

ind. aut. organ.
prof 1943

1942

JANVIER - FÉVRIER 1942

Fascicules n° 1-2

P. 334/42/II

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

CHIMIE PHYSIQUE

Structure des atomes. Radioactivité	C. P.	1
Propriétés des atomes. Poids atomiques	C. P.	2
Structure et propriétés des molécules	C. P.	3
Constantes physiques des corps	C. P.	7
Physique cristalline	C. P.	7
Cinétique et équilibres chimiques. Thermo- chimie	C. P.	9
Photochimie. Photographie	C. P.	14
Solutions. Mélanges liquides	C. P.	15
Electrochimie	C. P.	15
Métaux. Alliages. Solutions solides	C. P.	19
Propriétés des surfaces. Adsorption. Colloïdes	C. P.	24

CHIMIE MINÉRALE	1
Géochimie	5

CHIMIE ORGANIQUE

Généralités. Radicaux libres	7
Combinaisons organométalliques	7
Composés acycliques	8
Composés aromatiques	14
Composés à noyaux condensés	22
Composés alicycliques	26
Composés hétérocycliques	29

PAGES

CHIMIE ORGANIQUE (Suite):

Glucides	40
Polypeptides et protéides	43
Divers	43

CHIMIE BIOLOGIQUE

Chimie physique biologique	45
Biologie générale	45
Principes immédiats	46
Diastases, fermentations	48
Résultats analytiques	49
Pharmacodynamie. Toxicologie	53
Chimie pharmaceutique. Chimie alimentaire et Chimie agronomique	54

CHIMIE ANALYTIQUE

Chimie analytique minérale	57
Chimie analytique organique	63
Chimie analytique biologique	63

APPAREILS.

PAGES

ABERNETHY (J.-L.)	11	BARKENBUS (C.)	12	BOKY (G.-B.)	C.P.7	CASTELL (C.-H.)	55	DAVENPORT (J.-H.)	64	DURAND-GASSELIN (A.)	C.P.15
ABCHAUANI (C.-T.)	C.P.15	BARKER (E.-P.)	C.P.5	BOPELT (A.)	42	CASTIGLIANI (A.)	68	DAVIES (G.)	C.P.9	DYCKERHOFF (H.)	46
ABRAMOVITCH (B.)	19	BARLAG (Th.)	32	BARNEMAN-STARKINKEVITCH (D.)	80	CATEL (W.)	39	DAVIS (T.-L.)	10, 11	DYKINA (L.-S.)	6
ACRBE (S.-F.)	23, 29	BARNES (H.-M.)	10	BARNES (R.-P.)	22	CATTELL (E.)	C.P.2	DAWSON (J.-W.)	57	EBY (L.-T.)	9
ADAMS (R.)	22, 20	BARNOTHY (J.)	C.P.2	BARTLETT (P.-D.)	27	CAUCHOIS (Y.)	53	DE WILH (W.)	4	EFINGER (I.)	C.P.20
ADZUMI (H.)	C.P.9	BARTON (C.-J.)	62	BASTIEN (P.)	C.P.19	CHADDERTON (A.-E.)	55	DAWSON (J.-W.)	57	ELBRACHT (G.)	43
ALCHINGER (K.)	17	BAUKEW (W.)	C.P.21	BAUER (G.)	1	CHARBONNIER (H.-Y.)	65	DE BOER (F.)	58	ELLIOTT (E.-C.)	60
ARABORI (S.)	17	BAUM (H.)	64	BRENNER (P.)	C.P.24	CHAUVIN (R.)	47	DE BOER (F.)	58	ELLIOTT (M.-A.)	23
ARIYAMA (H.)	C.P.4	BAXLEY (W.-H.)	63	BREWSTER (A.-K.)	C.P.2	CHELISHCHEVA (A.-G.)	C.P.15	DE BOER (F.)	58	ELWELL (L.-H.)	52
ARBE (H.-K.)	63	BEACH (J.-Y.)	C.P.4	BRISCOE (H.-V.)	65	CHERNOFF (L.-H.)	68	DE BOER (F.)	58	EMERSON (O.-H.)	30
ARJAVIN (V.-N.)	C.P.10	BEATTY (H.-A.)	8	BROOKS (D.-B.)	40	CHIGOINO (A.)	C.P.16	DE BOER (F.)	58	EMERSON (W.-S.)	21
ALKRASOV (D.)	C.P.1	BEAUFESNE (L.)	43	BROOKS (G.)	44	CHIOVINI (P.)	23	DE BOER (F.)	58	ENDERMANN (F.)	39
ALLAIS (M.-L.)	C.P.2	BELAJEV (A.-F.)	C.P.10	BROWN (G.)	C.P.24	CHRISTENSEN (H.-E.)	63	DE BOER (F.)	58	ENDERS (A.)	54
ALLEN (C.-F.)	7	BELANKIN (D.-S.)	C.P.7	BROWN (W.-M.)	C.P.5	CHRISTENSEN (B.-W.)	56	DE BOER (F.)	58	ENDICOTT (M.-M.)	38
ALLEN (N.)	65	BELLING TSAI	C.P.4	BROWN (W.-M.)	C.P.5	CIONIGA (E.)	47	DE BOER (F.)	58	ENGEL (P.)	46
ALMY (E.-G.)	59	BELVAL (H.)	47	BRYANT (J.-T.)	63	CLAR (E.)	16	DE BOER (F.)	58	ENGMANN (H.)	33
ALTENBURGER (E.)	46	BENEDIC (A.)	C.P.13	BUCHANAN (C.)	C.P.4	CLARK (C.-L.)	C.P.24	DE BOER (F.)	58	EPLER (H.)	30
ALTER	42	BENEDICT (M.)	C.P.13	BURCKLER (E.-J.)	65	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	ERALI (K.)	64
AMORFUS (G.)	53	BENSON	C.P.24	BURGARDT (W.)	C.P.21	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	ERGAN (R.)	C.P.20
ANDERSON (J.-A.)	55	BEPIN (I.)	48	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	ERIKSEN (B.)	51
ANDO (T.)	28	BERGEM (P.-H.)	40	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	ESTEVIZ (T.-A.)	56
ANDREY (K.-K.)	C.P.9	BERGEMANN (E.)	25	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	EVANS (D.-P.)	C.P.9
APIN (A.-J.)	C.P.10	BERGMANN (F.)	25	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	EVANS (J.-W.)	42
ARCHER (S.)	27	BERGNER (K.-G.)	66	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	EVANS (R.-N.)	64
ARNOLD (H.)	26	BERTRAND (D.)	53	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	EVERETT (J.-E.)	10
ARONOVSKY (S.-L.)	68	BERTRAND (G.)	44, 53	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FACER (J.-F.)	63
ARRAGON (D.)	64	BEWLOGA (L.)	C.P.8	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FARINHOLT (L.-H.)	18
ASAI (I.)	46	BEZNER (M.)	53	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FARRAS (L.)	C.P.9
ASICS (E.)	C.P.16	BEZNEKOV (P.-L.)	5	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FAUST (P.-H.)	60
ASO (K.)	34	BHATUAGAR (S.-S.)	C.P.7	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FAWCETT (F.-S.)	15
ASPINALL (S.-R.)	37	BIGELOW (L.-A.)	9	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FEDOROV (V.-V.)	C.P.10
ATKINSON (E.-R.)	21	BILLHEIMER (J.-S.)	60	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FELDMAN (W.)	C.P.24
AUBEL (E.)	48	BILTZ (W.)	4	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FERNHOLZ (E.)	28
AUDFIBERT (R.)	C.P.18	BIZETTE (H.)	C.P.4	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FIEBSTER (O.)	54
AUER (H.)	C.P.22	BLACET (P.-E.)	58	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FIESER (L.-F.)	23, 25, 26, 28
AGEE (P.)	C.P.1	BLADE (E.)	57	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FILINGOW (P.-M.)	C.P.3
AYRE (G.-A.)	55	BLADEL (W.-J.)	58	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FINKELSTEIN (J.)	14
BACHMAN (L.-W.)	43	BLAISDELL (A.-C.)	65	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FISCHER (H.)	39
BACK (S.)	36	BOCK	14	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FISCHER (P.)	66
BABBAR (P.-G.)	23	BOEKE (J.)	C.P.10	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FLOOD (H.)	C.P.17
BADENSTEIN (M.)	C.P.12	BORTINS (M.)	33	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FOLKERS (K.)	14, 44
BADGER (R.-M.)	C.P.6	BOGERT (M.-T.)	37	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FOSCHINI (A.)	60
BAHL (R.-K.)	1, 3	BOGERT (M.-T.)	37	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FOUQUET (E.)	61
BALDASSAIRE (L.-C.)	54	BOGERT (M.-T.)	37	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FRAME (G.-F.)	7
BALJEKAR (P.-N.)	C.P.8	BOGERT (M.-T.)	37	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58	FRANK (R.)	14
BALNS (C.-K.)	16	BOGERT (M.-T.)	37	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58		
BALANOV (V.-I.)	C.P.2	BOGERT (M.-T.)	37	BURGER (A.)	36	CLARK (J.-H.)	27	DE BOER (F.)	58		

