vanilline, F. 176-177°.

Recherches sur la résine de la lignite blanche du Valdarno II; PAGANI D. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 156-166). — La résine extraite par un mélange alcool- C_6H_6 de la lignite blanche du Valdarno a les constantes suivantes: point de ramollissement 183°, solubilité dans C_6H_6 14 0/0, indice d'acide 42,8, indice de saponification 135°, indice d'iode 40,2. Cette résine a été séparée dans ses constituants principaux. On a déterminé les caractéristiques fondamentales des acides totaux solubles et insolubles dans l'éther et des substances non saponifiables mais solubles dans l'éther. Ces dernières ont été fractionnées en: substances neutres (60,08 0/0), huiles de résine précipitées par HOK à 40 0/0 (22,2 0/0) et huiles de résine précipitées par Na métallique (10,77 0/0). On a étudié particulièrement les acides et pour chacun des groupes on a établi les courbes des substances volatiles et préparé des résinates. L'action des résinates de Mn et de Co sur la siccativité de l'huile de lin en fonction de la température de dessiccation, du pourcentage et de la provenance du résinate a été étudiée par comparaison avec le pouvoir siccatif de l'oxyde de manganèse et des résinates de Mn et de Co préparés à partir de la colophane.

Sur le spectre ultraviolet des paraffines et des vaselines; VELLINGER E. et THOMAS B. (*C. R.*, 1940, **210**, 296-297). — Les paraffines cristallisées extraites du pétrole présentent dans l'ultraviolet une absorption 100 fois plus grande que les huiles paraffiniques dont tous les noyaux aromatiques ont été éliminés par un traitement à l'oleum. Ces cristaux renferment donc, outre les hydrocarbures paraffiniques qui n'ont pas de spectres dans l'ultraviolet, un constituant absorbant de constitution aromatique mais assez fortement substitué pour que les bandes caractéristiques n'apparais-

sent pas. La même conclusion s'impose pour les vaselines.

Sur l'état physico-chimique [des impuretés organiques contenues dans les huiles minérales; NICOLESCU I. V. (*Chimie Industrie*, 1940, **43**, 887-892). — Les impuretés organiques contenues dans les huiles distillées sont de 2 espèces: asphaltènes dissous formant avec l'huile une phase homogène et asphaltènes dispersés colloïdaux, l'huile étant le liquide de dispersion. L'auteur suit la purification par addition d'électrolytes d'après la tension interfaciale des huiles mesurée à 20°C à l'aide d'un stalagmomètre. On examine 2 types d'huiles, l'une R provenant d'un pétrole non paraffineux, l'autre P provenant d'un pétrole paraffineux. Le raffinage d'une huile minérale avec SO_4H_2 est caractérisée par deux processus; le premier semblable à la floculation des colloïdes lyophiles, le second est caractérisé par des réactions chimiques. Pour l'huile P, les courbes de tension interfaciale en fonction de la quantité d'électrolyte (SO_4H_2 ou HOK) sont homologues; pour l'huile R, ces courbes sont comme l'image l'une de l'autre dans un miroir; il semblerait que dans l'huile R, le caractère des groupements actifs soit acide, provoquant la formation de sels alcalins à la surface. Au contraire, les impuretés organiques contenues dans l'huile P paraissent avoir un caractère amphotère. Enfin la tension interfaciale dépend du caractère acide ou alcalin des groupements actifs et de leur degré de dissociation; elle augmente avec le degré de raffinage des huiles.

Etude pétrographique et chimique des charbons turcs de Zonguldak (couches Buyuk et Sulu); AHMETCAN I. (*Rec. Fac. Sc. univ. Istanbul*, 1939, **4**, 282-297). — L'auteur a étudié deux échantillons provenant de deux couches du gisement de Zonguldak. Il a effectué des examens pétrographiques dont il présente des photographies et des analyses chimiques résumées dans des tableaux. La couche supérieure (Buyuk) contient 8,33 0/0 de durite de plus que la couche Sulu dont le pourcentage en vitrite est supérieur de 2,6 0/0 à celui de la couche supérieure; la différence de teneur en produits volatils est de 2,8 0/0, soit: 0,8 0/0 par 100 mètres de profondeur. Le Buyuk peut être considéré comme un charbon à gaz, l'autre comme une houille grasse.

CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Etude physicochimique de certains nucléoprotéides; CARTER R. O. et HALL J. L. (*J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1194-1196). — La nucléohistone, extraite du veau, contient 4,6 0/0 de P, 16,73 0/0 de N. On a déterminé la viscosité de ses solutions dans $\text{PO}_4\text{K}_2\text{H}$ et $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$, 0,005 M et dans ClNa à 5 0/0, à 25°, ainsi que sa courbe de titration.

Développement des applications pratiques du rH; DÉRIBÉRE M. (*Ann. Chim. anal.*, 1940 [3], **22**, 245-247). — Des services que la notion de rH peut rendre aux techniques industrielles et analytiques.

Représentation graphique de l'influence d'une ou de deux substances étrangères sur la sensibilité d'une réaction; GILLIS J. et CUVELIER B. V. J. (*Ann. Chim. anal.*, 1940 [3], **22**, 164-167). — Il suffit dans chaque cas particulier de réaliser les mélanges binaires A et B ou ternaires A, B et C, en proportion connue, et de diluer ceux-ci à l'aide du dissolvant approprié, jusqu'à ce que la réaction envisagée cesse d'être

nette et durable. La dilution ainsi trouvée donne un point du plan des dilutions limites ou de la ligne des dilutions limites (voir graphiques). En comparant la ligne des données expérimentales à celle de la dilution limite calculée en supposant que les substances étrangères n'affectent pas la dilution limite de la réaction envisagée, on pourra connaître exactement dans quelle mesure les substances étrangères diminuent, favorisent ou modifient la sensibilité d'une réaction.

Ultravirus et fluorescence. Le virus vaccinal (1^{er} mémoire); LEVADITI C., REINIÉ L., STAMATIN, LE VAN-SEN et BEQUIGNON R. (*An. Inst. Pasteur*, 1940, **64**, 359-414). — L'examen au microscope à fluorescence de différentes préparations d'ultravirus vaccinal permet de mettre en évidence sa structure discontinue. — II. **Ultravirus et fluorescence. Le virus vaccinal (2^e mémoire)**; LEVADITI C., REINIÉ L., M^{me} STAMATIN, LE VAN-SEN †, BEQUIGNON R., LOMINSKI I., M^{lle} KRASSNOFF D. et GUINTINI J. (*Ibid.*, p. 466-516).

BIOLOGIE GÉNÉRALE

Influence des substances spécifiques du cancer, en particulier des composés azotés, sur la croissance des animaux; WARA NAKAHARA et TAKABASHI K. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 131-136). — L'étude porte sur la relation pouvant exister entre les actions productrices de tumeurs cancéreuses et l'arrêt de croissance de jeunes animaux, relation qui avait été trouvée parmi les hydrocarbures anthracéniques. Les substances employées ont été 2 composés azotés : l'orthoaminoazotoluène, et le diméthylaminoazobenzène, substances démontrées capables d'engendrer le cancer du foie chez les Rats. Des solutions de ces substances dans l'huile d'olive ont été injectées dans le péritoine de jeunes Rats, dans le but d'étudier leurs effets sur la croissance. Les observations et les pesées ont porté sur 3 semaines, après injection de 2 cm³,5 d'une solution à 2,5 0/0 dans l'huile d'olive. Aucune de ces 2 substances ne fut trouvée capable d'exercer une action de ralentissement sur la croissance. Cette dernière propriété, propre aux hydrocarbures anthracéniques, n'appartient donc pas aux composés azotés étudiés dans la présente note.

Recherche du processus d'intoxication mis en œuvre dans le déséquilibre lipidique; LECOQ R. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 154-157). — Les déséquilibres alimentaires lipidique et glucidique aboutissent à la production d'un terrain acidosique et se traduisent par une chute appréciable de la réserve alcaline. On observe, dans les deux cas, une élévation du taux des orthophosphates et de P total acido-soluble musculaire et, seulement dans le déséquilibre lipidique, une chute accentuée de l'acide adénylpyrophosphorique.

Action des injections intraveineuses d'alcool sur la réserve alcaline du sang; LECOQ R. et BRUEL L. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 191-194). — Chez les alcooliques chroniques, la réserve alcaline est généralement abaissée (< 50 cm³ 0/0 de CO₂ au lieu de 55-65 cm³ 0/0). L'injection intraveineuse de C₂H₅O (additionné de 3 p. d'une solution de glucose ou de ClNa) rétablit l'équilibre humoral en ramenant la réserve alcaline au taux normal.

PRINCIPES IMMÉDIATS

STEROLS ET DÉRIVÉS.

Sur le sort de l'acide céto-12 cholénique-3 dans l'organisme du Lapin et la synthèse du déhydronorcholanediène; MORI T. (*Z. physiol. Chem.*, 1939, **258**, 143-146). — Dans l'urine de Lapin à qui on a injecté de l'acide céto-12-cholénique, on retrouve avec un rendement d'environ 10 0/0 de l'acide désoxycholalique. La fusion de l'acide oxy-3-céto-12-cholénique donne, outre l'acide cétocholénique, le déhydronorcholanediène.

PIGMENTS.

Les échinochromes des ovaires d'*Arbacia pustulosa*; KUHN R. et WALLENFELS K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 458-464). — On a isolé des ovaires d'*Arbacia pustulosa* trois matières colorantes qui constituent les éléments actifs, les échinochromes : A, rouge-orangé, faiblement décoloré par l'hydrosulfite,

soluble dans C₆H₆ et dans CO₃NaH ; B, rouge-carmin, plus facilement réduit que A en dérivé leuco par l'hydrosulfite, soluble dans CO₃NaH, moins soluble que A dans C₆H₆, probablement un dérivé hydroxylé de la naphazarine ; et C, violet, insoluble dans HO₂N 0,1 N, non décoloré par l'hydrosulfite, réduit par la poudre de Zn dans l'anhydride acétique + pyridine. Ces substances sont liées à un groupe support, physiologiquement inactif et de poids moléculaire élevé.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Sur les alcaloïdes secondaires du Genêt à balais; WINTERFELD K. et NIETZSCHE F. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 393-423). — Des eaux-mères de la fabrication de la spartéine, les A. ont isolé 4 isomères de l'alcaloïde principal. Les deux premiers ont été obtenus par distillation dans le vide très poussé (0,01 à 0,03 mm. Hg) de la fraction extraite par l'éther en

milieu alcalinisé par CO_3Na_2 , et les 2 autres, par distillation dans le vide de la fraction extraite en milieu alcali caustique. **Base 1:** $\text{Eb}_{0,02-0,03}$: $90^\circ, 5-94^\circ$, $[\alpha]_D = -13^\circ, 58$ (sol. alcool. abs. à 6 0/0); bisulfate, F. 238° , $[\alpha]_D = -20^\circ, 6$ (sol. aq. à 5 0/0); picrate, F. 197° ; chloroaurate F. 178° (crystall. à chaud); chloroplatinate, F. $249-250^\circ$; iodométhyate, F. $213-215^\circ$, $[\alpha]_D = -17^\circ, 0$ (sol. CHCl_3 à 0,205 0/0). — **Base 2:** $\text{Eb}_{0,025}$: $97-99^\circ$, $[\alpha]_D = -20^\circ, 40$ (sol. alc. abs. à 6 0/0); bisulfate, F. 235° , $[\alpha]_D = -14^\circ, 4$ (sol. aq. à 4,90 0/0); picrate, F. 201° ; chloroaurate, F. 199° ; chloroplatinate, F. $255-257^\circ$; iodométhyate, F. 210° , $[\alpha]_D = -5^\circ, 2$ (sol. CHCl_3 à 0,24 0/0). — **Base 3:** $\text{Eb}_{0,02}$: $119-120^\circ$, $[\alpha]_D = -17^\circ, 05$ (sol. alc. abs. à 12 0/0), $n_D^{20} = 1,53109$; bisulfate, F. 263° , $[\alpha]_D = -21^\circ, 2$ (sol. aq. à 5 0/0); picrate, F. 200° ; chloroaurate, F. 186° (crystall. à chaud); chloroplatinate ($2\text{H}_2\text{O}$), F. 246° (déc.); chloromercurate, F. $179^\circ, 5$; iodométhyate, $[\alpha]_D = -22^\circ, 35$ (sol. à 3,2 0/0). — **Base 4:** $\text{Eb}_{0,05}$: $124-126^\circ$, $[\alpha]_D = -1^\circ, 19$, $n_D^{20} = 1,52976$; bisulfate, F. $248^\circ, 5-249^\circ$, $[\alpha]_D = -3^\circ, 0$ (sol. aq. à 15 0/0); picrate, F. $199^\circ, 5$; chloroaurate, F. 188° (crystall. à chaud); chloroplatinate, F. $266-267^\circ$ (déc.); chloromercurate, F. 134° . Les 4 bases possèdent la même formule brute, $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{N}_2$, que la spartéine. Les 2 premières donnent d'une façon intense la réaction des pyrroles avec le copeau de sapin; ce sont vraisemblablement des isomères de structure de la spartéine. Les 2 autres bases donnent une réaction des pyrroles peu intense, comme le fait la spartéine; elles doivent être des isomères optiques de cette dernière. Des bases didéshydrogénées ont été préparées par action de l'acétate mercurique à chaud. **Base 1 didéshydrogénée:** bisulfate, $[\alpha]_D = +33^\circ, 3$; picrate, F. 148° ; chloroaurate, F. 140° ; chloroplatinate, F. 249° . — **Base 2 didéshydrogénée:** bisulfate, $[\alpha]_D = +35^\circ, 2$; picrate, F. 178° ; chloroaurate, F. 237° ; chloroplatinate, F. 242° . — **Base 3 didéshydrogénée:** bisulfate, $[\alpha]_D = +35^\circ, 2$; picrate, F. 146° ; chloroaurate, F. $151-152^\circ$. — **Base 4 didéshydrogénée:** bisulfate, $[\alpha]_D = +16^\circ, 6$; picrate, F. $155-157^\circ$; chloroaurate, F. $147-150^\circ$. La présence de la génistéine décrite par Valeur a été confirmée. Par contre, il n'a pas été possible d'obtenir la sarothammine du même auteur.

Contribution à la chimie des résines de diverses Convolvulacées; JARETZKY R. et RISSE E. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 379-389). — La résine de différentes espèces de Convolvulacées a été étudiée au point de vue solubilité, détermination des indices de saponification, d'acide et d'ester, teneurs en acides entraînés par la vapeur d'eau. La dose laxative, déterminée sur le Rat, semble inversement proportionnelle à l'indice d'acide. L'hydrolyse par la baryte des diverses résines a donné des acides glucosidiques dont le dédoublement acide a fourni dans tous les cas un mélange de glucose et de rhamnose. Les glucosides, leurs sels de Ba et les aglycones de *Exogonium purga*, *Calystegia sepium*, *Operculina turpethum* et de toutes les espèces de *Convolvulus* ont respectivement le même point de fusion. L'émulsion n'a pas d'action sur les glucosides étudiés.

Sur le camphre de matico; BÖHME H. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 377-379). — Le camphre de matico est un alcool sesquiterpénique bicyclique possédant une double liaison. Par chauffage avec HCO_2H anhydre, puis fractionnement sur Na, il donne un sesquiterpène, huile vert bleuâtre. Le sesquiterpène a été deshydrogéné par chauffage avec S et a donné, avec dégagement abondant de SH_2 , un azulène, huile bleu foncé.

Sur les thiophènes présents dans l'huile de Karwendol; STEINKOPF W. et NITSCHKE W. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 360-375). — L'huile brute de Karwendol a été soumise à un entraînement par la vapeur d'eau et à l'ébullition avec Na. Dans la fraction

entraînable par la vapeur, on a identifié, sous forme de combinaisons mercurielles ou par formation de cétones (acétothiènes par $\text{CH}_3\text{COCl} + \text{Cl}_4\text{Sn}$), les corps suivants: 2-thiitolène, 3-thiitolène, 2,3-thioxène, 3,4-thioxène, 2-éthylthiophène, 3-éthylthiophène. La *p*-nitrophénylhydrazine F. $197-198^\circ$, décrite par Reichert B. (*Ibid.*, 1938, **276**, 316) a été retrouvée; sa constitution n'a pu être fixée, non plus que celle d'une *p*-nitrophénylhydrazine F. $161-162^\circ$, correspondant à un triméthylthiophène ou à un isomère. Dans la partie non entraînable par la vapeur, on a isolé le thionaphtène et, très vraisemblablement, le picrate d'un mélange d' α - et β -méthylnaphtalène, F. $119-122^\circ$, et celui d'un diméthylthionaphtène, F. $119-121^\circ$. Au cours du chauffage de l'huile avec Na, les homologues du thiophène ont donné partiellement des combinaisons sodées; dans l'huile résultant de leur hydrolyse, on a caractérisé le 2-thiitolène et le 2,3-thioxène, à l'état de combinaisons mercurielles.

La fraction bouillant dans le vide au-dessus de 200° a été redistillée et a donné du 2-thiitolène, du 2,3-thioxène, un corps de formule $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{S}$ (triméthylthiophène ou isomère) et un autre de formule $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{S}$ (vraisemblablement le 3-butylthiophène), caractérisés par leurs combinaisons mercurielles et les *p*-nitrophénylhydrazones des acétothiènes correspondantes.

Le sedoheptose chez les Crassulacées norvégiennes; NORDAL A. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 289-298). — La présence du sedoheptose a été constatée chez les Crassulacées norvégiennes, à l'exception de *Tillaea aquatica* Mich., et notamment dans les 5 espèces de *Sedum*: *S. acre*, *S. roseum*, *S. telephium*, *S. spureum* et *S. album*. Quelques réactions colorés du sedoheptose ont été étudiées, par comparaison avec l'arabinose et le fructose.