FRANK (H.)	52	HEIMBRECHT (M.)	4
FREDIANI (H.-A.)	57	HEINZ (F.)	4
FREUDENBERG (K.)	42, 44	HEINZELWOOD (C.-N.)	C.P.10
FREYEL (L.-K.)	C.P.8	HELPERICH (B.)	13
FREYMAN (R.)	C.P.5, C.P.21	HENKINE (H.)	C.P.13
Frick (R.)	C.P.5, C.P.21	HENNING (G.-F.)	15
FIEDMANN (J.-B.)	C.P.21	HENZE (H.-R.)	37
FROM (G.)		HERBERT (A.)	17, 40
FROMMEL (H.)	33	HERDEY (O.)	31
FRUSH (H.-L.)	42	HERLING (E.-K.)	5
FUCHS (P.)	58	HEIMANN (C.)	C.P.7
FUJISE (S.)	34	HEIMANN (R.-C.)	C.P.5
FUKUHARA (N.)	9	HEIMANN (R.-L.)	C.P.10
FUSON (R.-C.)	18, 22	HEIMANN (J.)	C.P.23
GAARENSTROOM (J.-H.)	53	HERSHBERG (E.-B.)	24, 28
GAEDE (D.)	51	HERTELINDI (L.)	62
GALLER (L.)	52	HERZFELD (E.)	68
GAMBLE (E.)	57	HESS (K.)	42
GARRARD (E.-H.)	55	HESSE (E.)	C.P.13, C.P.23
GARRY (M.)	34	HESSE (G.)	43
GAULT (H.)	9	HEVER (D.-B.)	39
GENDERS (R.)	C.P.20	HICKLING (A.)	C.P.18
GERTZ (C.-A.)	61	HIEBER (W.)	C.P.14
GILBERT (G.-R.)	67	HINKEL (L.-E.)	2
GILERA (Z.-M.)	6	HIRAKO (T.)	65
GILMANN (H.)	7	HNIZDA (V.)	8
GIUNTI (M.-H.)	53	HOCH (G.)	C.P.24
GLAUNER (B.)	C.P.20	HOEHN (H.-H.)	30
GLOCKER (G.)	C.P.6	HOFMANN (K.-H.)	32
GOLOBARODKO (T.)	C.P.1	HOFMANN (V.)	1
GORANSON (B.-W.)	C.P.21	HOLLEY (C.-E.-Jr.)	58
GOVINDACHARI (T.)	35	HOLSCHNIDER (F.)	30
GRACE (N.-H.)	55	HOTERMANN (C.-B.)	2
GRAFT (H.)	4	HOLTZ (F.)	52
GRAMMATICAKIS (P.)	20	HORGAN (E.-S.)	54
GRANICK (S.)	40	HORN (L.)	C.P.21
GREEN (W.-P.)	10	HORNER (L.)	43
GREGOIRE (Ch.)	52	HORVAI (B.)	53
GRIFFIN (W.-C.)	59	HOSEMAN (H.)	C.P.8
GRIGORIEV (D.-P.)	C.P.8	HOUSTON (D.-F.)	11
GRITSCHVICH (E.-V.)	6	HOWARD (F.-L.)	9
GROSS (E.-F.)	C.P.6	HOYGAARD (A.)	51
GROTHE (H.)	C.P.18	HUGUES (E.-E.)	20
GRUBE (G.)	1, 4	HUNTER (J.-H.)	15
	C.P.17, C.P.19, C.P.20, C.P.23	HURD (C.-D.)	11
GRUMEZ (M.)	19	HYNES (W. A.)	61
GRUNBERG (A.-A.)	C.P.3	ICHIBA (A.)	47
GRUNERT (H.)	13	IDANOFF (A.-P.)	C.P.1
GRUNEWALD (K.)	C.P.5	INDA (C.)	48
GUBARRVA (M.-A.)	C.P.13	INORAHAM (J.-N.)	15
GUEFFROY (W.)	52	INO (S.)	48
GUERIN (M.)	45	IPATREFF (V.-N.)	C.P.10
GUERIN (P.)	45	INSBELL (H.-S.)	42
GUERON (J.)	C.P.6	ISHII (R.)	62
GUILLET (L. Hls.)	C.P.22	ISHI (M.)	47, 48
GUMMEL (H.)	40	ISMAELSKI (W.-A.)	C.P.3
GUSTAVSON (R.-G.)	04	ISOBÉ (T.)	C.P.9
GUY (A.)	45	ISOMURA (Y.)	11
GWAHNEY (A.-T.)	C.P.7	ITO (H.)	47, 48
HAARHOPE (H.)	41	IWADARE (K.)	40
HAAS (O.)	10	JACKSON (R.-F.)	40
HABELMANN (G.)	45, 49	JACOBS (T.-L.)	17
HACKL (O.)	60	JACQUET (P.-A.)	C.P.18
HAENDLER (H.-M.)	6	JAG (H.)	C.P.23
HAHN (D.-A.)	38	JANSEN (S.)	54
HALASZ (H.)	13	JATKAR (S.-K.-K.)	C.P.15
HALFARD (J.-O.)	C.P.11	JAYLILLER (M.)	50
HALLER (H.-L.)	43	JAYLE (M.-F.)	46, 47
HALLETT (L.-T.)	64	JENNER (R.-C.)	43
HAM	C.P.23	JENCKEL (E.)	C.P.9
HAMET (R.)	44	JONES (E.-M.)	20
HAMILTON (C.-S.)	16	JONES (R.-G.)	7
HANCOCK (E.-M.)	38	JOOSTJ (E.)	28
HARADA (T.)	8	JOSHUE (L.-M.)	18, 24, 26
HARALDSON (H.)	C.P.4	JOYET-LAVERONE (P.)	45
HARDT (D.)	58	KABADI (M.-B.)	C.P.17
HARRIS (R.-S.)	28	KALININ (S.-K.)	5
HARRIS (S.-A.)	14	KAM (K.)	C.P.20
HARRISON (R.)	C.P.20	KAN (T.)	65
HARTMANN (R.-J.)	41	KANNING (E.-W.)	41
HARTUNG (W.-H.)	38	KANT (A.)	21
HATA (K.)	31	KANZ (F.)	2
HATA (S.)	5	KARABINGS (J.-V.)	27
HAUFFE (K.)	C.P.16, C.P.20	KARAOGLANOV (Z.)	53
HAUL (R.)	C.P.4	KASS (J.-P.)	10
HAUSER (C.-R.)	19	KELLEY (K.-K.)	C.P.6
HAVAS (P.)	C.P.1	KEUTH (H.)	C.P.13
HECHT (F.)	58	KEREZTESY (J.-C.)	14
HEDVALL (J.-A.)	C.P.11	KERN (W.)	56
HESCH (A.)	56	KERN (H.-H.)	13
HEM DE BALZAC (H.)	51	KILPATRICK (M.-L.)	C.P.15
		KINO (J.-F.)	57
		KINOSHITA (K.)	C.P.19