Recherches pharmaco-chimiques sur la rhubarbe des moines (Rumex alpinus L. et Rumex Patientia L.); SCHLEMMER F. et GENTNER O. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 252-283). — L'analyse des 2 espèces a donné les résultats ci-après:

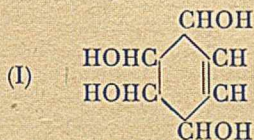
	Rumex Alpinus	Rumex Patientia
Humidité de la plante fraîche 0/0.....	61,6	61,3
— — desséchée à l'air 0/0....	5,6	5,37
Extrait alcoolique.....	33,17	20,17
Cendres.....	10,92	14,52
Fer.....	0,077	0,425
Saccharose.....	8,92	4,96
Essence.....	Traces	Traces
Saponine.....	Néant	Néant
Rhaponticine.....	Néant	Néant

L'extraction par divers solvants a permis d'isoler: de *R. alpinus*: a) des anthraquinones libres: acide chrysophanique, rheumémidine, rhéochrysidine; b) des anthraglucosides: chrysophanéine, rheumémidine glucoside, rhéochrysidine; de *R. Patientia*: a) acide chrysophanique et rhéochrysidine; b) des cristaux rouge brun, F. 220° , et une substance jaune, F. 160° environ, présentant les propriétés d'un anthrone ou d'un anthranol. Les 2 espèces de *Rumex* ont fourni, en outre, des tanno-glucosides et leurs produits de dédoublement (les tannins appartiennent au groupe de la catéchine), du saccharose et des graisses végétales. Les doses thérapeutiques nécessaires paraissent être doubles de celles de la rhubarbe vraie (*Rheum palmatum*).

Sur les constituants des fleurs d'Arnica montana L.; DIETERLE H. et ENGELHARD K. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 225-235). — L'huile extraite des fleurs d'Arnica au moyen d'éther de pétrole, reprise par l'acétone, a été saponifiée au moyen de HOK alcoolique

à 20 0/0. La solution aqueuse du savon a été épuisée par agitation avec l'éther. De l'insaponifiable, résidu de l'évaporation des liquides éthers, on a isolé, par recrystallisation dans l'acétone, dans l'alcool, puis par adsorption chromatographique ($O_3Al_2 + C_6H_6$), l'*arnidènediol*, $C_{30}H_{50}O_2$, cristaux, F. 252-253°, $[\alpha]_D^{20} = +184^\circ$, une substance de consistance cireuse, F. 60-80°, et un mélange de stérols, F. 110-140°. L'*arnidènediol* donne un dérivé diacétylé, F. 189°, (alcool éthylique, acétone ou alcool isopropylique), ou F. 75° (CH_3CO_2H), et un dérivé dibenzoylé, F. 230°. L'*arnidènediol* a été déshydrogéné à haute température, sous pression réduite, en présence de bronze de Cu; on a obtenu une cétone: *arnidèneolone*, $C_{30}H_{48}O_2$, aiguilles, F. 241-242°, 5, diphénylhydrazine, F. 268°. L'*arnidènediol*, chauffé avec HCO_2H à 95 0/0, donne un diformiate, aiguilles, F. 230°, qui, par saponification, ne régénère pas l'alcool primitif, mais un isomère, l'*alloarnidènediol*, F. 231°, $[\alpha]_D^{20} = +94^\circ,9$. Les A. pensent que l'*arnidènediol* est, comme la bétuline de même formule brute, un alcool triterpénique dérivé du picène.

Sur les constituants de l'écorce de condurango; KERN W., FRICKE W. et STEGER H. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 145-156). — La *dihydrocondurite*, F. 198°, obtenue par hydrogénation de la condurite en solution aqueuse en présence de charbon au Pd, a été oxydée par NO_3H . Du produit de la réaction on a retiré, à côté de beaucoup d'acide oxalique, une petite quantité d'acide succinique sous forme de combinaison avec la *o*-bromo-*p*-bromo-acétophénone F. 198°. Le dérivé tétrabenzoylé de la condurite, F. 118°, a été préparé à l'état cristallisé, avec un bon rendement. La condurite a fourni un ozonide dont l'oxydation par NO_3H a conduit à l'acide mucique. Cette réaction permet d'affirmer que la condurite est bien le tétrahydroxy-tétrahydrobenzène (I). D'autre part, une substance de



saveur sucrée, réductrice, dextrogyre et donnant une osazone F. 187°, a été extraite des liqueurs résiduelles de l'extraction de la condurite. L'hydrolyse de la conduragine par SO_3H_2 à 5 0/0 a donné des aglycones de composition différente suivant la température; l'hydrolyse par HOK alcoolique 0.5 N a conduit à l'acide cinnamique. Enfin, plusieurs préparations galéniques d'écorce de condurango ont été expérimentées par la méthode à la gélatine au sang. Toutes ont donné des réactions négatives (pas d'hémolyse).

Le stérol et les alcools résiniques du *Celastrus Scandens*; GISVOLD O. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940,

29, 77-78). — La racine du *Celastrus Scandens* renferme un sitostérol ou un mélange de stérols F. 137°, 5, acétate F. 121°, $\alpha_D = -32^\circ,5$ ($CHCl_3$) et 3 alcools résiniques F. 215°, F. 175° et F. 220-235°; ces alcools se colorent avec le réactif de Liebermann-Burchard.

La constitution du celastrol II; GISVOLD O. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 12-14). — Le *celastrol*, pigment du *Celastrus Scandens* $C_{23}H_{36}O_3$, contient un hydroxyle méthylable par le diazométhane, les deux autres O seraient ceux d'une *o*-quinone réductible catalytiquement et réoxydable par O_2 atmosphérique. Le méthylcelastrol oxydé par H_2O_2 -alcaline donne un composé mal défini ne possédant pas de fonction acide.

Les hétérosides de l'*Asclepias Cornuti* (herbe à lait commune); RIHN A. E. et DE KAY H. G. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 69-71). — Les extraits aqueux et alcoolique des feuilles, tiges et rhizomes d'*Asclepias Cornuti* renferment du saccharose et du glucose. Les feuilles et tiges contiennent une substance amère séparable en une fraction toxique et une autre non-toxique, elles ne renferment que des traces d'hétérosides. Le rhizome renferme un hétéroside toxique, F. 107-108°, qui est probablement de l'asclépiadoside impur.

Nouvelles recherches sur le principe amer de la liane-quinine (*Tinospora crispa*, Miers, *Menispermacées*); BEAUQUESNE L. et VIALARD-GODOU A. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 158-162). — Extraction, à partir des tiges sèches, de la *picrorétine*, principe amer qui donne avec les aldéhydes des réactions colorées analogues à celles de la picrotoxine. Par la méthode de Wasicky, Stern et Zimet (*Bull. Feder. intern. pharmaceut.*, 1931, **12**, 92) ou dosage gustatif de l'amertume, les auteurs montrent que la drogue en contient environ 1 0/0.

Les Erythrophleum: recherches préliminaires sur l'écorce et sur les graines d'*E. guincense*, G. DON.; PARIS R. et RIGAL M. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 79-86). — Description d'une nouvelle méthode d'extraction des principes alcaloïdiques.

Le scilliroside, principe toxique pour les Ronqueurs, du bulbe de scille rouge; STOLL A. et RENZ J. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 69-72). — Cf: *C. R. Ac. Sc.*, 1940, **210**, 508.

Le mannitol chez les Champignons; FRÈRE-JACQUE M. (*Revue de Mycologie*, 1939 [2], **4**, 87-97). — Application de la méthode décrite par l'auteur (*C. R.*, 1935, **200**, 1410) et basée sur la très grande valeur du pouvoir rotatoire du mannitol en présence d'un excès d'acide molybdique: $[\alpha]_D^{20} = +140^\circ$; $\alpha_{516}^{20} = +169^\circ$. Tableau indiquant la teneur 0/0 en mannitol d'un grand nombre de champignons à l'état sec.

DIASTASES-FERMENTATIONS

Sur l'autolyse aseptique de deux gommes solubles; LUTZ L. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 12-15). — Les ferments hydrolysants qui ont provoqué la formation des gommes insolubles persistent dans celles-ci après leur exsudation et sont capables, en milieu aseptique, de continuer la lyse et de solubiliser ces gommes. Bien plus, leur activité permet, une fois cette solubilisation terminée, de lyser, par surcroît, une hémicellulose telle que l'albumen de *Gleditschia triacanthos*.

Les possibilités de scission des d-xylosides,

l-xylosides et d.l-xylosides par l'émulsine d'aman-de douce; HELFERICH B., GÜNTHER E. et PIGMAN W. W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1953-1959). — Les xylosides examinés sont le β -d-xyloside (I) et le β -l-xyloside (II) du phénol, leur racémique (III), le β -d-glucoside-4- β -d-xyloside-3 (IV) et le β -d-glucoside-4- β -l-xyloside-3 (V) de l'aldéhyde protocatéchique. Le ferment de l'émulsine (β -d-glucosidase) scinde lentement (I), mais non (II). Sur la solution aqueuse de (III) on observe seulement un léger ralentissement de la scission de (I) du fait de la présence de (II). Dans (IV) le ferment attaque la liaison β -d-glucosidique et libère le

d-xylose. Dans (V) le *l*-xylose ne peut être séparé, et la liaison β -*d*-glucosidique est sensiblement moins attaquée.

Sur la glycolyse phosphorylante des tissus animaux; MEYERHOF O. et PERDIGON E. (*Enzymologia*, 1940, 8, 353-362). — L'extrait de rétine effectue rapidement l'oxydo-réduction entre le triosephosphate et l'acide pyruvique en présence de système phosphorylant; l'ester de Robison et la créatine peuvent fonctionner comme accepteurs de phosphates; le glycérol, le saccharose n'ont pas été phosphorylés dans ces conditions. L'oxydo-réduction couplée s'effectue plus lentement avec les extraits de rein et foie; l'ester de Robison et le glucose sont de bons accepteurs de phosphate. L'extrait d'embryon du Rat se comporte à peu près comme l'extrait de rétine. Avec l'embryon de Poulet la dégradation de l'hexosédiphosphate est couplée à une phosphorylation même sans addition d'accepteurs de phosphate. En contradiction avec Needham et Lehmann, les auteurs ont trouvé de la cozymase dans l'embryon de Poulet (1,5 à 3 0/00 dans la substance sèche). Avec cet embryon l'acide pyruvique formé en l'absence de FNa provient: a) de l'acide pyruvique ajouté; b) de l'hexose-diphosphate qui se décompose complètement. Le système transporteur de phosphate (transphosphorylation du glucose par l'adénylpyrophosphate) est particulièrement instable et souvent difficile à déceler dans certains tissus.

(Français.)

Décomposition aérobie de l'acide citrique par les bactéries coliformes; BREWER C. R. et WERKMAN C. H. (*Enzymologia*, 1940, 8, 318-326). — *B. Coli aerogenes* oxyde normalement l'acide citrique; avec *Aerobacter indologenes* il y a dégagement de H₂. *Citrobacter* ne donne pas de H₂ en aérobiose mais il oxyde l'acide citrique plus rapidement et plus complètement qu'*Aerobacter*. Les arsénites et CH₂ICO₂H inhibent totalement la décomposition aérobie du citrate; les fluorures et pyrophosphates n'ont que peu d'action. *Aerobacter indologenes* en aérobiose oxyde les acides citrique, oxalacétique, *l*-malique, fumarique et pyruvique. Les acides formique, acétique et succinique formés par décomposition anaérobie de l'acide citrique sont oxydés en aérobiose. L'acide aconitique est oxydé après une phase d'induction vraisemblablement provoquée par son hydratation en acide citrique. Les acides tricarballoylique et itaconique ne sont pas oxydés, les acides citraconique et α -hydroxyisobutyrique le sont faiblement. (Anglais.)

Décomposition de l'acide acétyl-acétique par le B. coli commune; DEOTTO R. (*Enzymologia*, 1940, 8, 289-306). — *B. coli commune* oxyde l'acétylacétate; la réaction semble autocatalytique. L'acétylacétate stimule la respiration de la bactérie car la fixation de O₂ et la libération de CO₂ dépassent les quantités nécessaires pour oxyder l'acétylacétate en H₂O et CO₂. En anaérobiose *B. Coli* ne décompose pas l'acétylacétate. La forme S du *Coli* oxyde seule l'acétylacétate, la forme R en paraît incapable. (Italien.)

Le métabolisme des glucides au cours de la fécondation de l'œuf d'Oursin; ORSTRÖM A. et LINDBERG O. (*Enzymologia*, 1940, 8, 367-384). — La fécondation s'accompagne d'une baisse momentanée du taux en glycogène: le taux remonte ensuite à la normale. Au moment de la fécondation, des sucres réducteurs disparaissent également. Le taux de l'acide lactique, des esters phosphoriques, des acides cétoniques ne se modifie pas au cours de la fécondation. La pâte d'œufs d'Oursins peut provoquer la glycogénolyse, le sperme cytolysé accélère ce processus enzymatique. Cette glycogénolyse ne s'accompagne pas de

la formation d'acide lactique ou de modifications des esters phosphoriques. La glycogénolyse est inhibée par le phloridzozide. L'extrait dialysé ne provoque pas de glycogénolyse. (Allemand.)

L'acétylneurine; hydrolyse fermentaire et action pharmacologique; MASSART L. et DUFAYT R. (*Enzymologia*, 1940, 8, 392-395). — L'acétylneurine est hydrolysée par une estérase présente dans le sérum de Cheval et le tissu cérébral du Rat, la diastase présente une haute affinité pour le substrat qui est inhibiteur à de fortes concentrations. A 38° le p_H optimum de l'estérase du sérum se place à une zone d'acidité moyenne. Cette estérase est inhibée par (AsO₃)⁻, la physostigmine, FNa et la choline (à de fortes concentrations seulement). Elle est activée par (Ca)⁺⁺. Avec le sérum le rapport des vitesses d'hydrolyse de l'acétylcholine et de l'acétylneurine est sensiblement constant, elles semblent hydrolysables par la même estérase.

(Français.)

La catépsine du suc gastrique; FREUDENBERG E. (*Enzymologia*, 1940, 8, 385-391). — Le suc gastrique contient de la catépsine, son activité est supérieure à celle que pourraient fournir les leucocytes normalement présents dans cette sécrétion. La catépsine stomacale possède une température optima d'action vers 60°; à cette température elle est plus active que la pepsine. L'enzyme est activée par SH₂ et CNH; à 60° l'activation par CNH disparaît et une légère inhibition se manifeste. Divers inhibiteurs (sels de métaux lourds, alcools, solvants organiques) influent de façon distincte sur les activités de la catépsine et de la pepsine. La précipitation cholestérolique élimine une partie de la pepsine et laisse intacte l'activité de la catépsine. La catépsine n'attaque que les protéides non dénaturés.

(Allemand.)

Nouvelles recherches sur la nature de l'éluat B.; FRANKENTHAL L. (*Enzymologia*, 1940, 8, 307-310). — L'éluat B est obtenu par extraction avec une solution de glycocolle d'un adsorbant de levure. Son action sur diverses peptides indique qu'il renferme une amino polypeptidase; il ne contient pas de carboxypeptidase et d'acylase. Le p_H optimum (leucyl-glycyl-glycine) est vers 6,5; l'hydrolyse de ce substrat est inhibée par CNK.

(Anglais.)

Actions successives de protéidases sur l'acropéptide D_A de la caséine; LICHTENSTEIN N. (*Enzymologia*, 1940, 8, 311-313). — La pepsine et la pancréatine n'ouvrent que la moitié des liaisons peptidiques de l'acropéptide D_A de la caséine; le mélange des deux enzymes les ouvre presque toutes. Après action de la pancréatine, la papaïne non-activée hydrolyse toutes les liaisons peptidiques. Après action de la papaïne non activée, qui clive les polypeptides, ce clivage est à peine accru par la pancréatine. (Allemand.)

Sur l'équilibre du système des aconitases (Contribution à l'étude des hydratases et fumarases); JACOBSON K. P. (*Enzymologia*, 1940, 8, 327-343). — Les hydratases fixent H₂O sur la double liaison d'un substratum non saturé. Les fumarases en sont les prototypes; elles se divisent en fumarico-hydratases (ancienne fumarase) et fumarico-amidases (ancienne aspartase). L'aconitase α établit un équilibre entre les acides aconitique et isocitrique, la β entre les acides aconitique et citrique. Les aconitases diffèrent des fumarases, CH₂ICO₂H inactive la fumarase à des concentrations où il n'inhibe pas l'aconitase; les phosphates activent la fumarase à l'exclusion de l'aconitase. Les aconitases se rencontrent chez les animaux et végétaux, les α et β sont toujours associées bien que leurs activités respectives ne soient pas toujours dans le même rapport. Les feuilles du Mûrier sont riches en aconitase, le sirop de mûre renferme d'ailleurs de

l'acide isocitrique. Les diverses hydratases sont caractérisées par une spécificité structurale et stérique prononcée : l'acide aconitique *trans* n'est pas transformé, le *cis* seul est hydratable. L'acide citraconique qui dérive de l'acide *cis* n'est pas attaqué, enfin il en est de même pour l'acide *cis* crotonique. Le système de la fumarico-hydratase se prête, d'une façon presque idéale, à l'étude de la cinétique diastasique; il en est de même avec les aconitases. La température, D₂O et ND₃ ne modifient pas l'équilibre du système des aconitases; des modifications avaient été signalées avec les fumarases. Par contre Mg⁺⁺ modifie l'équilibre des aconitases, le déplacement est en fonction de la concentration en ce cation qui favorise la concentration en acide aconitique aux dépens de l'acide isocitrique. Le p_H optimum des deux aconitases est aux alentours

de la neutralité. Ces diastases sont inhibées par de fortes concentrations en substrat; il n'a pas été possible d'en déduire l'affinité de la diastase pour le substrat. Les aconitases peuvent fixer D₂O sur la double liaison de leur substrat, mais la vitesse de formation de l'acide citrique est ralentie en présence de D₂O. Les hydratases forment un groupe homogène d'enzymes qui se différencient des mutases. Considérations sur leur classification et leur rôle physiologique. (Français.)

Teneur en catalase des bactéries lumineuses; VAN SCHOUWENBOURG K. L. (*Enzymologia*, 1940, 8, 344-352). — Diverses souches de bactéries lumineuses ont une activité catalasique du même ordre que celle de bactéries non lumineuses.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

ÉLÉMENTS.

Sur la présence constante du brome dans les cheveux; WITTE G. (*Bull. Sc. Pharm. Bordeaux*, 1940, 78, 69-70). — Teneur en Br (nombre restreint de dosages) : 0,2 à 0,7 mg. 0/0.

Sur la présence, actuellement contestée, du magnésium dans les grains de pollen; BERTRAND G. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1939, 65, 119-129). — Des dosages minutieux démontrent de façon irréfutable la présence de Mg dans les pollens de neuf espèces végétales très différentes tant du point de vue botanique que de celui de l'habitat.

GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

Sur la glycémie du cobaye et du lapin sous l'influence du venin de cobra; BERTRAND G. et VLADESCO R. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1940, 64, 344-348). — Le venin de Cobra provoque chez le lapin et le cobaye une hyperglycémie qui s'accroît jusqu'à la mort de l'animal.

PIGMENTS.