KIRCHER (F.)	14	LINDWALL (H.-G.)	34
KIRK (R.)	54	LINK (P.)	41
KISSINGER (L.-V.)	16	LINSTEAD (R.-P.)	43
KLAGES (F.)	13, 14	LYOYD (S.-I.)	43
KLEIN (A.)	3	LOGAN (A.-V.)	11
KLEISER (B.)	05	LOGINOVA (A.-I.)	61
KLEMENT (R.)	2, 3	LOPEZ DE AZCONA	01
KLEMM (W.)	C.P.4, C.P.14, C.P.21, C.P.22	LUCADOU (W.)	56
KLOETZEL (M.-C.)	22	LUCAS (H.-J.)	41
KNAPP (B.)	C.P.23	LUCIF (E.)	52
KNOLL (H.)	66	LUGAS (H.-J.)	41
KOCIS (E.-A.)	03	LUHRB (E.)	40
KOELSCH (H.)	58	LUTZ (K.)	C.P.17
KOHL (H.)	52	MAC BURNAY (L.-F.)	16
KOHLHAAS (R.)	C.P.8	MAC CALLA (A.-G.)	56
KOIZUMI (M.)	16, 34	MAC CONNELL (D.)	C.P.7
KOLOFF (H.-G.)	15	MAC COY (J.)	64
KONENKO-GRA-CHOVA (O.-K.)	C.P.20	MAC CREADY (R.-M.)	06
KOENIG (E.-W.)	61	MAC DEARMAN (S.)	53
KONIGSBERG (M.)	41	MAC DONALD (E.-J.)	40
KONUSZY (F.)	44	MAC DOWELL (H.-D.)	18
KORBER (F.)	C.P.19	MAC DOWELL (J.-W.)	42
KORENYI (Z.)	53	MAC ELVAIN (S.-M.)	10
KORNILOV (I.-I.)	C.P.10, C.P.20, C.P.23	MAC INTYRE (G.-H.)	60
KORSHUNOV (A.-V.)	C.P.6	MAC KREHAN (L.-W.)	C.P.8
KOSKER (W.)	C.P.20	MAC KREVER (C.-H.)	18
KOSS-ROSENG-VIST (L.-T.)	56	MAC LEAN (M.-J.)	38
KOSTER (W.)	C.P.20	MAC LUIE (W.-P.)	43
KOZEGI (D.)	61	MAC NAUGHTAN (D.-J.)	C.P.21
KOTAKE (M.)	20, 44, 46	MAC NEVIN (W.-M.)	62, 63
KOVACS (J.)	08	MACCORMACK (M.)	C.P.10
KRAFT (L.)	17	MACHADO (J.-E.)	56
KRATZ (L.)	C.P.16, C.P.17	MAGAT (M.)	C.P.6
KREMER (C.-B.)	21	MAGYAR (I.)	53
KRINOV (E.-L.)	6	MAJINA (B.)	41
KROUPA (E.)	58	MAKINO (S.)	14
KRUBER (W.)	54	MALINCKRODT-DAUPT (A.-St.)	50
KRUSTINSONS (J.)	4	MALLOCH (J.-G.)	55
KUBASCHIEWSKI (O.)	1, C.P.6	MALMBERG (H.)	27
KUCK (J.-A.)	64	MALONEY (L.-C.)	2
KUHUEL (M.)	33	MALOWAN (L.-S.)	08
KUIPERS (J.-W.)	64	MALYCHEFF (V.-I.)	C.P.6
KUNDIGER (D.)	10	MANDOL (K.-L.)	4
KURODA (K.)	6	MANGENOT (G.)	42
KURTOHATOV (I.)	C.P.1	MANNING (J.-F.)	13
KURTZ (F.-E.)	60	MANSKE (R.-H.-F.)	43
KUSUMOTO (S.)	44	MARANO (I.)	56
KUWADA (K.)	29, 46	MARSDEN (A.)	C.P.11
LABORATOIRE CENTRAL DE SIEMENS ET HALSKE	C.P.22	MARESH (C.)	29
LABRIOLA (R.)	40	MARKER (R.-E.)	28
LACALLY (H.)	4	MARQUEZ (A.-J.)	8
LAGALY (P.)	C.P.9	MARSH (D.)	38
LAHR (E.-L.)	52	MARTIN (H.)	51
LAITINEN (H.-A.)	67	MARX (R.)	46
LAL (B.-B.)	54	MASCHMANN (E.)	49
LAMBIN (S.)	C.P.14	MASINO (G.)	C.P.21
LAMY (O.)	2	MASLOV (V.-P.)	C.P.9
LANDSBERG (G.-S.)	C.P.6	MASON (J.-P.)	13
LANG (E.)	C.P.24	MASON (R.-W.)	68
LANGENBECK (W.)	C.P.11	MATSUMOTO (T.)	48
LANGLOIS (J.)	88	MAXTED (E.-B.)	C.P.11
LAPP (C.)	64	MEANS	C.P.24
LATIN (E.)	C.P.16	MEISSNER (H.)	3
LAURER (H.-F.)	42	MELDE (G.-L.)	50
LAURIDSEN	42	MELEUTIEV (B.-N.)	0
LAWLER (H.-J.)	21	MENENDEZ (B.)	58
LAZZELI (C.-L.)	38	MENZEL (H.)	2
LEASE (E.-J.)	67	MERCKOLL (A.)	33
LEDERLE (P.)	60	MERKEL (H.)	59
LEHMANN (H.)	51	MESTCHERJAKOV (M.)	C.P.1
LEGRAND (G.)	49	METHA (S.-M.)	C.P.17
LEIFER (N.)	C.P.12	MEUNIER (P.)	29, 45
LEIPUNSKI (A.)	C.P.1	MEUWSEN (A.)	59
LEITSMANN (R.)	32	MEYER (K.-H.)	C.P.15
LE MAISTRE (N.)	43	MEYROWITZ (R.)	58
LEMMLEIN (G.)	C.P.7	MICHAELIS (L.)	40
LEMOIGNE (M.)	53	MICHEL (F.)	41, 60
LEMONOD (H.)	C.P.6	MICHEL-LÉVY (A.)	5
LEMOYNE (S.)	47	MICHI (K.)	47
LÉO (J.)	33	MIKHALEV (P.-F.)	C.P.7, C.P.18, C.P.19
LEOPOLD (A.)	24, C.P.11	MINDREY (V.-S.)	C.P.19
LETT (W.-A.)	40		
LEVSHIN (N.-L.)	C.P.10		
LEWIS (J.-B.)	85		
LEWIS (G.-L.)	40		
LIBBY (W.-F.)	C.P.12		
LIBERATORE (L.-C.)	C.P.12		
LIEBOLD (G.)	54		

MILAN (N.-A.)	27, 34	NETZOLD (H.)	36
MILLER (C.-C.)	59	PFANNENSTIEL (W.)	61
MILLS (E.-J.)	37	PFEIFFER (P.)	30
MIR-ALI KASHKAI	6	PHAYER (H.)	27
MIRSKY (I.-A.)	52	PICCOLI (L.-J.)	54
MITCHEL (J.)	68	PICHLER (E.)	51
MITCHELL (H.-K.)	13, 14, 60, 67	PICKETT (L.-W.)	C.P.5
MITTENZWEI (H.)	39	PIEPER (G.)	21
MITTS (A.-E.)	12	PIERCE (C.-L.)	22
MITUI (T.)	48	PIETRE (M.)	45
MODLIN (L.-R.)	36	PIUILLA (J.)	C.P.3
MOLDAVSKY (B.-L.)	C.P.13	PISCHINGER (A.)	50
MOLIERE (K.)	C.P.24	PLAUKENHORN (E.)	42
MOORE (C.-R.)	53	PLETCHER (D.-E.)	41
MOORE (F.-W.)	7	PODASCHRWSKY (M.-N.)	C.P.7
MORCHHEAD (B.-A.)	15	POTTRKE (W.)	67
MOREAU (L.)	56	POLESITSKI (A.)	C.P.1
MORHELD (F.)	59	POLKANOV (A.-A.)	6
MORITA (M.)	C.P.11	POLONOVSKI (M.)	46
MORRIS (R.-W.-D.)	C.P.11	POLONSKY (A.-M.)	C.P.7
MORRIS HECHT (B.-S.)	54	POPP (W.)	32
MORTON (R.-A.)	29	POST	C.P.23
MOSSETIG (E.)	24	POULSSON (H.)	31
MOSHER (L.-M.)	23	PRAKASH (B.)	C.P.7
MULFINGER (W.)	C.P.20	PRASAD (H.)	C.P.15
MULLER (E.)	C.P.18	PRASAD (M.)	C.P.8
MULLER (H.)	44	PRELAD (V.)	36
MULLER (O.)	43	PRESTON (G.-D.)	C.P.23
MURATA (Y.)	14	PRICE (C.-G.)	13, 27
MURGULESU (L.-G.)	C.P.16	PRIEST (H.-F.)	61
MYSSOWSKY (L.-W.)	C.P.1	PROKOPENKO (M.-M.)	57
NAHINSKY (P.)	57	PROSKURNIN (M.-A.)	C.P.16
NAKASONE (T.)	45	PRUCKNER (F.)	39
NELSON (G.-H.)	68	PRYDE (A.-W.-H.)	C.P.5
NELSON (J.-W.)	56	PURMANN (R.)	28
NEOGI (P.)	4	QUADT (V.-V.)	C.P.19
NEWMAN (M.-S.)	18, 25	QUAYLE (O.-R.)	7
NEWTON (A.)	65	QUINCY (M.-L.)	68
NEWTON (R.)	54	RAJSON (M.)	42
NICO (R.)	50	RAJAGOPALAN (S.)	36
NICHOLS (S.-H.)	42	RAMART-LUCAS (M ^o P.)	19, 17
NIEDERL (J.-B.)	13, 30, 64	RANOW (H.)	53
NIKOLAEV (A.-V.)	C.P.15	RAYNEY (D.-C.)	7
NIKOLAEV (V.)	6	RASKIN (A.-I.)	C.P.6
NIKOVSKINA (T.-V.)	C.P.13	RATNER (A.)	C.P.1
NITSCHKE (W.)	31	RATTSCH (K.)	C.P.19
NITTI (F.)	54	RAUB (E.)	C.P.23
NOBER (G.)	14	RAYMOND-HAMPT	54
NOETZLIN (M.)	C.P.2	RAYNAD (A.)	52
NOLLE (C.-R.)	7	REBOUL (J.-A.)	C.P.14
NORRIS (J.-F.)	15	RECHENBERGER (J.)	51
NORTON (A.-R.)	66	REGNIER (J.)	54
NORTON (H.-M.)	7	REICH (H.)	47
NOVELLI (A.)	34, 53	REICHSTEIN (F.)	43
NOVELLO (F.-C.)	26	REICHSTEIN (T.)	47
NOVOKHATSKY (I.-P.)	5	REID (J.-D.)	68
OCHS (L.)	C.P.6	REILLY (J.)	20
O'CONNOR (W.-F.)	20	REIMERS (F.)	67
OLSEN (W.)	C.P.19	REINDL (E.)	C.P.14
OSTREICHER (A.)	39	REINDOLLAR (W.-F.)	59
OSTREICHER (E.)	C.P.20	REVUKAS (A.-J.)	21, 64
OFF (E.)	C.P.11	REZNEK (A.)	10
OGAWA (M.)	54	RICE (F.-O.)	C.P.10
OHASHI (T.)	C.P.9	RIGGI (J.-E.)	59
OHO (T.)	13	ROCHARD (S.-H.)	C.P.18
OKANO (K.)	48	RICHTER (F.)	60
OKINAKA (S.)	41	RIDDLE (O.)	52
OKUMURA (S.)	49	RIEDMICH (G.)	C.P.24
OLIVA (V.)	34	RIENACKER (G.)	C.P.11
OOSAKA (H.)	C.P.4	RITCHIE (M.)	C.P.9
OSIMA (Y.)	47, 48	RIVKA (V.)	60
OWENS (R.-G.)	C.P.5	ROBBINS (G.-B.)	41
PACEVITZ (H.-A.)	7	ROGERS (B.-G.)	37
PALAZZOLI (M.)	54	ROHRMANN (E.)	29
PALFRAY (L.)	10, 13, 66	ROLL (A.)	C.P.21
PALMER (G.-D.)	43	ROSENBLATT (E.-F.)	17
PANAGIOTAKOS (P.-C.)	34	ROSS (H.)	30
PAO HING TSU	9	ROSWELL (G.-A.)	12
PAPP (J.-V.)	51	ROTH (E.-T.)	18
PASCAL (P.)	66, 67	ROTH (W.-A.)	C.P.14
PATERSON (T.-S.)	C.P.4	ROUBINET (R.)	51
PATZEL (K.)	51	ROUKHACHNIKOV (A.)	C.P.1
PAUL (H.)	29	ROULEAU (M.-L.)	C.P.16
PERDIGNO (E.)	46	ROUSSET (A.)	C.P.6
PERDREAU (H.)	61	ROUSSINOW (L.-I.)	C.P.1
PERFLEU (N.-A.)	C.P.2	ROUZZO (A.-R.)	63
PERFAULT (M.)	51	ROYA (S.)	13, 66
PETERS (G.)	C.P.7	ROY (H.-N.)	82
PETIT (C.)	8	ROYER (G.-L.)	61
PETKE (F.-E.)	13	ROZOA (P.)	68
PETROV (V.-P.)	C.P.7	ROZSA (P.)	67
PETREAK (K.-A.)	C.P.2		

RUBIN (L.-C.)	C.P.13	SCHUBERT (M.-F.)	40	SORGATA (L.)	42	PARTER (A.)	38	VLADISOG (R.)	65	WEBLAND (G.-V.)	15
RÜDORFF (W.)	1, 2	SCHULEK (E.)	67, 68	SOROOS (H.)	8	PETZNER (E.)	68	VODAN (H.)	C.P.5	WHITE (A.-E.)	C.P.24
RULE (H.-G.)	C.P.5	SCHULE (H.)	1	SOSA-BOURDANIL (C.)	51	THEODOROVITON (G.-I.)	6	VOGT (A.)	51	WHITE (W.-H.)	55
RUOFF (P.-M.)	C.P.10	SCHUMACHER (H.-J.)	1	SOTH (G.-C.)	39	THIEDCKE (C.)	62	VOICHESCU (P.)	3	WHITMORE (W.-F.)	21
SABETAY (S.)	43	SCHUMANN (G.)	47	SPACU (G.)	3	THIEL (A.)	C.P.15	VOLAROVITCH (M.-P.)	C.P.13	WHITNEY (A.-G.)	30
SAGASTUME (C.-A.)	34, 50, 56	SCHÜTZE (M.)	63	SPAGNE (J.-M.)	16	THIESSEN (P.-A.)	C.P.8	VOLFPOVITCH (S.-L.)	61	WIEDEMANN (M.)	C.P.24
SAGE (C.-G.)	C.P.6	SCHWARZ (G.)	57	SPRAGUE (R.-H.)	40	THISTLE (M.-W.)	55	VOLKOVA (M.-I.)	6	WIELAND (H.)	28, 38, 43
SAKAN (T.)	44	SCHWARZENBACH (G.)	C.P.17	SPRAGUE (R.-H.)	40	THOMAS (L.-B.)	11	VOLLMER (H.)	50	WIHLEM (H.)	33
SAKURAI (B.)	23	SCHWECKENDIEK (W.)	C.P.22	SPRUNT (D.-H.)	53	THORMANN (F.)	31	VOLLRATH (R.-E.)	11	WUG (E.-O.)	C.P.12
SALLAUS (H.-R.)	55	SEABER (W.-M.)	29	SRINIVASAN (M.-K.)	C.P.15	TIBA (K.)	34	VON COSEL (H.)	36	WIKAHN (L.)	C.P.11
SAMPSON (W.-L.)	23	SEAMAN (W.)	66	STAHLER (F.)	52	TIMOFEYEV (P.-V.)	C.P.1	VON FREYHOLD (H.)	C.P.17	WILCOX (C.-S.)	59
SANDLER (L.)	C.P.9	SEBBA (F.)	C.P.24	STANBERY (S.-R.)	13	TIOU LAIS (R.)	64	VON PALLOS (K.)	52	WILLAND (M.-L.)	21
SANNIÉ (C.)	12	SEIKEL (M.-K.)	15	STARKESTEFFIN (E.)	52	TO (S.)	23	VON PETERSDORFF (H.-J.)	32	WILLEMART (A.)	11
SANO (I.)	45	SELLERS (A.-L.)	58	STAVELY (H.-E.)	28	TODD (D.)	55	VON STACKELBERG (M.)	C.P.17	WILLEMS (F.)	C.P.23
SARKISOV (E.-S.)	C.P.18	SELLES (E.)	C.P.3	STECKENRRITTER	2	TOMASHOV (N.-D.)	C.P.23	VON VEGH (L.)	52	WILLIAMS (R.-J.)	13, 14
SASAKI (S.)	53	SEMPY (J.-R.)	15	STEELE (W.-I.)	65	TOMINAGA (A.)	28, C.P.9	VORSINA (M.-A.)	C.P.16	WILLIAMS (P.)	27
SATO (M.)	65, C.P.3	SENJU (R.)	48	STEIN (G.-A.)	10	TOMS (B.-A.)	13	WADA (I.)	62	WILSON (H.-S.)	57
SAUVENIER (H.)	C.P.2	SENOH (Y.)	17	STEINKOPF (W.)	31, 32, 33	TOUSSAINT (N.-F.)	15	WAGNER (C.)	C.P.5, C.P.20	WINKLER (O.)	C.P.20
SAVELSBERG (W.)	C.P.18	SERVICNE (M.)	61	STEFANOV (B.-I.)	6	TOWNEND (D.-T.-A.)	C.P.10	WAGNER-ROHM-MICH (M.)	40	WINTER (E.-R.-S.)	C.P.12
SAVOTIANOV (V.-A.)	6	SHAPRANOVSKI (I.-I.)	C.P.8	STEVENS (J.-R.)	10	TRABAUD (L.)	43	WAHRBAFTIG (A.-L.)	C.P.5	WINTERFELD (K.)	36
SCHAFFER (H.)	60	SHANKER (J.)	C.P.8	STEVENS (P.-G.)	10	TRUHAUT (R.)	45	WALDMANN (H.)	36	WISBELOOGE (F.-Y.)	21
SCHAFFER (P.-S.)	66	SHAPIRO (H.)	8	STEVENS (R.-E.)	60	TRUG (E.)	62	WALL (F.-T.)	58	WITTE (G.)	21
SCHAIRES (E.)	51	SHKRIAKIN (F.-M.)	C.P.7	STEVENSON (D.-P.)	C.P.3	TSIEN (S.-T.)	C.P.1	WALLBAUM (H.-D.)	C.P.20	WITTSTADT (W.)	C.P.7
SCHAUM (K.)	C.P.3	SHIMANOUTI (F.)	44	STEWART (W.-T.)	41	TSUCHIDA (R.)	C.P.3	WALTER (J.)	C.P.4	WOLF (V.)	C.P.14
SCHRECHTER (M.-S.)	43	SHIMANO (S.)	48	STILLER (E.-T.)	14	TSUJIMOTO (M.)	48	WALTERS (W.-D.)	C.P.10	WOLFF (H.)	27
SCHREIL (E.)	C.P.20	SHISHAKOV (N.-A.)	C.P.8	STONE (I.)	57	TSUNEBOKA (S.)	14	WARING (W.-L.)	43	WOLFROM (M.-L.)	41, 42
SCHREIL (F.)	3	SIEMOUSEN (H.)	C.P.14	STRASSEN (H.)	3	TSUTSUMI (S.)	8, 9	WASSERMAN (P.)	52	WONG (R.)	63
SCHREMESTER (P.)	C.P.20	SIEWERT (G.)	38	STRATLING (W.)	3	TSUZUKI (Y.)	12, C.P.5	WATKINS (T.-I.)	2	WOODWARD (R.-B.)	23
SCHENCK (R.)	C.P.13, C.P.14	SILBERSTEIN (L.)	53	STRAUCH (A.)	33	TUOT (M.)	10	WATSON (D.-H.)	C.P.21	WORNLEY	C.P.24
SCHERER (R.)	C.P.24	SILVERMAN (L.)	62	STRELL (M.)	23	TUWISS (D.)	18	WEARN (R.-B.)	C.P.13	WRINCH (D.)	46
SCHIEWE (J.)	58	SIMADA (T.)	31	STUART (A.-H.)	24	UEHARA (Y.)	C.P.10	WEBB (G.-B.)	C.P.13	WYART (J.)	5
SCHICKTANZ (S.-T.)	65	SIMAMURA (O.)	19	STUART (A.-P.)	18	UHLE (F.-C.)	21	WEBER (J.-E.)	41	YAMAMOTO (R.)	47
SCHISCHKIN (N.)	4	SIMON (A.)	4	STUBBLEFIELD (F.-M.)	63	ULICH (H.)	C.P.14	WEIBKE (F.)	C.P.16, C.P.19	YANG (E.-F.)	27
SCHLEICHER (A.)	58, 59	SINGER (J.)	C.P.4	STÜCKLEN (H.)	27	ULYANOV (A.-A.)	C.P.7	WEISS (F.-T.)	17	YANOWSKI (L.-K.)	61
SCHMAL (N.-G.)	58	SINGH (S.)	1	STUELL (E.-E.)	13, 14	UMEZAWA (S.)	C.P.4	WEISS (P.)	C.P.14, C.P.22, C.P.23	YEOU TA	C.P.5
SCHMAUSS (O.)	43	SINGH (J.)	C.P.7	SEGAVARA (K.)	6	UPSON (F.-W.)	41	WEISS (R.)	63	YOE (J.-H.)	62
SCHMID (G.)	C.P.3, C.P.21	SINKEL (F.)	1	SEGIMONE (H.)	44	UZUMASA (Y.)	62	WEISS (D.-I.)	42	YOUNG	9
SCHMIDT (F.)	C.P.4	SKRABAL (A.)	C.P.11	SUNDBERG (G.-E.)	47	VALLE (J.)	C.P.21	WEISS (H.-T.)	17	YOUNG (R.-S.)	54, 55
SCHMIDT (S.)	63	SLIV (L.-A.)	C.P.2	SURREY (A.-R.)	37	VANNOTTI (A.)	51	WEISS (J.)	17	YSSUPOVA (S.-M.)	6
SCHMIDT (W.)	C.P.23	SMITH (G.-F.)	61	SWIFT (E.-H.)	60	VAN SUCHTELEN (H.)	C.P.16	WEISS (P.)	C.P.14, C.P.22, C.P.23	YU CHIH CAIU	C.P.23
SCHMIDTZ (H.)	1	SMITH (L.-I.)	30	SWISS (J.)	7	VARTANIAN (A.-T.)	C.P.5	WEITZ (E.)	C.P.4	YUDIN (I.-D.)	C.P.15
SCHNEIDER (A.)	C.P.11, C.P.13	SMITH (R.-L.)	C.P.9	SYRIN (J.-K.)	C.P.13	VAVOGLIS (G.-A.)	10	WENDEROTH (H.)	30	YUSEPHOVICH (A.-A.)	C.P.1
SCHNEIDER (E.)	50	SMITH (S.-W.)	C.P.21	SZEP (O.)	50	VDOVENKO (V.-M.)	2	WERNER (A.-E.-A.)	65	ZEISS (H.)	C.P.12
SCHOON (E.)	C.P.8	SMYTH (C.-P.)	40	TAKAGI (S.)	C.P.14	VELLUD (L.)	24	WESTHAVER (J.-W.)	C.P.2	ZELLER (E.-A.)	50
SCHOFF (C.)	30	SOLACOLN (T.)	47	TALENTI (M.)	6	VERZA (A.)	68	WESTLANNING (H.)	C.P.21	ZELTZINS (J.)	59
SCHRAG (G.)	C.P.8, C.P.16	SOLOMON (J.)	C.P.2	TAMAMUSHI (B.)	C.P.4, C.P.7	VERZAR (F.)	49			ZIEGLER (W.-M.)	15
SCHRÖDER (W.)	3	SOLOVIEFF (V.-E.)	C.P.6	TAMAMUSHI (B.)	C.P.4, C.P.7	VINET (E.)	56			ZIMMERMANN (W.)	63
SCHUBACH (H.-H.)	40	SOLT (A.)	61	TAMURA (K.)	43					ZUFFANTI (S.)	10
		SOMMER (H.)	59	TAMURA (T.)	21					ZUMBOSCH (M.)	4
		SOMOGYI (J.-C.)	49, 50	TANNICH (R.-E.)	67					ZURBA (F.)	3
		SONOL (J.)	56							ZWIENER (K.)	1
		SORENSEN (N.-A.)	7								