Recherches sur la répartition et la localisation des caroténoïdes, des flavines et de l'acide l-ascorbique chez les mollusques lamellibranches; BROOKS G. et PAUVAIS R. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1940, 64, 349-356). — Chez les huîtres et gryphées vertes et blanches, les caroténoïdes, flavines et ac. l-ascorbique, inégalement répartis dans les divers organes, sont surtout accumulés dans la masse viscérale.

ANTIGÈNES-ANTICORPS.

Sur la séparation des anticorps lipidiques, polysaccharidiques et protéidiques des sérums tuberculeux au moyen de la réaction d'inhibition spécifique; SCHAEFER W. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1940, 64, 301-315). — On peut mettre en évidence dans les sérums antituberculeux, grâce à la méthode d'inhibition spécifique, décrite en détail, plusieurs anticorps. Ils réagissent de façon spécifique avec les antigènes lipidiques et glucidiques, des bacilles. Ils peuvent être saturés par les antigènes correspondants, d'espèces de bacilles autres que celles qui ont servi à leur préparation. Dans les sérums antibacilles bovins lisses il existe un anticorps protéidique spécifique pour les protéides des bacilles bovins.

Recherches sur la spécificité des protéides des bacilles tuberculeux; identification sérologique des souches bovines et sérodiagnostic de la tuberculose bovine chez l'homme; SCHAEFER W. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1940, 64, 517-541). — Outre les antigènes lipidiques et glucidiques communs aux bacilles tuberculeux des Mammifères et à d'autres bacilles

acido-résistants, les premiers contiennent encore deux antigènes protéidiques. L'un est commun aux bacilles bovins lisses et rugueux, et humains, l'autre n'appartient qu'aux deux premiers. Seuls les bacilles bovins lisses provoquent chez le lapin, le cheval ou l'homme l'apparition d'un anti-corps protéidique spécifique pour les protéides des bacilles bovins; mais chez le cobaye il donnent fréquemment lieu à un anticorps protéidique réagissant également avec l'antigène des bacilles humains. La spécificité des anticorps protéidiques des bacilles bovins lisses peut permettre de la tuberculose à bacilles bovins et l'identification des souches bovines.

Propriétés des immun sérums obtenus par l'inoculation aux animaux de sérums sanguins ayant subi l'action de certains agents physiques; DUJARRIC DE LA RIVIÈRE R. et KOSSOVITCH N. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1940, 65, 63-66). — Les antisérums préparés en utilisant des sérums chauffés à diverses températures et des coctosérums, gardent leur spécificité.

Relations quantitatives entre l'antigène glucido-lipidique O et le haptène glucidique du bacille typhique et les immun sérums de lapin; HORNUS G. J. P. † et GRABAR P. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 66, 136-158). — L'étude de la précipitation des anticorps, par le dosage de N précipité montre que les immun sérums produits par les bacilles typhiques tués sont plus riches en anticorps O que ceux obtenus avec l'antigène glucido-lipidique. Des particularités observées dans la courbe de précipitation avec l'antigène pourraient être expliquées en admettant son hétérogénéité. Le rapport N précipité/antigène est très peu variable : 0,17, 0,21. Il augmente considérablement pour certaines préparations d'haptènes, on peut supposer que, dans leur préparation, on libère certains groupements qui étaient incapables de réagir dans le complexe antigène complet. Par contre les haptènes précipitent moins d'anticorps par unité de volume d'immun sérums que le fait l'antigène complet.

Sur l'étude chimique et spectrographique de la fluorescence des venins de serpent; BROOKES G. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1940, 64, 558-564). — L'examen spectrographique de la fluorescence des venins de serpent y révèle l'existence de flavines libres et de flavo-protéides.

CHIMIE VÉGÉTALE.

L'influence de l'inositol, de la thiamine, de la biotine, de l'acide pantothénique et de la vitamine B₆ sur la croissance de la levure; WILLIAMS R. J., EAKIN R. E. et SNELL E. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1204-1207). — On a déterminé les courbes de

croissance de 3 *Saccharomyces cerevisiae* différents, dans des milieux contenant diverses proportions d'inositol, de thiamine, de biotine, d'acide pantothénique et de vitamine B₆. Pour deux au moins des levures la croissance peut se poursuivre sans inositol; la thiamine est spécialement importante pour l'une des levures; la biotine seule ne stimule pas immédiatement la croissance de la levure, mais en mélange avec les autres stimulants, son action est très nette à très faible dose. L'acide pantothénique (ou son précurseur, la β-alanine) est essentiel à la croissance immédiate de toutes les levures. La vitamine B₆ est relativement peu importante comme constituant du milieu de culture. Des substances de nature inconnue, présentes dans le foie et dans les extraits de levure, jouent un rôle important dans la croissance rapide de la levure. Pour une longue période d'incubation les levures montrent une grande aptitude à la croissance en l'absence de divers nutrilites, et dans ce cas un seul nutrilite peut déterminer une croissance rapide.

Sur la répartition du bore dans les organes du tabac des paysans; BERTRAND G. et SILBERSTEIN L. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1940, **64**, 456-460). — Les analyses

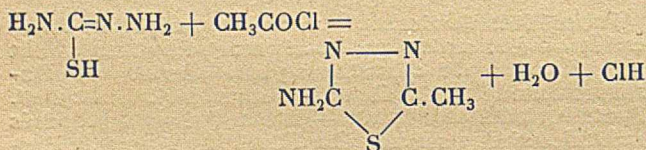
actuelles se rapportant au tabac des paysans confirment les résultats déjà obtenus dans le cas du lis blanc, à savoir la présence du bore dans les cellules végétales et particulièrement dans les organes de reproduction.

Sur les extraits aqueux des graines de Beta Saccharifera; GILLIS J. (*Natuurwetensch. Tijdsch.*, 1939, **21**, 263-270). — Les graines moulues ou pulvérisées sont agitées avec 50 fois leur poids d'eau ordinaire ou distillée. On trouve dans les extraits Ca, K, Na, Mg, Rb. Extrait sec des graines pulvérisées: 10 0/0 avec eau ordinaire, 9,6 0/0 avec eau distillée. Cendres: 4 0/0 avec eau ordinaire, 3,35 0/0 avec eau distillée. Les extraits sont toujours légèrement alcalins; traités par HONa ils dégagent NH₃.

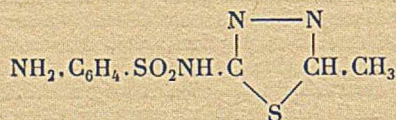
Le mécanisme de la respiration des plantes; HIBBERT H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 984-985). — L'auteur explique la respiration des plantes par un phénomène d'oxydation-réduction, qui se produirait par les réactions des dicétones dont la présence a été reconnue dans le bois (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 986), la dicétole jouant le rôle d'accepteur, et sa forme éne-diol le rôle de donneur.

PHARMACODYNAMIE-TOXICOLOGIE

Etudes sur les nouveaux dérivés du sulfamide; VONKENNEL et KIMMIG (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 2-8). — Le chlorure d'acétyle réagit avec la thiosemicarbazide, et, par élimination des éléments de l'eau et de ClH, on obtient l'aminométhyl-2-thiodiazole-1.3.4 :



Le chlorure d'acétyle avec le formylthiosemicarbazide donne le dérivé déméthylé du précédent. En condensant le chlorure de *p*-acétylamino-phénylsulfonyle avec les amino ou méthylaminothiodiazoles dans la pyridine, on obtient deux corps cristallisés, qui, après désacétylation par ClH 2N, fournissent le *p*-aminophénylsulfonamido-5-méthyl-2-thiodiazole



et le dérivé déméthylé-2 de celui-ci. Cette synthèse du noyau thiodiazolique a été motivée par des analogies chimiques qui existent entre les anneaux pyridinique, thiazolique et thiodiazolique, dans lesquels les éléments -S-, -CH₂=CH₂, N, =CH- peuvent se remplacer deux à deux. Fait surprenant, tandis que le *p*-aminophénylsulfonamido-5-thiodiazole n'est pas susceptible d'être utilisé cliniquement, le *p*-aminophénylsulfamido-5-méthyl-2-thiodiazole a des propriétés thérapeutiques remarquables. En faisant la condensation de la thiosemicarbazide avec les chlorures des acides propionique, butyrique, isobutyrique, isovalérique, capronique et caprylique et en condensant les thiodiazoles substitués obtenus avec le chlorure de *p*-aminophénylsulfonyle, on obtient les homologues supérieurs de l'aminophénylsulfonamido-2-méthyl-5-thiodiazole. Ces nouvelles substances ont la propriété précieuse de ne pas produire, même à haute dose, de méth et de la cyanose, propriété qui semble être en rapport avec la faible oxydabilité anodique de ces composés. Le *p*-aminophényl-

sulfonocyclohexanamide est un corps inactif sur les gonocoques. Le *p*-carbéthoxyaminophénylsulfonamido-5-amino-2-thiodiazole-1.3.4 est également inactif à cause de la substitution opérée sur la fonction aminée en para par le reste carbéthoxy. Le *p*-aminophénylsulfonamido-5-méthyl-2-thiodiazole est actif aussi bien vis-à-vis des gonocoques que des streptocoques. Un malade atteint de septicémie staphylococcique a pu en prendre sans danger une dose totale de 80 g en l'espace de 4 jours, ce qui indique le peu de toxicité du produit. Le *p*-aminophénylsulfamido-méthyl-triazole est tout à fait inactif.

Action des sulfamides sur la mère et l'enfant au cours de l'accouchement; KAYSER H. W. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 510-514). — 35 femmes ont reçu, à des moments différents précédant l'accouchement, divers dérivés sulfamidés. Le sulfanilamide et ses dérivés (prontalbin, albucid et eubasinum) passent dans la circulation de l'enfant à travers le placenta. Cet organe est par contre imperméable aux colorants azoïques tel que le prontosil rouge, qui ne laisse passer chez l'enfant que la molécule du sulfamide provenant de sa décomposition. En tout cas, le sang chez l'enfant est beaucoup moins riche en sulfamides que le sang de la mère. La quantité des sulfamides dans le liquide amniotique dépend de celle éliminée par l'urine fœtale qui est très riche en dérivés sulfamidés. En tout cas, on ne peut déceler aucune action néfaste de ces corps ni chez la mère, ni chez l'enfant.

Propylaxie de la gangrène gazeuse par des médicaments chimiques; SCHREUS H. Th. et PELTZER E. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 504-506, 529-535). — Les auteurs ont pu constater l'efficacité du traitement prophylactique de la gangrène gazeuse expérimentale (méthode de Friedrich) par les dérivés sulfamidés. Le plus actif de tous les produits essayés est le sulfacid Schering (*amino-4-uréido-4'-diphénylsulfone*). Un nombre des nouveaux produits étudiés, il faut signaler l'acétylphénylamino-4-benzènesulfonamide (Ilvin) et l'amino-4-éthyluréthano-4'-diphénylsulfone NH₂·C₆H₄·SO₂·C₆H₄·NH·COOCH₂·CH₃.

Chimiothérapie des infections pneumococciques; FISCHER A. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 345-356). — L'auteur a essayé contre la pneumococcie

expérimentale de la Souris plus de 60 dérivés sulfamidés, dont deux seulement retiennent plus particulièrement son attention : *p*-aminobenzènesulfonamido-2-thiazole (sulfathiazole) et *p*-aminobenzènesulfonamido-2-méthyl-4-thiazole (sulfaméthylthiazole). Ces deux corps sont très peu toxiques ; la Souris supporte une dose de 5 g par kg en une seule fois. L'administration quotidienne de 3 g. par kg de sulfaméthylthiazole a été supportée pendant 2 semaines par la moitié des animaux traités, sans que ces derniers présentent aucun symptôme toxique. Dans l'infection pneumococcique de la Souris, le sulfathiazole est plus actif que le sulfanilamide, mais moins que la sulfapyridine. Par contre, à dose égale, le sulfaméthylthiazole est un peu plus actif que la sulfapyridine. Vis-à-vis du streptocoque, tous ces produits manifestent un même degré d'activité.

Nouveaux résultats dans le traitement de la méningite infectieuse par l'albucid ; KIRCHNER E. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 681-683). — L'auteur cite 12 cas de méningite épidémique traités avec succès par l'albucid. L'action est remarquablement efficace, chez les petits enfants surtout, lorsqu'on institue un traitement avec de fortes doses par voie intrarachidienne, complété par des administrations intraveineuses ou *per os* du même médicament.

Traitement de l'érysipèle par le prontosil ; HOFFHEINZ S. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 626-627). — A l'aide d'une statistique portant sur un nombre assez considérable de malades, l'auteur montre la grande efficacité du prontosil dans le traitement de l'érysipèle.

Etudes sur la chimiothérapie de la tuberculose. VI. Action du silogran ; HESSE E. et MEISSNER G. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, **66**, 407-408). — Le silogran (silicylricinoléate d'éthyle) favorise chez l'animal l'encapsulement par le tissu conjonctif des foyers tuberculeux.

Contributions cliniques sur le mode d'action des médicaments chimiques dans les infections bactériennes ; KLEINSCHMIDT H. (*Z. Immunitätsforsch.*, 1941, **99**, 94-102). — L'auteur pense, avec Domagk, que l'action curative des dérivés sulfamidés peut être expliquée par un renforcement des moyens défensifs naturels de l'organisme sous l'influence de ces substances. Les observations cliniques n'indiquent aucune action bactéricide directe des dérivés sulfamidés sur les germes pathogènes, comparable à celle de l'éthylhydrocupréine.

Nouveaux essais de traitement chimiothérapeutique de la tuberculose pulmonaire expérimentale ; JÖTTEN K. W. et REPLOH H. (*Z. Immunitätsforsch.*, 1941, **99**, 103-109). — Les auteurs rapportent des résultats favorables qu'ils ont obtenus dans le traitement de la tuberculose pulmonaire expérimentale par les produits suivants : deux dérivés de l'or (Solganal B-oleosum et taurocholate d'or T 226), le sel de cuivre du *m*-allylthiourée-benzoate de Na (Ebesal Bayer), l'ester benzylque des acides gras totaux de l'huile de chaulmoogra (Antileprol), ainsi qu'une combinaison de Bi avec la matière colorante de Curcuma.

Le sulfanilamide dans les infections expérimentales par les streptocoques isolés de la scarlatine et de l'érysipèle ; NEWMAN H. C. (*J. Immunol.*, 1940, **38**, 377-382). — Tandis que le sulfanilamide protège dans une certaine mesure la Souris blanche vis-à-vis d'une souche de streptocoque hémolytique spécifique pour érysipèle, il reste inefficace vis-à-vis d'une souche du même organisme spécifique pour la scarlatine. Lorsqu'on ajoute de la toxine scarlatineuse à une

culture de streptocoque de l'érysipèle, le sulfanilamide ne peut plus protéger la Souris vis-à-vis de ce micro-organisme ainsi traité. Cette action antisulfamide de la toxine est proportionnelle à sa quantité présente dans la culture.

Deux méthodes simples pour suivre le traitement rapide de la blennorragie et de ses complications au moyen de dérivés du sulfamide ; HOFFMANN E. (*Münch. med. Woch.*, 1941, **88**, 417-419). — Tandis que le traitement de la blennorragie par l'albucid, déjà très rapide, demande quatre jours, le traitement par le sulfathiazol ne demande que deux jours, au maximum. L'auteur indique une réaction de coloration des frottis au moyen des gouttes de l'azurésine-glycérol, réaction qui permet de suivre sous le microscope l'état de traitement du sujet. La seconde réaction qu'on réalise en mettant une couche d'une solution à 20 0/0 d'acide sulfosalicylique sur de l'urine très soigneusement filtrée, montre l'existence d'une porphyrinurie, constante pour la sulfapyridine, mais exceptionnelle pour les autres sulfamides et, aussi, parfois de l'albuminurie.

Sur l'emploi de la sulfapyridine dans le traitement des plaies ; PFISTER (*Münch. med. Woch.*, 1941, **88**, 489). — L'action antiseptique très prononcée de la sulfapyridine, ainsi que sa propriété d'arrêter les sécrétions font de ce médicament un agent très précieux pour le traitement des plaies et des ulcérations mal guéries, purulentes et produisant d'abondantes sécrétions. Le mode d'emploi consiste à saupoudrer les plaies avec un mélange composé de 25 0/0 de sulfapyridine dans une poudre inerte formée de 2 parties de bol et de 1 partie d'amidon et de talc. L'analyse de l'urine montre que, utilisée sous cette forme, l'absorption de la sulfapyridine est tout à fait négligeable.

Traitement des infections des voies urinaires par le nouveau dérivé sulfamidé septurit ; BABLIK Ch. (*Münch. med. Woch.*, 1941, **88**, 528-529). — La Septurit est une combinaison moléculaire de *p*-aminophénylsulfonamide et de hexaméthylène-tétramine. L'injection intraveineuse de ce produit, ainsi que l'administration *per os*, amènent la disparition rapide de la fièvre et la guérison totale des infections des voies urinaires.

Le traitement sulfamidé de la femme enceinte est-il nocif pour le fœtus ; PHILIPP E. (*Deutsche med. Woch.*, 1941, **67**, 372-374). — L'auteur constate que ce traitement ne constitue aucun danger pour le fœtus.

L'injection intrarachidienne des sulfanilamides ; ARLT H. G. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 268-270). — L'injection intrarachidienne de la sulfanilamidopyridine doit être absolument interdite, à cause des accidents graves provoqués par ce traitement. L'emploi intrarachidien des autres dérivés sulfamidés doit aussi être fait dans des cas très exceptionnels, car là aussi l'apparition de lésions tardives n'est pas du tout exclue.

La diminution de la durée du traitement de la blennorragie récente de l'homme par la chimiothérapie ; LINDEMANN, FELKE et SCHLEIFF (*Deutsche med. Woch.*, 1941, **66**, 401-404). — Les auteurs ont traité avec succès la blennorragie récente de l'homme avec des doses quotidiennes de 4,5 g d'albucide. Pour l'uliron, il faut une quantité deux fois moins grande. Le traitement est sans danger s'il est appliqué correctement.

Traitement rapide de la blennorragie par le cibazol ; HÄMEL J. et LINK Th. (*Münch. med. Woch.*,

1941, 88, 179-181). — Le cibazol (sulfanilamidothiazole) qui est très actif vis-à-vis de l'infection gonococcique, agit même sur les souches qui, à la suite d'un traitement préalable par un autre dérivé sulfamidé, ont acquis une résistance vis-à-vis de ce traitement chimique. Le cibazol, à la dose de 0,1 à 0,25 mg 0/0, inhibe la croissance du gonocoque *in vitro*.