P. 17/60

CHIMIE MINÉRALE

Remarques sur la préparation à l'état de pureté du fluor gazeux et sur son analyse; SCHMITZ H. et SCHUMACHER H. J. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 221-225). — Purification du fluor électrolytique par passage dans un condenseur de cuivre refroidi dans l'oxygène liquide; les fluorures de carbone F_2C et F_6C_2 , dont l'halogène est en général souillé par suite de son action sur l'anode de graphite, sont éliminés et on atteint ainsi une teneur de 97,5 0/0 en fluor. Description d'un mode de dosage consistant à combiner le fluor au mercure dans une ampoule de quartz.

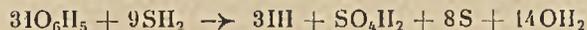
Action de l'acide sulfhydrique sur une solution aqueuse d'acide paraperiodique; BAHL R. K. et SINGH S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 339-342). — Etude des réactions se produisant entre une solution saturée d'acide sulfhydrique et une solution d'acide paraperiodique à 1 0/0. Ces réactions s'effectuent en deux temps :



Il y a ensuite réaction, en un second temps, de SH_2 sur I_2 :



L'équation résumant la réaction totale est donc :



La seconde réaction ne débute que lorsque la première est complètement terminée, c'est-à-dire lorsque tout IO_6H_5 a été réduit en I_2 .

Etude spectroscopique des produits d'une installation de production d'arsenic; BOROVICK S. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 210-211). — On a examiné différents sous-produits, en particulier les poussières de dépoussiérage Cottrell obtenues à partir des gaz dégagés de divers fours, ainsi que les produits de divers traitements de ces résidus. L'examen spectroscopique a montré où se concentrent plus particulièrement divers éléments tels que Te, Ge, In, Cd, Sn, Bi, Sb.

La réduction du pentoxyde de niobium par l'hydrogène; GRUBE G., KUBASCHEWSKI O. et ZWIAUER K. (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 885-888). — L'oxyde Nb_2O_5 , chauffé en courant d'argon à 1300 ou 1150°, se réduit en NbO_2 . Il en est de même si on le chauffe en courant gazeux constitué par des mélanges $H_2 + OH_2$ dans lesquels la pression partielle de OH_2 est 11,3 ou 31,7 mm Hg, la température d'équilibre augmentant avec la pression partielle de OH_2 . Avec un mélange $H_2 + OH_2$ où la pression partielle de OH_2 est 1,44 mm Hg, l'équilibre est atteint à 1350° mais le solide obtenu a une composition correspondant à la formule Nb_2O . Il en est de même avec H_2 sec. On peut interrompre la réduction avant l'équilibre lorsque la composition du solide passe par les états qui correspondraient aux formules Nb_2O_3 et NbO . Ces divers solides, ainsi que Nb_2O_5 et le métal ont été soumis à l'examen roentgéno-graphique. Les diagrammes Debye-Scherrer montrent que les produits correspondant aux compositions NbO_2 , NbO et Nb_2O ont bien une individualité chimique, caractérisée par des raies spéciales du spectre Debye. Par contre, les raies du produit correspondant à la composition Nb_2O_3 sont la réunion de celles des produits NbO et NbO_2 . Le mélange équimoléculaire de ceux-ci a le même diagramme que le produit de composition Nb_2O_3 , qui n'est donc pas une individualité chimique.

Sur la réduction par l'hydrogène du pentoxyde de niobium en sous-oxyde ONb_2 ; KUBASCHEWSKI O. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 284-287). — Confirmation des résultats généraux publiés par G. Grube, O. Kubaschewski et K. Zwiauer (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 885), avec les précisions suivantes. L'hydrogène doit être particulièrement pur et absolument sec, et la réduction très prolongée (jusqu'à 144 heures à 1330°C ou 44 h à 1700°). Les diagrammes Debye-Scherrer précédemment donnés pour NbO et Nb_2O doivent être rectifiés car ils contenaient certaines lignes faibles attribuables à NNb ou CNb , et en outre celui de NbO contenait des lignes attribuables à Nb et à Nb_2O .

Sur la question des oxydes inférieurs du niobium et sur un sous-nitrate de niobium; BRAUER G. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 397-402). — La réduction de Nb_2O_5 par H_2 sec à haute température permet d'obtenir un produit dont la teneur en Nb est d'environ 92 0/0. Mais ce n'est pas l'oxyde Nb_2O , comme l'ont indiqué Grube, Kubaschewski et Zwiauer (*Z. Elektrochemie*, 1939, **45**, 885). Il ne contient pas d'oxygène. C'est le sous-nitrate NNb_2 . Il cristallise avec un réseau hexagonal compact d'atomes de Nb , les atomes N occupant les plus grands vides. Constantes de réseau : $a = 3,058 \text{ \AA}$; $c = 4,961 \text{ \AA}$. Densité 8,08.