Nouveau traitement de la blennorragie dans l'armée; BORCK W. (*Münch. med. Woch.*, 1941, 88, 177-179). — L'auteur expose les avantages de la sulfapyridine dans le traitement de la blennorragie vis-à-vis des autres dérivés sulfamidés.

Traitement des états septiques par le prontosil; BENTHIN W. (*Münch. med. Woch.*, 1941, 88, 165-167). — L'utilité du prontosil apparaît par la comparaison des mortalités dans les différentes affections microbiennes traitées par ce médicament et non traitées : érysipèle, 12 0/0 de mortalité dans les cas non traités contre 3,6 chez les traités ; infection puerpérale, 16,3 0/0 contre 5,8 0/0 ; septicémie générale 80 0/0 contre 50 0/0 ; fièvre puerpérale 3,5 0/0 contre 1,9 0/0. La dose quotidienne est de 2,5-3 g *per os* ou bien 1 g. prontosil soluble par voie intramusculaire toutes les 8 heures. On peut donner aussi 3-6 g par voie rectale.

Chimiothérapie de la dysenterie expérimentale par le bacille de Friedländer au moyen des dérivés sulfamidés; HSIA Y. D. (*Deutsche med. Woch.*, 1941, 67, 324-327). — L'auteur constate l'action presque spécifique de la *p*-aminobenzènesulfonamido-2-pyridine (dagénan) dans l'infection expérimentale de la Souris par le bacille de Friedländer. Le cibazol et l'albucid sont moins actifs, tandis que le prontosil soluble, l'amonal-A (constitution chimique inconnue) et le chinfortan (mélange de solvoquine et de sulfanilamide) sont inactifs. La dose curative du dagénan est de 7 mg sous-cutanée en 7 injections successives.

Traitement combiné de la blennorragie récente ou compliquée de la néo-uliron et le gono-yatrène; MARTINEZ F. L. (*Deutsche med. Woch.*, 1941, 67, 267-286). — La mala lie récente aiguë est guérie en une semaine par ce nouveau traitement combiné. Les complications de la blennorragie disparaissent également en peu de jours.

La phagocytose par l'uliron et le système réticuloendothélial; DOCZY G. et HORWATH D. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 365-367). — L'uliron est un corps très actif dans les infections staphylococcique et streptococcique expérimentales du Lapin et du Cobaye. L'augmentation du nombre des phagocytes sous l'influence de l'uliron est bien plus faible et moins prolongée chez l'animal traité préalablement par le rouge Congo.

Traitement de la blennorragie de la femme par le sulfamide et sa relation avec la stérilité; HÖRMANN G. (*Deutsche med. Woch.*, 1941, 67, 260-263). — Les dérivés sulfamidés mènent la guérison totale de la blennorragie de la femme. La fécondité reste intacte tant qu'il n'y a pas de début de salpingite.

Sur le mode d'action de la sulfapyridine et du pyramidon dans les maladies infectieuses; LI MIN-SEN (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 216-220). — En utilisant la réaction à la cantharidine chez les enfants atteints de pneumonie croupeuse et de méningite épidémique ainsi que dans le rhumatisme articulaire, l'auteur étudie le mécanisme de l'action curative de la sulfanilaminopyridine ; il constate que ce médicament agit rapidement sur la maladie tout en maintenant intactes les réactions de défense normales de l'organisme.

Par contre, le pyramidon agit dans la pneumonie seulement comme antipyrétique, affaiblit la force défensive du sujet et prolonge le cours de la maladie. Son action sur le rhumatisme articulaire est toutefois spécifique, bien que la réaction à la cantharidine soit là aussi inhibée.

Traitement de la méningite par le sel de Na de la sulfapyridine (eubasinum) et importance de l'examen du laboratoire au point de vue du pronostic de la maladie; MAGERL J. F. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 149-153). — L'auteur rapporte les résultats heureux obtenus dans le traitement de la méningite par des injections intraveineuses et d'administrations *per os* d'eubasinum. La guérison est rapide et sans complication. Les injections intrarachidiennes des sulfamidés doivent être interdites à cause des troubles graves nerveux. Dans les cas douteux, avant le diagnostic définitif, l'auteur conseille d'appliquer un traitement prophylactique sulfamidé.

Influence de l'acide para-aminobenzoïque sur l'action antigonococcique du sulfanilamide in vitro; KIMMIG J. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 235-237). — Divers auteurs ont montré que la peptone, les extraits bactériens et de la Levure inhibent l'action antibactérienne des dérivés sulfamidés vis-à-vis des streptocoques et du colibacille. Woods a montré qu'il s'agissait là de l'acide *p*-aminobenzoïque. Dans cet article, on démontre qu'il en est aussi de même de l'action antigonococcique des dérivés sulfamidés qui se trouve totalement supprimée sous l'influence de l'acide *p*-aminobenzoïque. Le mécanisme de cet effet antisulfamide reste obscur. Les autres isomères de cet acide, les acides aminosalicyle, benzoïque, mandélique, sulfanilique, amino-2-pyridine-sulfonique-5, *p*-nitrobenzoïque, la *p*-nitroaniline et la glucosamine ne possèdent pas cette propriété antisulfamide qui semble bien spécifique. Seule, la novocaïne agit comme l'acide *p*-aminobenzoïque, ce qui montre que l'estérification n'a pas d'influence sur cette propriété.

Traitement de la méningite épidémique des enfants par l'eubasinum et l'albucid; HOPPE Th. (*Deutsche med. Woch.*, 1941, 67, 39-41). — Ces deux médicaments sont très efficaces dans le traitement de la méningite épidémique des enfants et surtout des nourrissons. L'albucid est même bien supérieur à l'eubasinum, parce qu'il est très bien supporté et que son efficacité est absolument sûre.

Action toxique de la sulfapyridine sur le foie; GREYNER K. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 97-99). — L'auteur a eu deux cas d'atteinte du parenchyme hépatique à la suite de l'absorption de doses thérapeutiques de sulfapyridine. On a observé dans ces deux cas des coliques, de l'ictère grave, vomissements, hypertrophie du foie et dans l'urine on a trouvé des cristaux de tyrosine et de leucine. Cette action est due à la sensibilité individuelle.

Observations immunobiologiques et pratiques chez l'animal et chez l'homme traités par des composés dérivant du *p*-aminophénylsulfonamide; DOCZY G. (*Münch. med. Woch.*, 1941, 88, 277-279). — L'administration répétée des dérivés sulfamidés, dans les maladies dues aux cocci, augmente dans une certaine mesure l'indice opsonique du sang.

Cholécystographie par le bilisélectan; JUNKMANN K. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 125-128). — Le bilisélectan est l'acide β -hydroxy-4 diiodo-3.5 phényl- α -phénylpropionique OH.C₆H₄I₂.CH₂.CH(C₆H₅)COOH, poudre blanche, presque insoluble dans l'eau, facilement soluble

dans l'alcool et l'éther, F. 158-159°. Contient 51,5 0/0 I qui n'est pas libéré par NO₂H. L'étude de la toxicité chez le Rat a été faite sur le sel de Na, mais les doses ont été rapportées à l'acide libre. La dose moyenne mortelle est de 0,39 g par kg en injection intraveineuse, de 0,54 g par kg par voie sous-cutanée et de 1,1 g par kg *per os*. Le bilisélectan est un peu moins toxique que la tétraiodophénolphtaléine, par voie intraveineuse. Sa plus grande toxicité par les autres voies d'introduction est due à sa résorption qui est plus grande que celle de la tétraiodophénolphtaléine. L'urine élimine 50 0/0 de bilisélectan injecté en l'espace de 24 heures.

Etudes expérimentales et thérapeutiques de l'action comparative des hormones sexuelles et des substances synthétiques oestrogènes de la série du stilbène, le diéthylidihydroxystilbène (cyrène); RATSCHOW (*Münch. med. Woch.*, 1941, **67**, 96-100). — Les dérivés du stilbène, à cause de leur prix modéré, complètent utilement le traitement par les hormones sexuelles. Les maux signalés sont dus à l'emploi de doses très élevées. D'ailleurs l'estérification diminue beaucoup cette action désagréable. Malgré la grande analogie des effets produits, il n'y a pas identité complète entre les résultats obtenus par ces deux masses de corps.

Traitement per os par les composés de l'or des maladies de l'appareil de locomotion d'origine focale; KEMPF W. (*Deut. Med. Woch.*, 1941, **67**, 89-93, 123-125).

Atteintes tardives de la fonction hématopoïétique de la moëlle osseuse par le benzène et le pyramidon; STODTMEITER R. (*Deut. Med. Woch.*, 1941, **67**, 263-265).

Observations sur le traitement de la tuberculose pulmonaire par un ester liposoluble de l'acide silicique; BAUER G. (*Münch. med. Woch.*, 1941, **88**, 74-77). — L'auteur n'a pas pu observer de différence entre deux groupes de malades dont l'un a été traité par un ester de l'acide silicique et l'autre non.

Traitement de la migraine par les substances oestrogènes; LANGE F. (*Münch. med. Woch.*, 1941, **88**, 246-247).

Activité per os, destruction et constitution chimique des substances de la série de l'éphédrine et de l'adrénaline; HAUSCHILD F. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 363-364). — Les amines du type R.CH₂.NH₂ se détruisent facilement dans l'organisme, tandis que celles du type RR'.CH.NH₂ très difficilement. La faible durée d'action adrénalinique est due non seulement à la présence des fonctions phénoliques, mais aussi à la nature de la chaîne latérale qui amène la destruction rapide de la molécule active. La destruction de l'adrénaline s'opère sous l'action des aminoxydases qui donnent naissance, aux dépens de cette base, à la formation d'aldéhyde et de méthylamine. La décomposition de la β-phényléthylamine et de ses nombreux dérivés a lieu tout à fait de la même manière.

Traitement des troubles circulatoires périphériques par le priscol; WEITZMANN G. (*Münch. med. Woch.*, 1941, **88**, 99-102). — L'auteur a traité avec succès 82 malades souffrant de divers troubles circulatoires au moyen du Priscol (chlorh. du benzyle-2 dihydro-4.5 imidazole).

L'emploi de la dolantine chez les enfants; SPROCKHOFF O. (*Deut. Med. Woch.*, 1941, **67**, 383). — L'auteur a employé la dolantine (chlorh. du méthyl-4 phényl-4 pipéridine-carboxylate-4 d'éthyle) avec de bons résultats dans diverses maladies des enfants. Elle agit avant tout comme antispasmodique et contre les vomissements des enfants. C'est un produit sédatif et hypnotique surtout chez les nourrissons. Un enfant de deux mois sous l'effet de deux gouttes de ce médicament dort pendant 6 heures.

Le rôle de la circulation cérébrale dans les convulsions cardiaques; OSTERWALD K. H. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 81). — L'auteur montre que les modifications dans la circulation cérébrale ne jouent pas de rôle dans la production des convulsions cardiaques, qui sont plutôt dues à l'influence directe du médicament sur la substance même du cerveau et ses centres végétatifs.

Action antagoniste de la thymoxyéthylidéthylamine vis-à-vis de l'histamine et des réactions anaphylactiques; ROSENTHAL S. R. et BROWN M. L. (*J. Immunol.*, 1940, **38**, 259-266). — La thymoxyéthylidéthylamine possède une action antagoniste spécifique vis-à-vis de l'histamine et elle prévient ainsi le choc anaphylactique. Cette observation indique que, au cours du choc anaphylactique, l'histamine se trouve libérée et déversée dans la circulation et que la mort du Cobaye est provoquée par ce produit. La thymoxyéthylidéthylamine ne neutralise pas directement l'histamine ou l'antigène, mais elle supprime l'action de celle-ci. Elle diffère ainsi de l'histaminase et du sérum neutralisant obtenu à partir de sujets (Cobaye ou Homme) portant des brûlures, substances qui neutralisent directement l'histamine. La dose mortelle de l'histamine pour le Cobaye est de 0,5 mg par kg intracardiaque ou bien 1 à 2 γ par cm³ dans le sang. Celle de la thymoxyéthylidéthylamine est de 400 mg par kg.

L'action toxique du diphénylhydantoïnate de sodium (Dilantin) injecté par voies intrapéritonéale et intraveineuse chez l'animal. III; GRUBER Ch. M., HAURY V. G. et DRAKE M. E. (*J. Pharm. exp. Ther.*, 1940, **68**, 433-436). — La dose minima mortelle du diphénylhydantoïnate de Na chez la Souris est de 200 mg/kg par voie intrapéritonéale. La dose curative est de 76 mg. Dose mortelle chez le Rat : 280 mg/kg par voie péritonéale. Doses mortelles par voie intraveineuse : 125 mg/kg chez le Lapin, 90 mg chez le Chien.

L'action du diphénylhydantoïnate de sodium (Dilantin) sur l'intestin « in vitro » ou « in vivo »; GRUBER Ch. M., HAURY V. G. et DRAKE M. E. (*Arch. intern. Pharm.*, 1940, **44**, 308-312). — Le diphénylhydantoïnate de Na, aux dilutions de 1 : 50.000 à 1 : 1.000.000 diminue d'une façon générale le tonus et la force des contractions rythmiques de fragments d'intestin de Lapin *in vitro*. Cette diminution du tonus s'observe également sur l'organe *in situ* lorsqu'on injecte le produit par voie intraveineuse chez un Chien anesthésié et pourvu d'une fistule de Thiry-Vella.

Sur le mécanisme des phénomènes de potentialisation. I. Historique, exposition et discussion des méthodes d'études. II. Action de quelques associations d'hypnotiques. Réalité d'un phénomène de potentialisation; OLSZYCKA L. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 407-414, 467-497). — Les trois associations : alcool-chloral, alcool-butyléthylmalony-

lurée, chloral-butyléthylmalonylurée, donnent lieu à un phénomène de potentialisation de l'action hypnotique. Le phénomène de potentialisation observé n'est pas dû à une meilleure pénétration générale des substances utilisées en associations. Il devient nécessaire d'examiner si l'exaltation d'action observée résulte d'une meilleure pénétration élective dans les cellules sensibles de l'encéphale.

L'action mydriatique du tartrate d'ergotamine sur l'iris normal et sympathectomisé chez le Lapin normal ou adrénalectomisé; DRAKE M. E. et THIENES C. H. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 390-392). — L'iris du Lapin sympathectomisé semble être plus sensible à l'action du tartrate d'ergotamine que celui du Lapin normal; cependant l'adrénalectomie abolit cette sensibilisation apparente observée.

Essais sur la modalité de l'action toxique exercée par la résorption des anesthésiques locaux et sur la modification de cette action par l'adrénaline; PULEWKA P. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 373-389). — Il existe un parallélisme entre l'action mydriatique des anesthésiques locaux et leur toxicité par résorption chez la Souris. L'emploi simultané de l'adrénaline et d'un anesthésique local, au lieu d'affaiblir l'effet mydriatique, le renforce au contraire. Toutefois, l'effet toxique exercé par résorption n'est pas influencé de la même manière. Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'adrénaline à des doses d'anesthésiques d'une activité mydriatique équivalente, on voit que la résorption et la toxicité de la novocaïne, de la percaïne et surtout de la pantocaïne se trouvent diminuées, tandis que celles de l'alypine, de la larocaïne et de la tropacocaïne renforcées. Le corbasil agit comme l'adrénaline.

La sulfapyridine dans le suc pancréatique stimulé par la sécrétine et la bile des Chats; AGRÉN G. et TAYLOR A. (*Enzymologia*, 1940, **8**, 363-366). — La sulfapyridine injectée au Chat se retrouve dans le suc pancréatique à un taux faiblement inférieur à sa concentration dans le sang; par contre elle se retrouve en fortes proportions dans la bile. Le pancréas l'élimine en nature, le foie après acétylation d'une partie (30 0/0). (Anglais.)

Différenciation des convulsions produites par les dérivés phénanthréniques de l'opium et de l'apomorphine par leurs relations avec les inhibitions centrales; STARKENSTEIN E. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 329-344). — Les essais chez les Grenouilles montrent que les convulsions tétaniques produites par la morphine, la codéine et la thébaïne ont toutes un caractère strychnique et, de même que dans les cas de la strychnine et du pyramidon, ces convulsions sont dues à la paralysie des inhibitions dans les neurones intermédiaires. L'action convulsivante de la codéine est 10 fois, celle de la thébaïne 100 fois plus forte que l'action de la morphine. Les centres réflexogènes de la moelle épinière se trouvent sous l'influence des inhibitions cérébrales. C'est pourquoi après la décérébration, ces alcaloïdes de l'opium produisent plus rapidement l'augmentation de l'excitabilité réflexe et le tétanos que chez l'animal intact. Tandis que les excitations produites par les bases précédentes sont dues à la paralysie des inhibitions, l'apomorphine agit par des excitations directes, si bien que les convulsions provoquées par celle-ci ne dépendent pas des inhibitions et elles apparaissent chez l'animal entier plutôt que chez l'animal décérébré. L'auteur montre que l'action excitante de l'apomorphine chez la Grenouille n'est pas due à des impuretés, étant donné que suivant la dose employée, la base peut agir soit comme excitant, soit comme

excitant d'abord puis paralysant, soit enfin comme un paralysant pur.

Etudes pharmacologiques de quelques dérivés de gaïacol et de thymol; GRISCHKANSKI A. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 283-296). — Les dérivés à fonction éther-oxyde de la série du gaïacol (vératrol, eugénol, éther monométhylque de l'eugénol) s'éliminent par l'air expiré sous leur forme naturelle et sans modification. Les esters gaïacologiques (carbonate, phosphate, valériante, acétate, camphorate, etc.) libèrent toujours une très petite quantité de phénol qu'on peut déceler dans l'air expiré.

Au sujet des influences de l' α -nicotine et de la β -nicotine sur la respiration, la fréquence cardiaque et la pression artérielle; HEYMANS C. et BOUCKAERT J. J. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 196-205). — L'injection intraveineuse d' α -nicotine (1,3 mg par kg) détermine chez le Chien une hyperpnée suivie d'une dépression du centre respiratoire. Celle de la β -nicotine (0,07 à 0,3 mg par kg) donne lieu également à une stimulation respiratoire suivie d'une dépression de la respiration. L'injection dans une carotide commune normalement innervée, d' α -nicotine (0,3 mg) ou de β -nicotine (0,1-0,3 mg) provoque une stimulation immédiate, intense et passagère de la respiration. Les mêmes doses de ces deux alcaloïdes, injectées directement vers les centres, n'influencent pas la respiration. L'injection intraveineuse des nicotines α et β ne stimule pas la respiration du Chien privé de ses chimo-récepteurs sino-carotidiens et cardio-aortiques. L'action de ces bases est donc d'origine réflexe. La β -nicotine, par voie intraveineuse (0,3-0,4 mg par kg) provoque une forte bradycardie, tandis que l'isomère α ne détermine aucun ralentissement cardiaque.

Action des amines sympathicomimétiques sur l'hémostase spontanée (structure chimique et propriétés pharmacodynamiques); DEROUAUX G. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 125-195). — Les amines sympathomimétiques exercent en général et à doses appropriées, une action favorable sur l'hémostase spontanée. Cette action, qui apparaît précocément, ne semble pas atteindre son intensité maxima immédiatement après l'injection. Le raccourcissement du temps de saignement consécutif à l'injection intraveineuse des amines sympathicomimétiques est un phénomène durable. Les doses actives sont généralement très faibles, souvent inférieures même aux doses provoquant les réactions sympathomimétiques classiques. L'échelle des doses efficaces, qui est néanmoins très vaste, s'étend pour l'adrénaline et pour l'éphédrine de un à mille. L'étude du rapport existant entre la constitution chimique des amines et leurs propriétés hémostatiques a permis à l'auteur de confirmer certaines notions classiques.

Sur les voies anatomiques et sur le rôle respectif, des chemo-récepteurs du glomus carotidien et du glomus aortique dans les réactions respiratoires aux substances pharmacologiques; VERDONK A. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 111-124). — Chez le Lapin, l'hyperpnée, provoquée par l'injection intraveineuse de SNa_2 ou de CNK, très accentuée chez l'animal intact, devient faible et à peine marquée chez le Lapin à sinus carotidiens éternés. La stimulation respiratoire déclanchée par l'injection intraveineuse de ces substances est donc principalement d'origine réflexe.

L'accoutumance expérimentale à l'évipan et aunal; DALLEMAGNE M. J. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 52-62). — L'accoutumance du Chien à l'évipan

et au numal est un fait indiscutable. Lorsqu'un animal ne manifeste plus l'effet anesthésique du barbiturate pour une dose donnée, l'augmentation de la dose fait réapparaître le sommeil d'une façon transitoire. L'accoutumance étant spécifique, l'administration d'évipan à un Chien accoutumé au numal entraîne le sommeil et lève l'accoutumance. La chute de la pression artérielle, l'atténuation de l'action de l'adrénaline, la suppression du réflexe sino-carotidien, qui se produisent après administration d'évipan chez l'animal neuf, disparaissent chez l'animal accoutumé en même temps que l'effet anesthésiant. Il y a donc une corrélation étroite entre l'effet anesthésiant des acides barbituriques et leur influence sur la circulation.

Etudes quantitatives sur l'excitabilité réflexe au cours de la narcose. II. Anesthésie au protoxyde d'azote et à l'oxygène chez le Lapin; JUUL A. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 9-17). — L'étude quantitative de l'excitabilité réflexe (réflexe cornéen et réflexe croisé des extenseurs) montre que le protoxyde d'azote, sous la pression atmosphérique et avec une tension d'O₂ au-dessus de 100 mm.Hg, ne produit qu'une légère anesthésie chirurgicale (stade d'analgesie). Si l'on diminue la pression d'oxygène au-dessous de 75 mm.Hg, l'efficacité anesthésique du protoxyde augmente considérablement. Si l'on respire N₂O pur, l'anesthésie totale se produit en l'espace d'une minute, et, après un arrêt respiratoire de 2 minutes environ.

L'action du nitrite de sodium sur le temps d'évacuation de l'estomac de l'Homme normal; SLEETH C. K. et van LIERE E. J. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 5-8). — L'administration de 0,065 g de NO₂Na augmente en moyenne de 23,6 0/0 le temps d'évacuation de l'estomac de l'homme normal; augmentation due principalement à l'action directe du sel sur le muscle lisse de cet organe.

Traitement de l'embolie pulmonaire par l'eupavérine; JAENICKE (*Münch. med. Woch.*, 1941, **88**, 279-280).

Effet laxatif des dérivés du diphenylméthane chez le Singe « rhésus »; LOEWE S. et HUBACHER M. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 297-311). — Cette étude met en évidence l'importance de la fonction carbonylée en tant que groupe laxophore dans la série du diphenylméthane. Toutefois, la nature de cette fonction influe aussi sur l'activité du produit: l'étude d'une série de dérivés de diphenylméthane ayant un groupe céto du type méthylcétone, quinone, lactone aromatique et carbonyleamide, montre que l'activité cathartique chez le Singe Rhésus augmente dans l'ordre indiqué. Parmi un groupe de phtalides, les dérivés monophénylés sont bien moins actifs que les diphenylés et la présence d'un OH phénolique augmente encore davantage cette activité. De même, dans le groupe des phtaléines, l'action purgative est plus forte pour les diphenols que pour les monophénols. La présence d'un autre substituant dans la molécule d'un diphenol diminue au contraire cette activité.

Dosage de la digitale par la méthode sur le Chat; résultats de 1.000 observations; van ESVELD L. W. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 216-220).

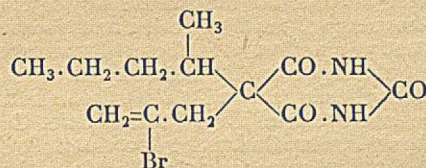
La toxicité des antiseptiques. Expériences avec le complément hémolytique; WELCH H., BREWER Ch. M. et HUNTER A. C. (*J. Immunol.*, 1940, **38**, 273-282). — Les travaux antérieurs des auteurs ont montré que l'action toxique des antiseptiques sur le sang de l'Homme et du Cobaye s'exerce contre l'élément humoral au lieu

de se faire sentir contre les éléments cellulaires. Ils ont essayé maintenant de simplifier la méthode de la détermination de la toxicité des germicides, en utilisant le complément hémolytique comme test, mais ils se sont aperçus que cette simplification n'est pas possible.

Anticorps pour la strychnine; HOOKER S. B. et BOYD W. C. (*J. Immunol.*, 1940, **38**, 479-490). — L'injection aux Lapins de mono-aminostrychnine-azohémocyanine donne lieu à la formation chez ces animaux d'anticorps spécifiques pour la strychnine. Les précipitations avec la caséinoazostrychnine sont inhibées par cet alcaloïde et par quelques-uns de ses dérivés aminé, nitré et méthoxylé, mais pas par la morphine, la quinine ou même la tryptophane qui contiennent, comme la strychnine, le noyau indolique. Ces sérums sont toutefois trop faibles pour neutraliser l'action mortelle de la strychnine chez la Souris.

Action des glucosides du Laurier-Rose sur la circulation; OSTERWALD K. H. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 146-148). — L'action des glucosides du Laurier-Rose sur le travail du cœur chez l'animal entier et sur la circulation des vaisseaux coronaires est tout-à-fait identique à celle des glucosides du genre *Strophantus*.

Etude des barbiturates. XXIV. Pharmacologie de l'acide amy-β-bromallylbarbiturique; HAZLETON L. W., KOPpanyi T. et LINEGAR C. R. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 49-56). — L'acide amy-β-bromallyl-barbiturique (Sigmodal):



est un dépresseur du système nerveux central. Chez le Chien, il entraîne une véritable anesthésie chirurgicale, son action est immédiate après injection intraveineuse, très rapide après administration rectale. Le sigmodal abaisse la pression sanguine et la vitesse de la respiration.

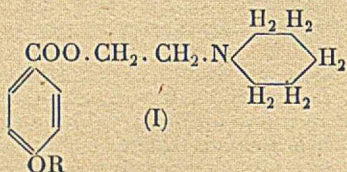
Etude préliminaire de l'activité anthelminthique in vitro du jus frais d'Ananas; ASENJO F. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 8-10). — *In vitro*, le jus d'Ananas digère les parasites vivants; même dilué il continue à digérer l'*Ascaris*. L'enzyme digestif est inactivé à 65°. Le jus conservé n'a pas d'action digestive.

La tutine. Action pharmacologique et antagonisme avec l'amytal sodique; SWANSON E. E. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 2-4). — La tutine, ou tutoside, C₂₀H₂₃O₆ est un hétéroside du *Coriaria thymifolia*. Elle possède une action convulsivante analogue à la coriamyrtine et à la picrotoxine. Cette action convulsivante est contrariée par l'amytal sodique.

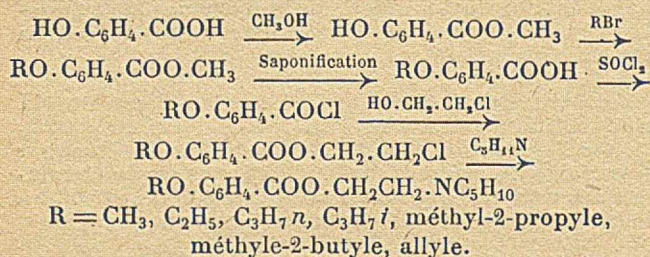
Toxicité du triéthylèneglycol, action de la para-aminobenzène-sulfonamide sur la toxicité de ce glycol; LAUTER W. M. et VRLA V. L. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 5-8). — Chez le Rat, le triéthylèneglycol est moins toxique que le diéthylèneglycol. Les solutions aqueuses de triéthylèneglycol ne sont pas plus toxiques que le glycol non dilué. Des Rats ont toléré des solutions de sulfanilamide dans le triéthylèneglycol.

Relations entre la constitution et l'action des

esters du pipéridine-éthanol; ROHMANN C., HAAS W. et BERGSTERMAN H. (Arch. d. Pharm., 1940, 278, 425-437). — Les corps du type (I), dans lesquels R



représente un groupement alcoylé, ont été préparés, avec de bons rendements, par la série de réactions suivantes :



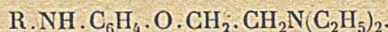
La solubilité dans les alcalis des substances ci-dessus, et la constante de dissociation de leurs solutions ont été déterminées, et leurs propriétés physiologiques comparées à celles de la novocaïne. Les homologues inférieurs ont un pouvoir anesthésique équivalent à celui de la novocaïne, tandis que les termes supérieurs de la série ont une action plus forte. Ces derniers présentent surtout des propriétés irritantes pour les tissus, provoquant l'hypéremie, qu'il faut attribuer à l'existence d'un azote cyclique dans la molécule. Combinés avec l'adrénaline, ils diminuent fortement ou même suppriment l'action vasoconstrictrice de celle-ci. Les essais de toxicité sur la Grenouille ont montré que les corps étudiés provoquent, après un court temps d'action, des paralysies motrices périphériques qui toutefois régressent bientôt. Avec les fortes doses, on observe, au bout de plusieurs heures, des troubles du système nerveux central avec phénomènes convulsifs qui, en règle générale, aboutissent à la mort.

Sur l'acide antipyrine-sulfonique-4 et ses dérivés; KAUFMANN H. et STEINHOFF F. (Arch. d. Pharm., 1940, 278, 437-442). — L'acide phényl-4-diméthyl-2,3-pyrazolone-5-sulfonique-4, F. 276°, a été obtenu en traitant au bain-marie un mélange d'anhydride acétique et de SO₄H₂ par une quantité d'antipyrine équivalente à ce dernier acide. L'acide phényl-4-méthyl-3-pyrazolone-5-sulfonique-4, F. 218°, a été préparé de façon analogue à partir de la phényl-4-méthyl-3-pyrazolone-5. On a préparé également les sels de Na, K, Ca, Mg, pyramidon, F. 187°, quinine, F. 182°, de l'acide antipyrine-sulfonique-4. Le chlorure d'acide, obtenu par action de PCl₅ sur le sel de Na, agissant sur les amines, a fourni les sulfamides correspondantes : méthylamide, F. 193°, diéthylamide, F. 153-154°, éthylènediamide, F. 275°, anilide F. 203°, *p*-phénétidide, F. 93°, α -pyridylamide, F. 243° (déc.), antipyrilamide, F. 242°, benzoylamide, F. 242° (déc.).

Combinaisons d'ordre supérieur dans la synthèse des médicaments. II. Sels complexes d'halogénures ou de sulfocyanates alcalinoterreux et de méthylxanthines; KAUFMANN H. (Arch. d. Pharm., 1940, 278, 443-448). — Par dissolution des constituants dans très peu d'eau, évaporation à sec dans le vide et épuisement par un solvant organique (acétone, alcool isopropylique, ester acétique) dans

lequel le sel inorganique est soluble mais non le complexe, on a préparé les produits suivants : **Théobromine** : (C₇H₇O₂N₄)₂Ca.Br.Ca.6H₂O; (C₇H₇O₂N₄)₂Ca.I₂.Ca.10H₂O; (C₇H₇O₂N₄)₂Ca.(CNS)₂Ca.5H₂O; (C₇H₇O₂N₄)₂Sr.Br₂Sr.5H₂O; (C₇H₇O₂N₄)₂Sr.I₂Sr.9H₂O; (C₇H₇O₂N₄)₂Sr.(CNS)₂Sr.6H₂O. — **Caféine** : (C₈H₁₂O₂N₄)₂.(CNS)₂Ca.2H₂O et (C₈H₁₂O₂N₄)₂.(CNS)₂Sr.H₂O. — **III. [Complexes de pyramidon et de sulfocyanates ou d'halogénures inorganiques; Id. (Ibid., 449-456).** — Les constituants ont été dissous dans très peu d'eau ou d'acétone et amenés à cristallisation par évaporation de la solution au bain-marie ou dans le vide. Corps obtenus : **Antipyrine** : 4C₁₁H₁₂N₂O.Br₂Sr, F. 110-120°; 6C₁₁H₁₂N₂O.I₂Sr; 6C₁₁H₁₂N₂O.(CNS)₂Sr. — **Pyramidon** : 2C₁₃H₁₇N₃O.Br₂Ca.4H₂O, F. 110-117°; 2C₁₃H₁₇N₃O.I₂Ca.4H₂O, F. 123-130°; 2C₁₃H₁₇N₃O.I₂Sr; C₁₃H₁₇N₃O.Ca.NH₄; 2C₁₃H₁₇N₃O.CNSNa.H₂O; 2C₁₃H₁₇N₃O.(CNS)₂Ca.3H₂O, F. 105-115°; 3C₁₃H₁₇N₃O.(CNS)₂Sr.2H₂O, F. 104-108°; 2C₁₃H₁₇N₃O.(CNS)₂Mg.

Relations entre la constitution et l'action des dérivés de l' amino-4-phénol; ROHMANN C. et FRIEDRICH K. (Arch. d. Pharm., 1940, 278, 456-464). — Plusieurs dérivés alcoylés et acylés de l' amino-4-diéthylaminoéthoxy-1-benzène, déjà décrits ou nouveaux, ont été préparés et obtenus à un très grand état de pureté :



R = 1°) C₂H₅, C₃H₇*n*, C₄H₉*n*, C₄H₉*i*, C₅H₁₁*i*, C₆H₅;

2°) CO.CH₃, CO.C₂H₅, CO.C₃H₇*n*, CO.C₃H₇*i*,

CO.CHOH.CH₃.

Quelques constantes physiques ont été déterminées : solubilité dans les alcalis, *p*_H, constante de dissociation, tension superficielle. L'étude pharmacodynamique a été également effectuée. On n'a pas observé d'effet adrénalinique comme on aurait pu l'espérer par suite de l'existence d'un azote en position β relié au noyau benzénique par un pont d'oxygène. Dans les 2 séries on a constaté que l'action anesthésique augmente parallèlement à la tension superficielle. L'introduction d'un groupement amidé est intéressante car l'activité du dérivé acylé est supérieure à celle du dérivé alcoylé correspondant.

L'acide triazine-arsinique dans le traitement de la maladie du sommeil; FRIEDHEIM E. A. H. (Ann. Inst. Pasteur, 1940, 65, 108-118). — Le sel disodique de la diamino-2,4 (arséno-anilino)-6-triazine, ou « *acide triazine arsinique* », stable dans les conditions des climats tropicaux, tant à l'état solide qu'en solution, possède une activité trypanocide qui a été contrôlée sur l'homme. Cette activité est comparable à celle de la tryparsamide, qui est plus toxique.

Influence de la morphine et de ses dérivés, notamment de la dihydrooxycodénone sur l'activité de l'acétylcholine; DASTUGUE G. et BRESSON A. (Bull. Sc. pharmacol., 1940, 47, 25-28). — Recherches sur l'action sensibilisante et sur l'action antagoniste.

Recherches sur le mécanisme de l'action sensibilisante de la dihydrooxycodénone vis-à-vis de l'acétylcholine; DASTUGUE G., BRESSON A. et GANDOUR M. (Bull. Sc. pharmacol., 1940, 47, 144-154). — Action sensibilisante négative vis-à-vis du muscle grand droit de Grenouille, du cœur isolé de *Helix pomatia*, de l'intestin isolé de Lapin et de la tension artérielle.

Action comparée de la dihydrooxycodénone et de l'ésénine sur la sensibilité du muscle de sangue à l'acétylcholine; DASTUGUE G. et GAN-

POUR M. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 75-79). — Différence tant au point de vue intensité de sensibilisation qu'intensité de fixation.

Un nouvel antiseptique chloré: la N.N-dichlorazodicarbonamidine; MAYOR Y. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 181-187). — Préparation, propriétés et mode d'emploi du composé découvert par Schmelkes et Marks (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1610).

Valeur des coefficients de partage entre les solutions aqueuses d'acide cyanhydrique et quelques anesthésiques et solvants organiques; DENIGÈS (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1940, **78**, 61-65). — Si l'on représente par 1 la capacité d'absorption de CHCl_3 pour CNH, celle de $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ sera 1,6 et celle de $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 10,4.

Anesthésie locale et propriétés physico-chimiques (deuxième note); RÉGNIER J., QUEVAUVILLER A. et FIEYRE A. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 15-19). — Dialyse du chlorhydrate du *p*-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol à travers la cellophane. Influence de la concentration de la solution et de la durée de l'expérience.

Anesthésie locale et propriétés physico-chimiques (troisième note); RÉGNIER J., QUEVAUVILLER A. et FIEYRE A. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 20-25). — Modifications du passage de la novocaïne à travers une membrane de cellophane sous l'influence de l'addition de ClNa , ClH , HONa , de la variation de la température et de celle de l'épaisseur de la membrane.

Influence de l'acide combiné à la base de la « novocaïne » sur le passage de cette base à travers une membrane de cellophane; RÉGNIER J., QUEVAUVILLER A. et FIEYRE A. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 69-72). — En allant du passage plus rapide au plus lent, on trouve l'ordre suivant: chlorhydrate, salicylate, phénylpropionate, phénylacétate, isobutyrate, benzoate, tartrate, gluconate, citrate.