Sur la formation du carbone pur élémentaire à partir du charbon de sucre; HOFMANN U. et SINKEL F. (*Z. anorg. Chem.* 1940, **245**, 85-102). — Préparation de divers échantillons de charbon de sucre à partir de saccharose pur, d'abord par carbonisation à 300°, puis chauffage du produit ainsi obtenu à diverses températures s'échelonnant de 300 à 1100° dans un courant d'hydrogène. A 300°, le charbon de sucre contient 63,4 0/0 de carbone, 2,5 0/0 d'hydrogène et 34,1 0/0 d'oxygène; ce n'est que pour une température de carbonisation de 1000° que la teneur en carbone dépasse 99 0/0, à 1100°, celle-ci est très voisine de 100 0/0. Etude aux rayons X, mesure de la conductibilité électrique et détermination de l'acidité vis-à-vis de l'hydroxyde de sodium des divers échantillons ainsi préparés; étude chimique du charbon préparé à 300°, par traitement aux solvants: acétone, pyridine. A 300°, le charbon de sucre renferme déjà des germes de graphite; à 1000° et 1100°, le spectre est celui du graphite; la résistivité est $4,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ et à 1100°, la distance entre feuillets est 3,5 Å et la distance entre atome de carbone est 1,38 Å (pour du graphite pur Kropfmühl à 0,39 0/0 de cendres, on a respectivement $2,5 \cdot 10^{-2}$, 3,35 Å et 1,417 Å). Considérations sur les relations existant entre les composés polycycliques et la formation des germes de graphite.

Sur l'intercalation du chlorure ferrique dans le réseau cristallin du graphite; RÜDORFF W. et SCHULZ H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 121-156). — Le graphite fixe du chlorure ferrique par chauffage avec ce sel anhydre. Etude aux rayons X du produit obtenu. Selon les conditions, la proportion de l'halogénure au carbone est variable et peut atteindre 1 Cl/Fe pour 5,2 C; la répartition des molécules de chlorure ferrique a lieu suivant des couches alternant avec 3,2 ou 1 feuillets de graphite; deux feuillets entre lesquels est intercalée une couche de chlorure sont séparés par une distance de 9,37 Å. Etude de l'arrangement des molécules du sel ferrique par rapport aux atomes de carbone. Mesure du phénomène thermique accompagnant la formation du système et de la susceptibilité magnétique; le moment magnétique de l'ion Fe^{+++}

n'étant pas changé, une liaison atomique ou coordinative entre atomes de carbone et ions ferriques est exclue. Par lavage à l'eau ou avec des solutions acides, une partie du chlorure ferrique est éliminée; à basse température, il y a réaction avec l'ammoniac liquide et formation d'une hexammine.

Sur la solution du brome dans le réseau cristallin du graphite, graphite bromé; RÜDORFF W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 383-390). — Du graphite placé dans une atmosphère saturée de brome, à la température ordinaire, absorbe 84 0/0 de cet halogène, c'est-à-dire un atome de brome pour 8 atomes de carbone; le brome est rapidement éliminé sous l'action d'un courant d'air. Les résultats fournis par l'étude röntgographique du système obtenu sont interprétés par une distribution consistant en une couche d'atomes de brome alternant avec deux feuillets de graphite séparés par une distance réticulaire égale à 3,35 Å; la distance existant entre les feuillets de graphite entre lesquels est intercalée le brome est de 7,05 Å, de sorte que la distance périodique dans le réseau résultant de la « solution » de brome dans le graphite est 10,40 Å.

Etudes sur l'acide cyanhydrique. XI. Constitution du composé double de cyanure d'hydrogène et de chlorure d'aluminium; HINKEL L. E. et WATKINS T. I. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 407-409). — Par l'étude de l'action du brome sur l'acide cyanhydrique et sur le composé double avec Cl_3Al ($\text{Cl}_3\text{Al} \cdot 2 \text{CNH}$) on montre que ce composé est vraisemblablement un composé moléculaire de Cl_3Al avec l'iminoformylcarbylamine.

Synthèse de l'hydrure d'étain par action de l'hydrogène atomique sur le chlorure; VDOVENKO V. M. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 801-803). — La formation d'hydrure d'étain par action de l'hydrogène atomique sur le chlorure d'étain n'avait été démontrée jusqu'ici que par le dépôt d'étain métallique dû à la décomposition de l'hydrure entraîné par le courant gazeux.

Si, après cessation de la décharge produisant l'hydrogène atomique, on fait passer dans le tube à réaction un courant d'hydrogène qui traverse ensuite des tubes contenant une solution de SO_4Ag_2 , on peut y recueillir le précipité noir donné par SnH_4 et y doser l'étain. L'addition, à l'hydrogène réagissant sur le chlorure, de petites quantités de CH_4 (0,1 à 7 0/0) augmente notablement la quantité de SnH_4 décelée par SO_4Ag_2 . L'addition de 10 0/0 de méthane est, par contre, sans effet important. (Anglais.)

La kernite (Rasorite) $\text{B}_3\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 4 \text{OH}_2$; MENZEL H. et SCHULZ H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 157-220). — Etude détaillée de la kernite ou rasorite, nouveau minéral découvert en 1925 en Californie. Indications géologiques. Description morphologique: cristaux monocliniques. Etude des hydrates du tétraborate de sodium; examen röntgographique; domaine d'existence de la kernite: $\text{B}_3\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 4 \text{OH}_2$. Le point de transformation de l'hydrate à 10 OH_2 en kernite est à 58°,2 et celui de l'hydrate à 10 OH_2 en pentahydrate est à 60°,6, avec un point métastable 5 $\text{OH}_2 \rightarrow 4 \text{OH}_2$ vers 39°. Préparation synthétique de ce minéral et mesures cristallographiques. Enfin, la probertite (5 B_2O_3 , ONa_2 , 2 OCa), la colémanite (3 B_2O_3 , 2 OCa , 5 OH_2) et l'ulexite (5 B_2O_3 , ONa_2 , 2 OCa , 16 OH_2) font l'objet d'une étude plus sommaire. Considérations sur la formation des gisements de kernite de Californie.

Mesures sur les systèmes dispersés du métaphosphate à haut degré de polymérisation de Tammann; LAMM O. et MALMGREN H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 103-120). — Description de la prépa-

ration du métaphosphate de Tammann dont l'étude a été reprise en 1923-1924 par Pascal. Etude de la vitesse de sédimentation dans différentes solutions. On a trouvé des poids moléculaires respectifs de 20.000 et de 100.000 à 140.000 dans une solution chlorhydrique et dans une solution de sulfocyanure de sodium.

Recherches sur le remplacement isomorphique des éléments dans les phosphates alcalins et alcalino-terreux; KLEMENT R. et STECKENREITER F. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 236-253). — Préparation et étude röntgographique des phosphates doubles de calcium, strontium, baryum et de sodium et potassium sous leurs deux variétés de haute et basse températures, correspondant à deux formes cristallines différentes. Etude aux rayons X de mélanges de pyrophosphate de calcium, de carbonate de calcium, de silice et de sulfate et de carbonate de sodium ou de potassium, fondus à une température convenable de 900° à 1500°. Dans le phosphate de calcium et de sodium le phosphore cède facilement sa place au silicium et au soufre, sans altération de la structure; dans le phosphate de calcium et de potassium il y a, pour certaines proportions, déformation du réseau.

Recherches expérimentales sur l'oxydation directe sous pressions élevées. Les oxydes de strontium, baryum, plomb, manganèse et cobalt; HOLTERMANN C. B. (*Ann. Chimie*, 1940, **14**, 121-206). — L'auteur a étudié des systèmes oxyde inférieur-oxyde supérieur-oxygène sous des pressions variables allant jusqu'à 300 atm.: 1° O_2Sr pur a été préparé par déshydratation de $\text{O}_2\text{Sr} \cdot 8 \text{OH}_2$ en opérant sous vide à 0-5° ou sous pression de 150-200 atm. à 100-150° pour éviter la réaction $2 \text{O}_2\text{Sr} + 2 \text{OH}_2 \rightarrow 2 (\text{OH})_2\text{Sr} + \text{O}_2$. Sous pressions inférieures à 1 atm., la dissociation de O_2Sr a été étudiée à 325-350° par une méthode statique différentielle. La réaction $2 \text{O}_2\text{Sr} \rightleftharpoons 2 \text{OSr} + \text{O}_2$ est strictement réversible mais de très faible vitesse. Sous pressions élevées allant jusqu'à 250 atm. on doit opérer en présence de O_2 parfaitement desséché. On a fait une étude préalable du système $\text{O}_2\text{Ba}-\text{OBa}-\text{O}_2$ dans les mêmes conditions expérimentales. Seul OSr libre est capable de s'oxyder et on a mis au point une méthode de préparation de OSr pur. Finalement on a établi l'équation et la courbe d'équilibre donnant la tension de dissociation entre 315 mm Hg et 105 atm. et entre 322 et 600° C. 2° Si on se place dans des conditions efficaces (pression de 200 atm., produits très finement divisés obtenus par dissociation à basse température), l'oxydation de OPb et la dissociation de O_2Pb conduisent l'une et l'autre à la formation de deux oxydes salins non peroxydables, à savoir: pour $t < 460-470^\circ$, l'oxyde $4 \text{O}_2\text{Pb} \cdot 3 \text{OPb}$ ou O_{11}Pb_7 noir, et pour $t > 460-470^\circ$ l'oxyde $2 \text{O}_2\text{Pb} \cdot 2 \text{OPb}$ ou O_7Pb_3 rouge. Ils sont caractérisés par leur action sur NO_3H et les diagrammes aux rayons X. Dans des conditions moins efficaces, on observe la formation de solutions solides, en particulier de $\text{O}_{11}\text{Pb}_7\text{-OPb}$ et de ses mélanges avec O_4Pb_3 . On a isolé un nouveau métaplombate de sodium $\text{PbO}_2 \cdot \text{ONa}_2$, aq., jaune. 3° L'oxydation sous pression de OMn conduit à une solution solide, O_3Mn_2 , dont la limite théorique est MnO_2 et dont la limite pratique correspond à $\text{MnO}_{1,95-1,96}$, mélange de O_3Mn_2 avec O_2Mn . $\text{O}_3\text{Mn}_2 \beta$ n'est pas peroxydable; O_4Mn_3 s'oxyde en $\text{O}_3\text{Mn}_2 \beta$. 4° L'oxydation de OCos arrête à l'oxyde salin O_4Co_3 . 5° L'oxydation de ONi est toujours très faible ONi 1,06-1,07 au maximum. 6° L'oxydation directe sous pression même très élevée est rigoureusement impossible pour Bi_2O_3 , OCa , OMg , Ogl , OCd , OZn , etc...

La réaction entre le kaolin cuit et la chaux en solution aqueuse. I. L'activité du kaolin cuit;

STRÄTLING W. et STRASSEN II. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 257-266). — Un kaolin, dont la composition a été établie par une analyse préliminaire a été chauffé à des températures comprises entre 110° et 1100°. Quelques déterminations de perte de poids de grosseur de grain (vitesse de sédimentation), de structure ont été effectuées en fonction de la température de chauffe. Mis au contact de l'eau de chaux à la température de 20°, les divers produits fixent de l'oxyde de calcium dans une proportion qui dépend, toutes choses égales d'ailleurs, de la température de calcination du kaolin. La quantité absorbée est maximum pour une température d'activation de 500-700° et une durée de contact de 40 jours et elle correspond à une fixation de trois molécules de chaux pour une molécule de silicate $2\text{SiO}_2 \cdot \text{O}_3\text{Al}_2$. On a également mesuré l'effet thermique accompagnant la réaction; il est maximum pour une température de calcination de 500°. — **II. Les produits de réaction dans le système chaux-silice-argile-eau**; ID. (*Ibid.*, 1940, **235**, 267-278). — Etude des substances qui prennent naissance au cours de l'action de la chaux sur le kaolin cuit, en milieu aqueux. La formation des deux silicates hydratés:



est une mise en évidence. Ces composés sont stables en présence d'eau de chaux saturée.

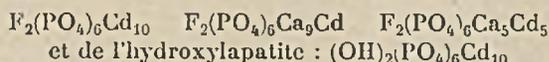
Transformations de l'astrakhanite; DRUZHININ I. G. (*C. R. Acad. Sc. U.R.S. S.*, 1939, **23**, 921-924). — Les courbes de chauffage de l'astrakhanite synthétique, $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg} \cdot 4\text{OH}_2$, et d'échantillons venant de dépôts de lacs salés montrent trois points de transformation endothermique. A 105° transformation en lówéite $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg} \cdot 2\text{OH}_2$; à 215° anhydrisation et formation d'une association $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg}$ qui ne présente plus les effets endothermiques de SO_4Na_2 , ni de SO_4Mg ; à 625° transformation de polymorphisme. Les courbes de refroidissement, l'analyse chimique et les mesures optiques sur les cristaux confirment cette interprétation des faits. Le composé anhydre $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg}$ fond à 670°. (Anglais.)

Etude sur les sélénates des métaux de la série magnésienne; KLEIN A. (*Ann. Chimie*, 1940, **14**, 263-317). — L'acide sélénique a été préparé par oxydation de Se rouge en SeO_2 par NO_3H puis de SeO_2 en SeO_3 par ClO_4H à chaud, et cristallisation du monohydrate. Les sélénates de Mg, Mn, Co, Ni, Cu, Zn et Cd ont été préparés en neutralisant l'acide sélénique par les carbonates de ces métaux, et en les faisant recristalliser deux fois dans l'eau. On a ensuite établi les diagrammes de solubilité des sélénates dans l'eau et étudié la déshydratation des hydrates riches en eau, à température constante et à température linéairement croissante en fonction du temps. Ce travail précise le domaine d'existence de 29 espèces chimiques dont 10 sont nouvelles: 2 sélénates anhydres (Mg, Zn), 4 monohydrates (Mn, Co, Ni, Zn), 1 hydrate (Ni), 2 tétrahydrates (Co, Ni) 1 hydrate à $4,5\text{OH}_2(\text{Mg})$. Enfin une comparaison systématique entre les sélénates et les sulfates fait ressortir que l'analogie, si étroite au point de vue cristallographique entre les hydrates de l'une et de l'autre séries, est au contraire assez lâche au point de vue déshydratation et même au point de vue existence des hydrates.

Sur les ammoniacates supérieurs des sels complexes. Déterminations tensimétriques; SPACU G. et VOICHESCU P. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **245**, 341-351). — Etude des tensions de dissociation des complexes ammoniés du chlorure de zinc et de la toluidine, de la benzidine et de la dianisidine. Mise en évidence des nombreux ammoniacates correspondant aux

discontinuités des tensions et à leur températures de stabilité.

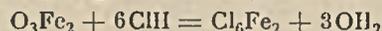
Phosphates basiques des métaux divalents. V. Phosphate et hydroxylapatite de cadmium; KLEMENT R. et ZUREDA F. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 229-235). — Préparation du phosphate neutre de cadmium $(\text{PO}_4)_2\text{Cd}_3 \cdot 5\text{OH}_2$. Etude aux rayons X des fluophosphates:



Ces composés sont plus difficiles à obtenir que ceux des métaux alcalino-terreux et de plomb.

Periodates d'yttrium, d'erbium et de cérium; BAILL R. K. et SINGH S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 375-378). — Y, Ce et Er forment comme les autres terres rares par addition d'une solution diluée d'acide periodique à une solution froide d'un de leurs sels solubles ou par réaction à l'ébullition d'une suspension de paraperiodate disodique avec un excès d'un de ces sels en solution un mesoperiodate $\text{IO}_5\text{Y} \cdot 4\text{OH}_2$. Y se distingue des autres terres rares en ce qu'il forme en outre un periodate supplémentaire. Le diorthoperiodate d'yttrium, $\text{I}_2\text{O}_{13}\text{Y}_4 \cdot 11\text{OH}_2$ ou $\text{I}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{O}_3\text{Y}_2 \cdot 11\text{OH}_2$.

Recherches sur l'obtention du fer à partir des oxydes ou produits oxydés aux moyen du gaz chlorhydrique; DIEPSCHLAG E. et MEISSNER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 409-428). — Etude de l'action du gaz chlorhydrique sur les oxydes de fer:



Préparation des chlorures de fer à partir des minerais de fer; accélération de la réaction par addition de carbone ou par réduction partielle préliminaire; influence de la grosseur des particules. La réduction du chlorure ferreux par un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone à 600° fournit du fer pulvérulent dont la teneur en chlore est insignifiante.

Quelques observations sur la décomposition de l'oxydure de fer; KANZ F. et SCHEIL F. (*Arch. für Eisenhüttenwesen*, 1939, **12**, 481-484).

Sur les processus de transformation par chauffage de l'hydroxyde ferrique γ et du carbonate de cadmium, ainsi que de leur mélange stœchiométrique; SCHRÖDER W. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 680-697). — On utilise, comme indicateur des réactions produites par échauffement, les variations du pouvoir ionisant de l'émanation de thorium dégagée, à chaque température considérée, l'hydroxyde ferrique ayant été précipité d'une solution contenant du nitrate de radiothorium. Ces variations de l'ionisation observée renseignent sur les changements de structure et de nature du solide étudié, que l'on suit, partiellement, par examen roentgéno-graphique et par analyse. $\text{FeOOH} \gamma$ perd son eau d'adsorption à 150°, puis son eau d'hydratation, surtout à 250°. $\text{O}_3\text{Fe}_2 \gamma$ formé se transforme à 350° en $\text{O}_3\text{Fe}_2 \alpha$. Dans les mélanges avec CO_2Cd , on observe à 350° la dissociation du carbonate. A 500° les deux oxydes commencent à réagir, avec augmentation du pouvoir ionisant de l'émanation, jusqu'à 730°. Il y a là un état intermédiaire avant la formation du spinelle, dont la cristallisation s'observe de 730° à 800°. A 900°, le spinelle se dissocie, et OCd se volatilise. L'augmentation de la durée de chauffage à chacune des températures d'observation abaisse les températures de transformation.

Contribution à la connaissance de la formation et de la réduction du ferrite de zinc dans

les conditions de la métallurgie du zinc. Communication préliminaire; SIMON A. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 458-480). — Après grillage à 900° de sulfure de zinc additionné de quantités variables de SFe, on a établi, par l'analyse chimique, l'examen microscopique et la roentgéographie des produits du grillage, avant et après enlèvement de OZn par une solution ammoniacale de ClNH₄, qu'il se forme seulement du métaferrite Fe₂O₃.OZn, le zinc présent en excès sur cette composition pouvant être à l'état de sulfure ou d'oxyde conservant leur individualité cristallographique, et contenus dans des grains de métaferrite. Le métaferrite synthétique est réductible par l'antracite, le graphite, CO, aux températures employées pour la réduction industrielle de OZn. La réductibilité du métaferrite formé par grillage de la blende sera étudiée ultérieurement.

Les aluns anhydres de fer. SCHISCHKIN N. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 226-228). — Préparation et analyse des sulfates doubles anhydres de fer et de sodium (SO₄)₂FeNa, de fer et de potassium (SO₄)₂FeK, de fer et d'ammonium (SO₄)₂FeNH₄. Ce sont tous les trois des poudres cristallines jaune crème constituées par des cristaux tabulaires à six pans.