Etude du pouvoir anesthésique d'échantillons de chlorhydrate de *p*-aminobenzoyldiéthylaminoéthanol, de provenances diverses; RÉGNIER J.,

QUEVAUVILLER A. et HENON R. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 135-140). — Des essais effectués par les auteurs, en particulier sur les nerfs, il résulte que les différences d'activité signalées en clinique, si elles existent vraiment, tiennent à une toute autre cause, qu'à une différence de constitution ou de pureté des échantillons.

Influence de la constitution chimique des bases anesthésiques locales sur leur passage à travers une membrane de cellophane; RÉGNIER J., QUEVAUVILLER A. et FIEYRE A. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 72-73). — Les doubles chaînes cycliques de la cocaïne et de la percaine semblent plutôt favoriser qu'entraver le passage. La constitution de l'acide étherifiant la fonction alcool des aminoalcools, bases de la novocaïne et de la cocaïne, semble jouer un rôle important. Il semble que l'on puisse attribuer au NH_2 libre de l'acide *p*-aminobenzoïque entrant dans la constitution de la novocaïne la lenteur particulière du passage de cet anesthésique local.

Sur la toxicité relative de la yohimbine, de la corynanthine et de la corynanthéine; HAMET R. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 33-43). — Travail ayant pour but de rechercher si les rapports entre les doses léthales des chlorhydrates de yohimbine, de corynanthine et de corynanthéine sont à peu près les mêmes chez le Cobaye que chez la Souris, et si, proportionnellement à celle du chlorhydrate de yohimbine, la toxicité de son isomère est aussi fortement abaissée chez la Grenouille que chez le Poisson.

Le ver de terre, détecteur sensible de l'acétylcholine; GAVRILESCO N. et SONESCO N. (*Bull. Acad. Roumaine*, 1940, **22**, 249-250). — La réaction du ver de terre, comme test de l'acétylcholine, a été trouvée aussi sensible que celle du muscle longitudinal de la sangsue. La présence de l'éserine est indispensable dans les 2 cas. La sensibilité de la réaction du ver de terre commence à partir d'une concentration de 10^{-7} en acétylcholine. Trois essais, effectués sur le même ver, pour des concentrations de 10^{-7} , 10^{-6} , 10^{-3} , ont montré une réaction très vive pour cette dernière concentration. La conclusion de ces essais conduit à l'emploi du lombrique comme test très sensible de l'acétylcholine.

CHIMIE ALIMENTAIRE — CHIMIE AGRONOMIQUE — CHIMIE PHARMACEUTIQUE

Etudes sur la microbiologie du sol. (X). Sur la synthèse enzymatique de l'ammoniac dans le sol et les eaux; WINOGRADSKY S. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, **66**, 97-128). — Des expériences quantitatives confirment le précédent travail de l'auteur (*Ann. Inst. Pasteur*, 1932, **48**, 269) sur la synthèse de NH_3 par *Azotobacter*. Le dégagement de NH_3 apparaît dans les premiers jours de la pullulation. Il est particulièrement net avec l'éthanol comme aliment; il se poursuit après la mort des cellules, sans que la quantité de N soit sensiblement diminuée. Cette synthèse ammoniacale s'explique par une fixation de H_2 activé, provenant soit de l'aliment, soit plus tard de la substance cellulaire elle-même, sur N moléculaire, grâce à un système enzymatique produit par *Azotobacter*. L'auteur propose d'appeler « azohydrase » ce système.

Le liseron des haies (Convolvulus sepium) succédané indigène de la racine de jalap; JARETZKY R. et KISSE E. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 241-252). — La racine et la partie aérienne du liseron des haies contiennent, respectivement, 6-7 0/0 et 3-3,5 0/0 d'une résine laxative dont l'activité est moitié moindre que celle de la résine de jalap. La drogue renferme en outre 0,5 g. 0/0 environ d'un tannin, sans influence sur

l'action de la résine. L'infusion et la décoction n'ont aucun effet laxatif parce qu'elles ne renferment pas de résine en quantité appréciable. La teinture alcoolique au 1/10^e n'agit qu'à des doses trop fortes (160 à 320 g.); il en est de même de la poudre (8 à 15 g. pour la racine et 15 à 30 g. pour la partie aérienne). Il est préférable d'utiliser la résine, facile à extraire et qui agit déjà à des doses de 0,5 à 1 g.

Constitution à l'état dissous des dérivés puriques utilisés comme médicaments; PAUL W. et RÜHL O. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 299-309). — Etude des propriétés physico-chimiques (dialyse, conductivité, analyse spectrale) des solutions aqueuses de caféine, théobromine, théobromine sodique et théophylline avec le salicylate de soude. Les résultats montrent qu'il n'y a pas, en solution, formation de complexe entre la base purique et le salicylate de soude: les 2 substances se comportent comme si elles étaient libres.

Sur l'action diurétique de la racine d'Ononis; VOLLMER H. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 283-284). — Polémique en réponse à un article de Jaretsky (*Ibid.*, 1940, **278**, 44-47).

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

La glace sèche, préventif de l'oxydation atmosphérique; FERGUSON G. E. et SCHEFLAN L. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 276). — Le CO_2 solide peut servir à empêcher l'oxydation de l'ion Sn^{++} dans l'analyse des soudures Sn-Pb. Après avoir dissous de la manière usuelle l'échantillon dans ClH , et Sn^{++++} étant entièrement réduit en Sn^{++} , placer immédiatement un petit morceau de CO_2 solide dans la solution et refroidir le récipient dans un mélange de glace et d'eau. Ajouter plusieurs petits morceaux de glace sèche et maintenir un vigoureux dégagement de CO_2 gazeux dans l'erlenmeyer jusqu'à ce que la solution soit à la température ambiante et prête pour le titrage. Juste avant ce titrage, laver les parois de l'erlenmeyer avec de l'eau distillée contenant un petit morceau de glace sèche, ajouter 5 cm^3 de solution d'empois d'amidon et titrer la solution avec une solution d' I_2 0,10 n . La glace sèche peut également servir dans d'autres opérations où la solution doit être préservée de l'oxydation atmosphérique.

La méthode chromatographique en chimie minérale; ERLÉNMEYER H. et DAHN H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 1369-1371). — L'adsorbant employé est l'oxy-8-quinoléine ou un mélange en partie égales de kieselgühr avec de l'oxy-8-quinoléine. Les ions étudiés en solution aqueuse qui se séparent nettement d'après leur adsorption différente sont: VO_3^- , WO_4^{--} , Cu^{++} , Bi^{+++} , Ni^{++} , Co^{++} , Zn^{++} , Fe^{+++} , UO_2^{++} ; cet ordre correspond à celui de la solubilité des oxyquinoléates dans l'eau. La précision dépend aussi de la couleur que l'ion adsorbé communique à l'adsorbant. (Allemand.)

Absorptiomètre thermoélectrique pour des substances analytiques; WILLARD H. H. et AYRES G. H. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 287-291). — Absorptiomètre thermoélectrique utilisant un circuit équilibré. Cet appareil robuste et de faible encombrement, par conséquent portatif, donne par lecture directe une précision de 0,10/0 dans l'absorption de la lumière. Les piles thermoélectriques sont sensibles et rapidement en équilibre, et la facilité de lavage et de séchage des tubes aident à réduire le temps de mesure. Il suffit de 10 cm^3 pour une détermination.

Analyse spectrochimique quantitative des solutions diluées, Un circuit sûr d'arc à courant alternatif de haut voltage; RUEHLE A. E. et JAYCOX E. K. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 260-261). — Description d'une installation d'analyse spectrographique utilisant l'arc à courant alternatif sous haut voltage pour l'analyse quantitative des solutions diluées. Cette méthode, dans la plupart des cas plus sensible que la méthode à l'arc à courant continu, possède surtout l'avantage d'être plus reproductible que cette dernière. Elle combine une partie de la précision de la méthode à l'étincelle condensée avec la sensibilité de la méthode à l'arc à courant continu, et est ainsi toute indiquée pour l'analyse quantitative des solutions diluées.

Méthode d'analyse spectrographique des solutions utilisant une électrode à gouttes; KEIRNS R. J. et ENGLIS D. T. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 275-276). — Modification de la méthode d'analyse spectrographique de Necke utilisant le spectre d'étincelles

à haut potentiel entre une électrode ordinaire et une électrode supérieure creuse permettant l'addition lente et régulière de la solution à analyser provenant d'une burette reliée à cette électrode.

Nouvelle réaction très sensible de l'eau oxygénée; DENIGÈS G. (*C. R.*, 1940, **211**, 196-199). — Le réactif est préparé par mélange de NO_3Ag , ammoniacque et ferrocyanure de K. Son action est basée sur la transformation régulière en milieu ammoniacal du ferricyanure d'Ag soluble en ferrocyanure d'Ag insoluble; réaction qui se traduit par l'apparition dans le liquide jaune d'un louche aux faibles concentrations et d'un précipité blanc aux concentrations plus fortes. Le dosage de O_2H_2 peut s'effectuer dans ces conditions par néphélométrie ou par cyanimétrie.

Détermination des sulfates par la méthode de la tétrahydroxyquinone. Effets du sulfite de sodium et procédé pour son élimination; KAHLER H. L. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 266-267). — Les sulfites, fréquemment utilisés pour empêcher l'aération dans les traitements à l'eau bouillante, interviennent dans la méthode de détermination des sulfates à la tétrahydroxyquinone, et il existe une relation approchée entre les sulfites présents et les sulfites titrés sous forme de sulfates. On peut éliminer simplement et rapidement l'ion sulfite par ébullition de 2 minutes de l'échantillon avec ClH 0,5 n avant la détermination. ClH libère SO_2 qui est éliminé pendant l'ébullition. D'autres suggestions se rapportant à la méthode à la tétrahydroxyquinone sont présentées: plus grande netteté du point de virage, neutralisation de la prise d'essai, élimination des effets des phosphates.

Sur une cause capitale d'erreur possible dans la recherche des azotites, en hydrologie; DENIGÈS G. (*C. R.*, 1940, **211**, 756-758). — L'évaporation des eaux naturelles faite en capsule ouverte sur une flamme de combustion vive, la flamme du gaz par exemple, entraîne une absorption par ces eaux de l'ion azoteux produit de manière constante par ces combustions. Il en résulte pour le dosage de cet ion dans les eaux une cause importante d'erreur qu'on éliminera en opérant la concentration par distillation, de préférence sous pression réduite.

Sur une stilliréaction de l'ammoniac; DUVAL C. (*C. R.*, 1940, **211**, 588-590). — L'auteur expose une technique améliorée des réactions de Zenghelis et Makris pour la recherche de l'ammoniac à la goutte. Le procédé permet de déceler moins de 0,003 de NH_3 avec une sensibilité relative de $3 \cdot 10^{-7}$ environ.

Méthodes de détection des gaz toxiques dans l'industrie. — Phosgène. *Department of Scientific and Industrial Research*; (*Analyst*, 1940, **65**, 290). — OCl_2C est un gaz très dangereux à la concentration de 1 pour 30.000. encore mortel en 30 minutes à la concentration de 1 pour 200.000. On utilise pour déceler sa présence dans l'air la coloration jaune ou orangée qu'il produit sur un papier contenant de la diphenylamine et de la p -diméthylaminobenzaldéhyde. On rend cette détection quantitative en faisant passer des volumes connus de l'atmosphère à travers une surface définie du papier au moyen d'une pompe

à main de capacité connue, et en notant le nombre de coups de pompe donnés pour produire une certaine intensité de coloration. On fait d'abord passer l'air dans un tube de garde contenant de la ponce imprégnée de $S_2O_3Na_2$ pour éliminer Cl_2 et ClH qui donnent la même réaction que OCl_2C .

Les résultats de quelques expériences supplémentaires sur le dosage du silicium par la méthode rapide; KAIZO ISHIL (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 143-146). — On dissout l'échantillon de fer ou d'acier dans ClH , on centrifuge la solution et on pèse le précipité de silice. Cette méthode ne s'appliquait pas jusqu'ici quand la teneur en Si était inférieure à 0,1 0/0, le poids de précipité étant alors plus faible que celui correspondant à la teneur en Si. Une variante de cette méthode consiste à évaporer presque à sec la solution obtenue avec 5 cm^3 de ClH concentré, reprendre le résidu par 2 cm^3 d'acide ClH 6 *n* et 18 cm^3 d'eau, et à centrifuger la solution. Ce dernier procédé s'applique même quand la teneur de l'échantillon en Si est de 0,04 0/0. Les prises d'essai ont été faites sur des échantillons contenant de 0,02 0/0 à 0,15 0/0 de Si.

Méthode au silicomolybdate pour la détermination de la silice; KNUDSON H. W., JUDAY C. et MELOCHE V. W. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 270-273). — Description d'une modification de la méthode de Dienert et Wandenbulcke (*C. R.*, 1923, **176**, 1478) de détermination de SiO_2 dans les eaux naturelles. Ajouter à 100 cm^3 de l'eau à étudier, 2 cm^3 d'une solution de $MoO_4(NH_4)_2$ à 10 0/0. Mélanger et acidifier immédiatement à pH : 1,6 à 2,0, par exemple par 1 cm^3 de SO_4H_2 4 *n*. Après 10 minutes de repos comparer avec les étalons colorés ou faire la lecture au photomètre étalonné préalablement. L'utilisation d'un pH bien limité et l'emploi d'un colorimètre photoélectrique pour la comparaison des couleurs rendent le procédé encore plus précis.

Détermination de traces de potassium. Evaluation iodométrique du précipité de cobaltinitrite à l'aide de sulfate cérique; KAYE I. A. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 310-311). — On précipite K par le cobaltinitrite de sodium qui donne $Co(NO_2)_6NaK_2$ que l'on redissout après centrifugation dans une faible quantité de $(SO_4)_2Ce$. On ajoute un excès de IK , et I_2 libéré par l'excès de $(SO_4)_2Ce$ est titré par $S_2O_3Na_2$ en présence d'empois d'amidon comme indicateur. L'opération peut se faire sur 0,5 cm^3 de la solution contenant K. Cette méthode ajoute aux avantages des autres méthodes utilisant $(SO_4)_2Ce$ la sensibilité des titrages iodométriques, pour lesquels on peut utiliser des solutions très diluées de $S_2O_3Na_2$.

Sur le dosage du magnésium dans les dolomies; FOUQUET R. et CAPDECOMME L. (*C. R.*, 1940, **211**, 652-654). — Le procédé consiste, en traitant de la dolomie par SO_4H_2 en excès puis par CO_3Ca et diluant à l'eau froide, à préparer des solutions dont la teneur en SO_4Mg est proportionnelle à la teneur en OMg de la roche étudiée, puis à comparer les résistivités de ces solutions. La méthode permet un classement rapide des échantillons selon leur richesse en magnésie et présente un intérêt pratique pour le choix sur place des parties utilisables, non reconnaissables à leur aspect, des carrières de dolomie.

Oxydimétrie des cérates. Oxydation électrolytique du cérium sans emploi d'un élément à diaphragme; SMITH G. F., FRANK G. et KOTT A. E. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 268-269). — Méthode de laboratoire pour la préparation des différents cérates complexes. On donne d'abord un procédé satis-

faisant de préparation de l'acide hexaperchlorocérique $(ClO_4)_6CeH_2$ et un procédé de régénération des solutions de sels céreux. Le rendement en courant est presque théorique dans les conditions les plus favorables. Les variables logarithmiques telles que :

$$\frac{[(SO_4)_3Ce]^{-7}}{[SO_4^{-2}][Ce^{+++}]}$$

de Smith et Getz (*Ibid.*, 1938, **10**, 191) pour le calcul des potentiels d'électrode s'appliquent à ce système, au moins qualitativement. On donne les conditions dans lesquelles le sulfate, le nitrate et le perchlorate cériques peuvent être oxydés électrolytiquement sans emploi d'un élément à diaphragme pour former les acides complexes $(SO_4)_3CeH_2$, $(NO_3)_6CeH_2$ et $(ClO_4)_6CeH_2$. Les anodes peuvent être en Pt, en O_2Pb ou en graphite, et les cathodes en Pt ou en Pb. Les effets des variations de la densité de courant à l'anode et à la cathode et du potentiel sur le rendement en courant et sur l'achèvement de l'oxydation sont étudiés.

Dosages colorimétriques. Emploi dans la métallurgie de l'aluminium I; URECH P. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 322-330). — L'auteur a étudié le dosage colorimétrique de Fe^{+++} au moyen d'un colorimètre Pulfrich par le sulfochrome et par l'acide sulfosalicylique. Dans ce dernier cas, on opère en solution ammoniacale; la coloration jaune obtenue est très stable. Application au dosage de traces de Fe^{+++} dans $O_3Al_2F_3Al$ et dans la cryolithe. — **II.**; *Id.* (*Ibid.*, p. 331-334). — Comparaison des méthodes suivantes de dosage de traces de Cu^{++} en présence de grandes quantités de Al^{+++} : colorations données par la benzoïne oxime et par le diéthylthiocarbamate de sodium. Cette dernière coloration est stable au moins 1 heure et est spécialement utilisable si l'on a pris soin de précipiter auparavant Cu^{++} de la solution et si l'on opère sur la portion déjà enrichie en Cu^{++} . — **III.** *Id.* (*Ibid.*, 1940, **22**, 1032-1036). — Emploi d'un photomètre Zeiss-Pulfrich. Etude du dosage colorimétrique de 0,05 à 0,2 0/0 de Si dans Al par la méthode de Regelsberger; établissement de la courbe d'étalonnage avec une solution de SiO_3Na_2 . Dans le cas d'aluminium très pur (raffiné), l'auteur recommande d'employer la méthode de Gadeau (formation de silicomolybdate). Pour doser SiO_2 dans l'alumine et la cryolithe, l'auteur recommande d'employer la coloration avec l'acide picrique. (Allemand.)

Dosage de très petites quantités de fer dans l'aluminium au moyen de la colorimétrie photoélectrique; KOPLER M. et VON HALBAN H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 1395-1403). — Les auteurs emploient la méthode au sulfochrome de v. Halban et Zimpelmann (*Z. Elektrochemie*, 1938, **34**, 387) consistant à transformer Fe^{+++} en $[Fe(SCN)_6]Fe$ dont la couleur rouge convient à un dosage colorimétrique. Quand la teneur en Fe^{+++} dans Al dépasse 0,05 0/0, un photocolorimètre simple à une seule cellule photoélectrique permet le dosage; on a étudié l'influence d'une plus ou moins grande concentration en ClH et en Cl_3Al (ClH servant à dissoudre Al) sur la sensibilité de la méthode et on constate que leur variation n'intervient pas d'une façon gênante pour le dosage. Quand la teneur en Fe^{+++} est comprise entre 0,01 et 0,0001 0/0, il est nécessaire d'employer un photocolorimètre à 2 cellules à couche d'arrêt et de purifier très soigneusement ClH employé par distillation. (Allemand.)

Etude du pouvoir adsorbant de l'oxyde ferrique colloïdal par adsorption de teintures; DOTTERWEICH F. H. et HUFF W. J. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 277-279). — Après une étude de l'effet de la variation du pH , de l'excès de $(CO_2H)_2$, de la quantité de teinture restant en solution et de la chaux, on décrit la méthode de mesure du pouvoir adsorbant de O_3Fe_2 par le vert malachite. Dans 50 cm^3 d'une

solution tampon contenant 1 partie de $(\text{CO}_2\text{H})_2$, n pour 4 parties de $(\text{CO}_2\text{K})_2$, n , on place 1 g de l'oxyde à étudier et on agite vigoureusement pendant 1 heure pour précipiter tout le Ca présent. On ajoute alors 125 cm³ d'une solution à 6 pour mille d'oxalate de vert malachite et on agite encore 1 heure. On laisse reposer une nuit et l'on compare colorimétriquement le liquide surnageant avec un étalon de couleur contenant une quantité connue de vert malachite. Les meilleures comparaisons sont réalisées par dilution de 1 cm³ de la solution standard à 200 cm³. On place cette solution dans un des tubes de Nessler et dans l'autre on dilue 1 cm³ de la solution obtenue par l'opération précédente jusqu'à égalité de coloration.

Amélioration de la méthode colorimétrique à la formaldoxime pour la détermination du manganèse; SIDERIS C. P. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 307). — La méthode de détermination de Mn par la formaldoxime est inapplicable dans les matières biologiques à haute teneur en phosphates. On élimine ces ions PO_4^{--} gênants par précipitation avec Pb^{++} en solution acétique. Après cette élimination la méthode est applicable avec succès en présence de PO_4^{--} et de Fe^{+++} . Dans un échantillon de 10 cm³ contenant 0,005 à 0,01 mg de Mn en présence de 0,01 à

0,10 mg de phosphates l'erreur moyenne est de 2 0/0.

La séparation du molybdène de l'étain et du soufre; LAMBIE D. A. et SCHLLGER W. R. (*Analyst.* 1940, 65, 281-286). — Critique de certaines méthodes de séparation de Mo du Sn et du S, et présentation d'un nouveau procédé pour ces deux cas de séparation: Mo est séparé de Sn par précipitation en milieu ammoniacal de SnO_3H_2 sur $(\text{OH})_3\text{Fe}$, Mo passant en solution sous forme de molybdate; Mo est séparé de S par précipitation, avant précipitation des sulfates par Cl_2Ba , par $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Pb}$ en présence de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$; et les sels d'ammonium sont éliminés du filtrat par évaporation avec de l'eau régale. On décrit d'autre part un procédé de détermination gravimétrique de Sn sous forme de S_2Sn qui, calciné, est pesé en O_2Sn .

Sur une stilliréaction du cuivre; DUVAL C. C. R., 1940, 211, 280-282). — En combinant la microanalyse et l'analyse chromatographique, l'auteur a mis au point une stilliréaction basée sur la formation d'un complexe interne de Cu et d'hématoxyline absolument spécifique du cuivre bivalent. La sensibilité absolue est inférieure à 0,03 et la sensibilité relative à $6 \cdot 10^{-5}$; cette sensibilité est indépendante de l'anion. La présence d'autres ions métalliques ne trouble pas la réaction.

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE

Semimicrodosage du carbone par détermination de volumes gazeux; BERL E. et KOERBER W. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 245-246). — Les acides organiques cycliques dont on veut doser le carbone sont dissous dans HONa (ne contenant pas de CO_2), puis précipités par un excès d'acides chronique et phosphorique. On oxyde ensuite catalytiquement (en présence de Hg) les acides organiques et détermine le volume de gaz dégagé ($\text{CO}_2 + \text{air}$). On absorbe CO_2 par HOK titrée et on lit le volume de gaz absorbé.

Le dosage microchimique de l'oxygène; UNTERZAUCHER J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 391-401). — La méthode de Schützte (*Z. anal. Chem.*, 1939, 118, 245), qui repose sur le dosage iodométrique de CO, a été adaptée à l'analyse microchimique.

Sur le comportement des dérivés isonitrosés et isonitrés dans la détermination de l'azote aminé par la méthode de Slyke; SCHEVCK M. et RESCHKE J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 73, 200-205). — Il est montré que divers dérivés hydroxamiques dégagent des quantités importantes d'azote quand on les soumet à la réaction de Slyke pour le dosage de N aminé.

La détermination du chlore, du brome et de l'iode dans les composés organiques par hydrogénation; SLOOFF A. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 259-283). — En se basant sur les données de la littérature, l'auteur a déterminé la position des équilibres des acides halogénés gazeux et calculé les vitesses avec lesquelles ces équilibres s'établissent à des températures différentes et avec des excès variables d'hydrogène dans le mélange gazeux. Ces calculs ont été effectués dans le but de découvrir les conditions dans lesquelles il est possible de déterminer quantitativement les halogènes dans les composés organiques par hydrogénation. L'auteur décrit une méthode de dosage des halogènes dans les composés organiques dans laquelle H_2 seul est utilisé pour l'hydrogénation et qui doit être, par conséquent, considérée comme une modification de la méthode de Ter Meulen et Heslinga qui emploient, pour l'hydrogénation, un mélange de H_2 et de NH_3 . La substance organique est gazéifiée len-

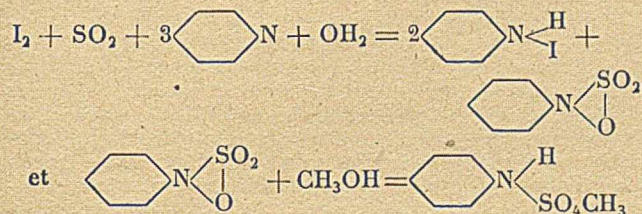
tement dans une atmosphère de H_2 et le mélange gazeux passe dans une zone chauffée à 800° environ. La pression totale du mélange gazeux est égale à la pression extérieure, c'est-à-dire à 1 atmosphère. Dans le cas de Cl_2 et de Br_2 , la transformation en acide halogéné est quantitative. Dans le cas de I_2 , le gaz qui sort de la zone chauffée contient encore 2 0/0 de I_2 à l'état libre, mais pendant le refroidissement l'iode non combiné s'unit à H_2 et il ne reste plus qu'une quantité infime d'iode libre. Les acides halogénés sont fixés par CO_3Na_2 . Les analyses peuvent être faites sur des quantités de substance comprises entre 20 et 30 mg. L'auteur donne les résultats d'un certain nombre d'analyses qui montrent que l'erreur ne dépasse pas 1 0/0.

Méthode rapide de dosage des halogènes dans les hydrocarbures gazeux substitués par du chlore et du fluor; TREADWELL W. D. et ZÜRCHER M. (*Helv. Chim. Acta.*, 1939, 22, 1371-1380). — La combustion d'hydrocarbures contenant du chlore ou du fluor dans une flamme d' H_2 , c'est-à-dire en présence d'une quantité de H_2 au moins centuple de celle qui est nécessaire, aboutit à la formation quantitative d'acide chlorhydrique ou fluorhydrique que l'on titre par les méthodes habituelles. On calcule d'après l'équilibre de Deacon la très faible quantité de Cl_2 restée sous forme libre dans la flamme de H_2 .

Microdosage conductimétrique des acides organiques; FURTER M. et GUBSER H. (*Helv. Chim. Acta.*, 1938, 21, 1725-1734). — On n'a pas observé de différences fondamentales entre les acides aliphatiques et les acides aromatiques. Mais on doit distinguer entre les acides monocarboxylés, dicarboxylés et polycarboxylés. Pour les acides monocarboxylés en solution alcoolique concentrée, on obtient une courbe de titrage conductimétrique continue. Lorsqu'on ajoute de l'eau à l'alcool on voit apparaître une brisure correspondant au point d'équivalence; le solvant optimum doit contenir au moins 25 0/0 d'eau. Pour les acides dicarboxylés, on constate dans l'alcool absolu des points d'équivalence très nets correspondant à la neutralisation des 2 fonctions acides; au contraire par suite de la dilution de l'alcool, la courbe s'aplatit; on doit donc titrer ces acides dans l'alcool absolu. Pour les acides polycarboxylés, le

comportement varie de l'un à l'autre, mais en général, les meilleurs résultats sont obtenus dans l'alcool à 85-90 0/0. L'avantage de la méthode, une fois les conditions optima déterminées, est de permettre de travailler seulement sur 3 à 30 mg de substance. Les monoacides étudiés sont les acides monochloracétique, benzoïque, anisique, β -styrilacrylique, *p*-méthoxycinnamique, dioxy-2,3-méthylèncinnamique, α -naphthoïque, méthyl-naphtalène-1,3-carbonique-6, anthraquinonecarbonique-2, oléïque; les diacides étudiés sont les acides naphthalinedicarbonique-1,4, phtalique, glutarique, succinique; les polyacides étudiés sont les acides benzol-1,2,3-tricarbonique, benzol-1,2,4,5-tétracarbonique, benzol-pentacarbonique.

Procédés analytiques utilisant le réactif de Karl Fischer. I. Nature du réactif; SMITH D. M., BRYANT W. M. D. et MITCHELL J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2407-2412). — La partie active du réactif de Karl Fischer est, non pas un complexe de pyridine et d'iodeure de sulfuryle, mais un mélange de 2 composés binaires: $C_5H_5N \cdot I_2$ et $C_5H_5N \cdot SO_2$. La réaction du réactif et de l'eau se fait en deux phases distinctes:



On a pu isoler le composé intermédiaire spécialement dans le cas où l'on ne mettait pas de méthanol comme solvant; on voit que seulement dans la première phase il y a absorption d'eau. Les réactions secondaires gênantes aboutissent à la formation d'ion méthyl-pyridinium. On peut remplacer la pyridine par une autre amine, mais la stabilité du réactif est modifiée. On a étudié divers solvants pour remplacer le méthanol. — **II. Dosage de l'hydroxyle alcoolique;** (*Ibid.*, 1940, **62**, 1-3). — Le procédé utilisé est basé sur la réaction d'estérification:



d'après laquelle une molécule d'eau correspond à un OH estérifié. On réalise cette estérification en présence de grands excès de CH_3CO_2H et de F_3B comme catalyseur. Pour le dosage de H_2O , les auteurs proposent d'employer le réactif de Karl Fischer (consistant en une solution de I_2 , SO_2 et C_5H_5N dans CH_3OH). Cette méthode est applicable aux alcools aliphatiques et alicycliques. Les phénols ne réagissent pas complètement et certains alcools terpéniques non saturés donnent des résultats plus forts que le chiffre théorique. Les vitesses d'estérification relatives des alcools aliphatiques et des phénols (qui réagissent incomplètement) permettent de différencier ces 2 classes de composés. On donne les résultats obtenus avec 25 alcools différents. — **III. Dosage des acides organiques;** (*Ibid.*, 1940, **62**, 4-6). La réaction à laquelle on fait appel est la suivante: $RCO_2H + CH_3OH \rightarrow RCO_2CH_3 + H_2O$. On emploie un excès de CH_3OH avec BF_3 comme catalyseur. On titre H_2O par le réactif de Karl Fischer. On donne les résultats obtenus avec 18 acides, principalement avec des acides gras. On étudie les effets de la variation de concentration du catalyseur. On observe de grandes différences dans les vitesses d'estérification des acides aliphatiques et des acides aromatiques, différences que l'on utilise pour les différencier les uns des autres. — **IV. Dosage des anhydrides d'acides;** (*Ibid.*, 1940, **62**, 608-609). La méthode préconisée par les auteurs

consiste à hydrolyser complètement l'anhydride d'acide en présence d'un excès d'eau et doser l'eau résiduelle au moyen du réactif de Karl Fischer. Cette méthode donne des résultats précis surtout avec les anhydrides aliphatiques; elle a été essayée sur les anhydrides acétique, propionique, butyrique *n*, crotonique, valérique *n*, caproïque, heptylique, glutarique, benzoïque, furoïque.

Recherche qualitative rapide des groupements hydroxyle alcoolique. Emploi comme réactifs des anions nitrocatéate et perchloratocéate; DUKE F. R. et SMITH G. F. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 201-203). — Les solutions jaunes d'hexanitrate et d'hexaperchloratocéates de K ou NH_4 donnent avec les alcools une coloration rouge en présence des acides correspondants. On a observé cette réaction avec les alcools, les acides hydroxylés, les hydroxyester, les alcools halogénés, les glycols, les hydroxyaldéhydes, contenant les uns et les autres moins de 10 atomes de carbone. Les amines aromatiques, les chlorhydrates d'amine et les composés contenant un groupement chromophore interfèrent en donnant des colorations ou des précipités avec le réactif; les phénols donnent également des colorations gênantes. Les composés qui s'oxydent rapidement peuvent décolorer l'essai avant qu'on ait reconnu la présence de l'alcool.

Dosages de peroxydes organiques; LIEBHAFSKY H. A. et SHARKEY W. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 190-192). — Description d'une méthode iodométrique pour le dosage des peroxydes organiques. Les auteurs ont fait certaines remarques sur la formation et la décomposition des peroxydes dans l'éther de butyle *n*. Lorsque l'on ajoute une solution de I_3^- à un excès de $S_2O_3Na_2$ dans CH_3CO_2H cristallisable, la couleur s'affaiblit à une vitesse mesurable; l'addition d'eau rend cet affaiblissement pratiquement instantané. Des mesures brutes montrent déjà que le peroxyde de benzoyle et les peroxydes dans l'éther de butyle *n* sont à peu près de même réactivité vis-à-vis de I^- dans CH_3CO_2H cristallisable et pas beaucoup actifs que H_2O_2 dans le même milieu. L'addition d'eau retarde les 3 réactions à peu près également.

Dosage de la roténone dans la racine de Derris; MEIJER T. M. et KOOLHAAS D. R. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 205-209). — Comparaison des dosages de la racine de Derris par la méthode d'extraction à l'éther et par la méthode de Jones et Graham. La teneur en roténone pure d'après la première méthode est égale à la teneur en roténone brute dans la deuxième, mais on peut augmenter les nombres que donne la méthode de Jones et Graham en pulvérisant plus finement la matière première avant l'extraction par $CHCl_3$. Lorsqu'on chauffe la poudre de Derris à 60 et 80°, on abaisse considérablement la teneur en roténone.

Teneur en riboflavine des levures déterminée photométriquement et biologiquement; SCHUMACHER A. E. et HEUSER G. F. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 203-204). — Dosage de la riboflavine à l'aide d'un colorimètre à cellules photoélectriques. En même temps, on a fait des essais biologiques en soumettant des poulets et des rats à un régime sans riboflavine et en leur faisant ingérer des quantités variables de levure; les résultats obtenus par cette méthode coïncident avec les mesures au photomètre. Mais on observe de grandes variations de teneur entre les différents échantillons de levure.

Sur quelques titrages volumétriques avec le bromate de potassium; TRAVAGLI G. (*Ann. Chim. App.*, 1940, **30**, 122-126). — Le titrage d'une solution de

chlorure cuivreux par BrO_3K en présence de méthylorange donne de bons résultats en opérant en présence de ClH à 18 0/0 un excès et en faisant arriver un courant de CO_2 dans la solution. Ce procédé peut être appliqué au dosage des sels cuivriques en réduisant ceux-ci à l'état de sels cuivreux par le glucose et NH_3 . Il peut également servir pour le dosage des sucres réducteurs. On opère de la façon suivante: dans un bécher muni d'un tube d'arrivée pour CO_2 , on verse 50 cm^3 de liqueur de Fehling, 50 cm^3 OH_2 et quelques petits morceaux de porcelaine. On chauffe la solution jusqu'à l'ébullition, on ajoute la solution du sucre réducteur et on fait bouillir exactement 2 minutes. Dès la fin du chauffage, on fait arriver un courant rapide de CO_2 dans le bécher et après l'avoir refroidi sous l'eau, on y introduit 50 cm^3 de ClH à 18 0/0 environ et quelques gouttes de méthylorange. La solution rouge violacé ainsi obtenue est titrée avec BrO_3K $n/10$ jusqu'à obtention d'une teinte bleue. Le bromate doit être ajouté très lentement vers la fin du titrage. En multipliant le nombre de cm^3 de BrO_3K $n/10$ employés par 0,00636, on obtient le poids de Cu d'où on peut remonter à la quantité de sucre réducteur à l'aide des tables classiques.

Comparaison entre les valeurs données par les méthodes de Hübl et de Scotti pour la détermination de l'indice d'iode des substances grasses; BUOGO G. et MEDURI P. (*Ann. Chim. App.*, 1940, 30, 119-122). — Comparaison des méthodes de Hübl et de Scotti pour la détermination de l'indice d'iode des huiles végétales non siccatives, semi-siccatives et siccatives ainsi que de quelques graisses solides. La méthode de Scotti donne des valeurs qui sont en général très légèrement supérieures à celles de Hübl, mais pratiquement on peut considérer les résultats comme identiques. La méthode de Scotti est préférable à celle de Hübl car les réactifs employés: solution d'iode à 25 0/0 dans C_6H_6 et solution à 10 0/0 d'acétate de Hg dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ sont faciles à préparer, ils peuvent être utilisés immédiatement et ne s'altèrent pas avec le temps. En outre la fixation de l'iode sur les substances grasses se fait très rapidement.

Dosage colorimétrique des mononitroparaffines primaires; SCOTT E. W. et TRÉON J. F. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1940, 12, 189-190). — La méthode consiste à ajouter successivement à la solution alcaline de nitroéthane un excès de ClH , puis immédiatement Cl_3Fe ; quand le pH final est compris entre 1,25 et 1,30, on obtient une coloration brun rouge qui devient rapi-

dement rouge foncé et qui est propre au dosage colorimétrique. Etude spectrale de cette coloration dans le visible pour le nitroéthane, le nitro-1-propane, le nitro-1-butane: elle suit la loi de Lambert-Beer. Le nitrométhane ne donne pas cette réaction.

Identification de paraffines. Analyse de mélanges de paraffines au moyen des spectres Raman; GROSSE A. V., ROSENBAUM E. J. et JACOBSON H. F. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 191-194). — Les spectres des différents pentanes, hexanes, heptanes et octanes isomères sont respectivement très différents les uns des autres et, en général, dans un mélange, l'intensité de certaines raies Raman bien choisies est proportionnelle à la quantité de la substance présente dans le mélange. L'échantillon de paraffines à examiner doit être exempt de naphtènes et de carbures saturés en chaîne fermée. La méthode proposée est particulièrement applicable au cas des mélanges obtenus par alcoylation catalytique de l'isobutane avec l'éthylène, le propylène et les butylènes.

L'application du viscosimètre de Hoeppler à la détermination de la viscosité des huiles; BUOGO G. et GASPARRO G. (*Ann. Chim. App.*, 1940, 30, 79-86). — Description sommaire de l'appareil de Hoeppler avec lequel on peut déterminer la viscosité absolue des huiles végétales et minérales. Les valeurs obtenues sont exprimées en degrés Engler. L'indice viscosimétrique permet de différencier le groupe des huiles siccatives de celui des huiles non siccatives. La dépuratation technologique de l'huile d'olive augmente légèrement l'indice viscosimétrique.

Détermination du fer dans les huiles lubrifiantes; VENTURELLO G. et AGLIARDI N. (*Ann. Chim. App.*, 1940, 30, 170). — La détermination du fer dans les huiles lubrifiantes est très importante car elle permet d'obtenir une valeur de l'usure des parties lubrifiées de la machine. Après avoir passé en revue les méthodes employées pour une telle détermination, les auteurs décrivent une nouvelle méthode basée sur le principe de l'analyse chromatographique et qui permet d'opérer avec de très petites quantités d'huile. On procède de la façon suivante: on fait passer sur une colonne de Al_2O_3 , 1 cm^3 d'huile. Quand l'huile a été absorbée, on ajoute 4 cm^3 ClH concentré, puis 4 cm^3 $\text{ClH} 4n$. Il se forme du chlorure de fer qui passe peu à peu dans la fiole. Dans le liquide obtenu, on dose Fe colorimétriquement par SCNK .

CHIMIE ANALYTIQUE BIOLOGIQUE

Dosage de l'iode dans la thyroïde; NICKLAUS C. E. et TIPPET N. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, 29, 124-126). — Dosage après destruction sulfochromique et distillation. L'iodate obtenu par oxydation permanganique est dosé par iodométrie.

Dosage des chlorures sanguins. Influence des citrates sur la répartition du chlore entre les globules et le plasma; CHORINE V. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 66, 167-179). — De faibles doses de citrate neutre favorisent le passage de Cl des globules dans le plasma. Le phénomène inverse se produit pour des doses plus fortes, ainsi que par addition de substances à caractère acide. Il en résulte que certains mélanges de citrate trisodique et d'acide citrique conservent la répartition globale de Cl entre les globules et le plasma; cependant les concentrations varient par suite d'un déplacement d'eau. Le dosage de Cl sanguin ne doit pas se faire sur le sang citraté, mais plutôt sur le sang défiltré.

Recherche du bismuth dans les cellules et les tissus animaux. Formation de cristaux caractéristiques; SAZERAC R. et POUZERGUES J. (*Ann. Inst. Pasteur*, 1941, 66, 90-98). — Le bismuth est aisément mis en évidence dans les cellules et les tissus animaux en utilisant l'o-oxyquinoléine. Il se produit une coloration orangée puis une cristallisation en forme d'oursins, après un temps plus ou moins long suivant la nature des cellules et des produits bismuthiques, solubles ou non, utilisés pour l'injection.

Dosage de l'iode dans la glande thyroïde; REIMERS F. (*Z. anal. Chem.*, 1940, 118, 399-411). — Etude critique de la méthode de Hunter (*J. biol. Chem.*, 1909, 7, 324) et de la modification proposée par Norman-Jensen (*Bull. Fed. int. Pharm.*, 1932, 13, 73 et 1938, 19, 25): influence de l'évaporation, de la teneur de $(\text{ClO})_2\text{Ca}$ en Cl_2 , du pH pour le titrage et de la quantité de ClONa . Les modifications essentielles proposées par l'auteur sont les suivantes; 1^o Méthode de Hunter: l'influence

de l'hypochlorite est diminuée par addition avant le titrage d'une q. s. de HONa pour que le p_H soit égal à environ 2,2 : 2° *Méthode de Hunter, modifiée par Norman-Jensen* : Pour rendre la solution à titrer plus acide, CH_3COOH est remplacé par l'ac. citrique ($= p_H : 2,2$).

Dosage de l'acétone; GREEN M. W. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 33-35). — Etude comparative de diverses techniques.

Contribution à la recherche de l'acétone dans l'urine; CASTIGLIONI A. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **120**, 166-167). — Une bandelette de coton est imbibée successivement avec 2 gouttes d'une solution fraîchement préparée de furfural dans l'alcool à 95°, et d'une goutte d'une solution aqueuse de HONa à 10 0/0 puis placée à l'ouverture d'un tube à essai contenant 2 cm^3 d'urine : on porte à ébullition et on laisse au repos 5 minutes ; on place à nouveau le morceau de coton à l'ouverture d'un tube à essai contenant 2 cm^3 de ClH concentré et on porte à ébullition jusqu'à ce que ClH commence à se dégager ; en présence de $CH_3.CO.CH_3$ une coloration rouge prend naissance. On peut ainsi caractériser 0,1 mg. 0/0 de ce composé.

Le dosage des corps cétoniques dans le m. iscle; LECOQ R. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **45**, 87-94). — On libère les corps cétoniques de leur support organique par un début de digestion pepsique en milieu chlorhydrique, puis défécation trichloracétique et application de la méthode d'Engfeldt (*Contribution à la connaissance de la biochimie des composés cétoniques*, Lund, 1920).

Sur le contenu en vitamine C du lait ayant subi l'action des rayons ultra-violets; DIEMAIR W. et FRESNIUS W. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **120**, 313-317). — La vitamine C a été dosée avant et après action des rayons ultra-violet par la méthode de Schlemmer et Bleyer (*Biochem. Z.*, 1932, **254**, 187) et par celle de Willberg (*Z. f. Unters. d. Lebensm.*, 1938, **76**, 128). Teneur moyenne : 1° avant : 1,30 et 1,59 mg. ; 2° après : 1,18 et 1,45 mg., soit une perte de ($= 9,2$ 0/0, 0,12) et 0,14 mg. ($= 8,8$ 0/0). Analyses effectuées sur les laits de la ville de Frankfurt a. M. (débit journalier : 20.000 litres de lait soumis à l'action des rayons ultra-violet).

Détermination colorimétrique du tocophérol (Vitamine E). III. Dosage du tocophérol dans le sérum sanguin; EMMERIE A. et ENGEL CHR. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1939, **58**, 895-902). — Le tocophérol n'est pas très stable envers les alcalis, mais il est très stable envers ClH. La méthode suivante pour le dosage du tocophérol dans le sérum sanguin est décrite : à 10 cm^3 de sérum placés dans un entonnoir à décantation de 250 cm^3 , on ajoute 5 cm^3 de HOK 0,2 n, 15 cm^3 d'une solution de formaldéhyde à 37 0/0 neutralisée à la phénolphtaléine et 15 cm^3 d'alcool en agitant entre chaque addition. On extrait cette solution par 50 cm^3 d'éther. Cette extraction est répétée 3 fois. Le résidu provenant de l'extrait étheré est dissous dans C_6H_6 et débarrassé de la vitamine A et des caroténoïdes en absorbant ceux-ci par la terre « Floridin XS ». Le tocophérol est alors dosé colorimétriquement à l'aide du réactif dipyrindyle- Cl_2Fe dans une solution de C_6H_6 et d'alcool. L'administration de tocophérol ou d'acétyl-tocophérol à des Rats carencés en vitamine E produit une augmentation de la teneur en tocophérol du sérum. Pour doser l'acétyl-tocophérol, l'échantillon à analyser doit être d'abord saponifié, mais alors la récupération du tocophérol n'est pas quantitative.

Contribution au dosage des préparations com-

merciales renfermant des substances œstrogènes; STASIAK A. et FARKAS E. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 176-185). Résultats de dosages des substances œstrogènes dans les préparations du groupe du phénanthrène et celles dérivées du stilbène, par le procédé du frottis vaginal, après injection du produit chez la Rate castrée. Les courbes établies permettent une détermination quantitative des produits et l'examen de l'évolution avec le temps de la réaction provoquée fournit des indications pour leur différenciation qualitative. L'essai sur la Souris castrée donne également des renseignements d'ordre qualitatif. Les A. concluent que les 2 étalons internationaux, œstrone crist. et benzoate d'œstradiol, ne peuvent servir d'étalon pratique pour toutes les préparations œstrogènes. L'activité peut être exprimée en unités internationales pour les seules préparations renfermant de l'œstrone ou du benzoate d'œstradiol. Pour les autres préparations renfermant des substances œstrogènes cristallisées, l'activité doit être exprimée par la teneur en poids du principe actif.

Nouvelle méthode biologique d'essai des insecticides. III. Essai biologique et chimique des préparations de semences de staphisaigre; JARETZKY R. et JANECKE H. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 156-162). — Application de la méthode d'essai sur la fourmi. Les teintures de staphisaigre essayées, même additionnées d'acide acétique, ont une activité très inférieure (5 fois moindre) à celle des teintures de cévadille qu'elles ne peuvent par conséquent remplacer.

Une nouvelle réaction de la caféine, son application au dosage de la caféine dans les solutés du Codex; KERGOU E. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1940, **78**, 78-89). — La caféine soumise à l'hydrogénation dans les mêmes conditions que la strychnine donne, après addition d'un oxydant, une belle coloration rouge stable permettant le dosage colorimétrique de ce composé ; l'oxydant de choix est ClO_3K .

Une technique de dosage colorimétrique du sulfanilamide et de ses dérivés, libres ou conjugués, dans les liquides de l'organisme; SERVANTIE L. et DEMANGE G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1940, **78**, 102). — Application de la méthode de Marshall (*Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1937, **36**, 422 ; *Science*, 1938, **88**, 85) : défécation, diazotation du filtrat et couplage du dérivé obtenu avec le diméthyl- α -naphthylamine en solution alcoolique : formation de *p*-sulfamidophénylazo-4-diméthyl-naphthylamine d'une intense couleur rouge carmin.

Sur de pseudo-calculs intestinaux constitués par des cristallins de poissons; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1940, **78**, 97-101). — Caractérisation par voie chimique (réaction de Millon et de Mulder) de la nature protéidique de ces cristallins de poissons déglutis, après coction, dans des sauces ou des potages.

Action des injections intraveineuses de gluconate de calcium sur la réserve alcaline et la calcémie; LECOQ R. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1941, **48**, 21-23). — Le gluconate de Ca administré par voie intraveineuse n'est que lentement utilisé par l'organisme, mais son action est durable ; elle comporte une élévation de la calcémie et surtout de la réserve alcaline.

Dosage colorimétrique des substances amères de Lactuca virosa; SCHENCK G., SCHREBER W. et GRAF H. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 337-349). — Etude des réactions colorées données par la lactucine et la lactucopirine soit sous l'influence de H_2 naissant (lactucine : color. rouge), soit par action de HONa au bain-marie

(lactucine et lactucopicroine, color. jaune). *Milieu acide* : 20 cm³ de sol. aqueuse de lactucine renfermant environ 1 mg. de substance sont introduits dans un erlenmeyer de 100 cm³ avec 0,7 g. de Zn râpé et 10 cm³ de ClH conc. Au bout de 10 min., on élimine l'excès de Zn par filtration et on examine le filtrat limpide au photomètre de Pulfrich (cuvette de 30 mm., filtre S 53), 25 min. après le début de l'opération. La présence simultanée d'une quantité de lactucopicroine 4 à 5 fois supérieure ne gêne pas le dosage. *Milieu alcalin* : dans une fiole jaugée de 20 cm³, on introduit 10 cm³ de la solution à doser et on complète avec une solution à 5 0/0 de HONa dans CH₃OH. On place le mélange dans un thermostat à 25° et on examine au photomètre (cuvette de 30 mm., filtre S 43), au bout de 80 minutes. La lactucine et la lactucopicroine donnent une coloration identique. La méthode permet de doser moins de 100 γ de substance amère.

La microdétermination du point de fusion comme méthode du Codex; KOFLER L. (*Arch. d. Pharm.* 1940, 278, 350-360). — Exposé des avantages et des possibilités d'utilisation que présente la détermination du point de fusion des substances médicamenteuses au moyen du microscope à platine chauffante.

Essai de mise au point d'un nouveau caractère d'identité, appelé indice volumétrique (Raumzahl), pour l'examen des poudres de drogues; OEHM G. et BLAZEK Z. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, 278, 201-211).

Dosage volumétrique de la lactucine et de la lactucopicroine; SCHENCK G. et SCHREBER W. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, 278, 185-200). — *Microméthodes* : 1° 20 cm³ MnO₄K 0,1 M + 10 cm³ HONa à 30 0/0 sont refroidis dans l'eau glacée et au mélange à 0°, on ajoute la solution à titrer. On laisse encore 5 à 10 minutes à 0°, on ajoute 15 cm³ de Cl₂Ba à 30 0/0 et on complète à 75 cm³ environ avec H₂O. L'excès de MnO₄K est dosé par HCO₂Na 0,1 N versé lentement (1 à 2 gouttes par seconde); on ajoute 1 à 1,5 cm³ de (NO₃)₂Ni à 1 0/0 (catalyseur) lorsque les 19/20^e de MnO₄K sont réduits. Opérer dans une capsule plate et agiter vivement. 1 cm³ MnO₄K 0,1 M = 0,447 mg. lactucine ou 0,528 mg. lactucopicroine; 2° on opère l'oxydation par MnO₄K en milieu alcalin à 0° comme en 1, mais l'excès de MnO₄K est titré en milieu acide. A cet effet, on ajoute, dans l'ordre, 150 cm³ H₂O, 10 cm³ SO₄H₂ à 50 0/0, 20 cm³ C₂O₄H₂ environ 0,5 N et 10 cm³ de sol. de SO₄Mn. On chauffe à 50-55° et on titre l'excès de C₂O₄H₂ par MnO₄K 0,02 M. Déterminer le titre de C₂O₄H₂ par un essai à blanc. 1 cm³ MnO₄K 0,02 M = 0,578 mg. lactucine ou lactucopicroine. La 2° méthode est préférable à la 1^{re} : virage plus net, erreurs moindres. *Macrométhode*. Pour des quantités de substances comprises entre 50 et 100 mg. Dans un erlenmeyer, on additionne la solution à analyser, dans l'ordre, d'un excès de 10,1 N (environ 100 0/0 de la consommation présumée) et une quantité de HONa telle que la concentration alcaline totale ne dépasse pas 1 0/0. On chauffe au bain-marie jusqu'à

ce que le mélange soit complètement décoloré (15 à 20 minutes environ); on refroidit rapidement sous un courant d'eau, on complète à 100 cm³ avec H₂O, on acidifie avec SO₄H₂ dilué et on titre l'excès de I au moyen de S₂O₃Na₂ 0,1 N (indicateur: amidon): 1 cm³ I 0,1 N = 2,671 mg. de substance amère.

La sensibilité du procédé de numération pour la détermination quantitative des mélanges de plantes; OEHM G. et BLAZEK Z. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, 278, 162-176).

Méthode interférométrique d'essai du protoxyde d'azote; BELL F. K. et KRANTZ J. C. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, 29, 126-130).

Séparation et détermination de l'aminopyrine dans des mélanges; WARREN L. E. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, 29, 115-120). — Il est difficile de séparer l'aminopyridine de mélanges contenant: acétylphénétidine, antipyrine, caféine, cinchophène et phénobarbital. La précipitation de l'aminopyrine à l'état de sel double avec I₂Cd ou Cl₂Hg ne permet pas de la séparer de ces divers médicaments.

Dosage des phénols libres dans le salicylate de méthyle; TOWNE R. W., HITCHENS R. M. et MAC CAULEY M. S. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, 29, 130-132). — HONa diluée extrait plus facilement le benzo-phénol que le salicylate de méthyle. Dans cet extrait le salicylate entraîné est saponifié par chauffage, la solution est amenée à pH 9 où l'acide salicylique est salifié tandis que le phénol n'est pas encore combiné à l'alcali. Il peut être ainsi séparé par distillation et dosé dans le distillat par bromométrie.

Etude des cantharides. I. Dosage de la cantharidine; HECHT B. P. et PARKS L. M. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, 29, 71-77). — Les solvants organiques diminuent l'ionisation de la cantharidine et rendent difficile son titrage. La cantharidine est titrée alcalimétriquement en éliminant le solvant en présence d'eau et d'un excès d'alcali, cette méthode est également applicable aux anhydrides d'acides insolubles dans l'eau (benzoïque-phthalique).

Etude des cantharides. II. Essai des cantharides; HECHT B. P. et PARKS L. M. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, 29, 111-115). — Extraction de la cantharidine par CHCl₃, évaporation rapide du solvant. Le résidu est redissous dans un mélange acétone + HOK alcoolique. Après addition d'eau, la solution est concentrée et l'excès de HOK titré par ClH 0,05 N en présence de phénolphtaléine. Etude critique de la méthode pondérale après extraction par un solvant et élimination des lipides par lavages à l'éther de pétrole.

Essai des préparations de Salsepareille; FANTUS B. et DYNIEWICZ H. A. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, 29, 26-28). — Essais de mesure de l'action hémolytique.

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHÔNE-POULENC

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 200.000.000 DE FRANCS

Siège social : 21, rue Jean-Goujon - PARIS

Produits pour la Pharmacie



Antipyrétiques - Produits salicylés - Produits gaïacolés - Piperazine et ses sels - Bromures - Iodures - Glycérophosphates - Bismuth et ses sels - Anesthésiques, etc.

Produits pour l'Industrie



Acétate de cellulose - Solvants et Plastifiants celluloseux - Accélérateurs de vulcanisation - Révélateurs photographiques - Produits chimiques pour l'industrie textile, la tannerie, l'industrie du froid, les extincteurs d'incendie, la céramique, la cristallerie, la verrerie, l'émaillerie, etc.

Produits pour la Parfumerie



Acétates, benzoates, salicylates : d'amyle, de benzyle, de terpényle, Acétates de linalyle, de géranyle - Alcools : benzylrique, cinnamique, phényléthylique - Aldéhydes : anisique, cinnamique, benzoïque, phénylacétique - Citral, Citronnellol - Hydroxycitronnellal - Rhodinols Rhodiones - Vanilline - Rhodiarôme - Coumarine - Essences synthétiques, etc.