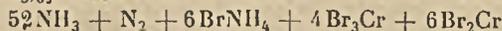
Iodure de fer carbonyle; HIEBER W. et LAGALLY H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 295-304). — Préparation de l'iodure de fer tétracarbonyle I₂Fe(CO)₄; par décomposition, ce corps fournit l'iodure ferreux I₂Fe. Au cours de celle-ci, on peut obtenir successivement, par chauffage dans l'hydrogène, l'azote ou le gaz carbonique : le diiodure de fer dicarbonyle I₂Fe(CO)₂, substance brun foncé, puis le monoiodure de fer dicarbonyle IFe(CO)₂. Ce dernier fournit en définitive une petite quantité de monoiodure de fer IFe rouge clair.

Sur les métaux carbonyles. XXXIV. Le système iodure de fer II — Oxyde de carbone (sur le mécanisme de la réaction d'un gaz sur un solide); HIEBER W. et LAGALLY H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 305-320). — Préparation de l'iodure de fer tétracarbonyle, à la température ordinaire (18-20°):

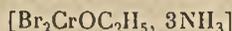


Etude des facteurs de la réaction (durée, pression). La quantité d'iodure de fer tétracarbonyle est une fonction logarithmique de la pression.

Sur le comportement du bromure de chrome III actif vis-à-vis de l'éther; HEIN FR. et GRAFT H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 334-340). — Etude de la décomposition thermique du bromure de chrome III hexammine :



Par traitement à l'éther du produit fixe (4Br₃Cr + 6Br₂Cr), le bromure de chrome Br₃Cr reste comme résidu et l'éthylate Br₂CrOC₂H₅ passe en solution; le passage d'un courant de NH₃ dans cette dernière provoque la formation du complexe ammonié :



Le résidu de bromure Br₃Cr donne lieu à une réaction vive au contact de l'eau, du méthanol et de l'éthanol, mais est indifférent vis-à-vis de l'éther.

Sur la solubilité de l'acide tungstique et du paratungstate d'ammonium dans l'ammoniacque; DAWILH W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 1-12). — La phase solide en équilibre avec la solution aqueuse à 19° et pour une concentration en ammoniac inférieure à 4 0/0 est le paratungstate :



A la même température et pour une concentration en ammoniac supérieure à 4 0/0, la phase solide en équilibre contient 1,2 à 1,3 molécule d'ammoniac par molécule d'anhydride tungstique. Au point de transformation la solution contient environ : NH₃ 4 0/0, WO₃ 26 0/0. A 19° et sous une pression de gaz ammoniac de 1 atm., la solution contient : NH₃ 18,3 0/0, WO₃ 31,5 0/0. Etude de l'évolution du système WO₃-NH₃-OH₂ en fonction du temps.

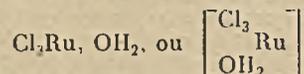
Phosphures d'uranium; HEIMBRECHT M., ZUMBUSCH M. et BILTZ W. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 391-401). — Préparation de produits binaires phosphore uranium par action directe des deux éléments l'un sur l'autre, soit en tube de quarts scellé sous vide, soit par passage de vapeurs de phosphore sur le métal. Les compositions des substances obtenues vont de P_{0,41}U à P_{2,07}U. Etude des tensions de dissociation de ces produits, et examen de ceux-ci aux rayons X. Ce travail aboutit à la mise en évidence des composés définis : P₂U, P₄U₃ (structure du type P₄Th₃) et PU (structure du type ClNa).

Sur l'analogie de structure des phosphures d'uranium et de thorium; ZUMBUSCH M. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 402-408). — Analogies de structure entre les phosphures de thorium et ceux d'uranium. Les phosphures P₄U₃ et P₄Th₃ sont isomorphes. Le phosphure PU est à rapprocher de la phase « PTh ».

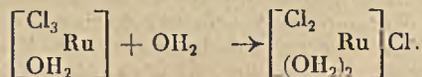
Composés de coordination du cuivre avec la propylènediamine; NEOGI P. et MANDOL K. L. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 433-436). — Les sels complexes de Cu de la propylènediamine étaient jusqu'ici inconnus. On a cependant obtenu des sels de propylènediamine par addition de deux molécules de propylènediamine à une molécule d'un sel soluble de Cu en solution aqueuse. Les sels obtenus, de bis-propylènediamine, sont de couleur violette, très solubles dans l'eau avec formation de belles solutions violettes. La propylènediamine a été combinée successivement à Cl₂Cu, Br₂Cu, I₂Cu, SO₄Cu, (NO₃)₂Cu, tartrate de Cu, campho-sulfonate de Cu, (OH)₂Cu, nitronate de Cu et acétate de Cu. On a mesuré le pouvoir rotatoire des sels organiques.

La transformation du sulfure de mercure noir en sulfure rouge par chauffage, KRUSTINSONS J. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 352-354). — Etude des conditions de transformation du sulfure de mercure précipité en cinabre artificiel. Rôle de l'humidité et des impuretés.

L'isomérisie des hydrates du trichlorure de ruthénium; GRUBE G. et FROMM G. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 661-667). — On obtient du chlorure de Ru^{III} exempt de chlorure de Ru^{IV} par réduction électrolytique du trichlorure commercial en solution dans ClH 2n, évaporation à sec en courant de ClH et séchage sur SO₄H₂ concentré sous vide. Il correspond à la formule :



avec une coordinance 4 du métal. Sa solution fraîche dans l'eau glacée ne contient pas de Cl ionique. Lentement à froid, plus vite à chaud, elle vire du vert brun au vert émeraude et contient alors 1 atome Cl ionisé par atome de Ru, suivant la réaction :

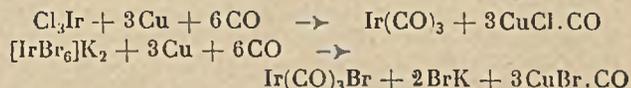


La même réaction se produit en solution dans ClH 0,1 n. La proportion de Cl ionisé n'augmente pas au delà de 1 at., même après chauffage prolongé, à condition d'éviter le contact avec l'air. La conductibilité électrique moléculaire du complexe vert émeraude est voisine de 100, correspondant à un sel à 2 ions. Le chauffage des solutions aqueuses ou chlorhydriques provoque un virage du vert émeraude au brun jaunâtre, sans changement de teneur en Cl ionisé, vraisemblablement par une isomérisation *cis-trans* telle que :

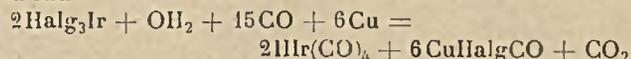


Sur l'iridium carbonyle; HIEBER W. et LAGALLY H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **245**, 321-333). — Préparation sous haute pression d'oxyde de carbone de dérivés de

l'iridium carbonyle. La réaction a lieu en présence de cuivre (revêtement intérieure de l'autoclave). Les réactions correspondant aux substances utilisées comme points de départ et aux produits obtenus sont les suivantes :



Préparation de l'iridium tétracarbonyle $\text{Ir}(\text{CO})_4$ et du chlorure d'iridium tétracarbonyle $\text{Ir}_3(\text{CO})_4\text{Cl}_9$. Il existe un hydruure d'iridium tétracarbonyle que l'on peut préparer à partir du trichlorure d'iridium en présence d'eau :



GÉOCHIMIE

Rôle joué, dans la diffusion de l'hélium, par la structure plus ou moins compacte des cristaux; HEILING E. K. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 274-277). — Les cristaux à structure lâche laissent facilement échapper l'hélium par diffusion et sont par suite inaptes à la détermination de l'âge géologique. Des résultats valables ne peuvent être obtenus qu'avec des cristaux à structure compacte, exempts autant que possible d'inclusions, non sujets à transformations, et surtout exempts de clivages. (Anglais.)

Le molybdène dans les eaux minérales, les eaux de mine et les eaux de surface; NOVOKHATSKY I. P. et KALININ S. K. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 278-279). — La spectroscopie permet de doser Mo dans le résidu sec des eaux. Dans les eaux minérales, sa teneur est très variable, parfois nulle, le maximum correspondant aux eaux thermales en relation avec des diorites et des granits. Dans les eaux de mines, la présence du molybdène est liée en général à son existence dans les minerais, ceux de Cu en particulier. Le molybdène est absent des eaux superficielles, y compris celles de lacs salés. (Anglais.)

Nouvelles données sur la distribution de l'indium dans le Kazakhstan; BOROVICK S. A. et PROKOPENKO N. M. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 925-927). — Dans trois régions : le Djungar Alatau, la région nord-ouest du Balkhash et la chaîne du Karatau, les minerais de Zn peuvent servir de matière première pour l'extraction de l'indium. (Anglais.)

Etude physicochimique de l'alunite du dépôt de Zaglik (Transcaucasie) MIR-ALI KASHKAI (*C. R. Acad. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 931-934). — L'analyse chimique correspond à 56 0/0 d'alunite potassique $\text{OK}_2 \cdot 2,5 \text{O}_3\text{Al}_2 \cdot 3,5 \text{SO}_3 \cdot 4\text{OH}_2$ et 44 0/0 d'alunite sodique (ONa_2 remplaçant OK_2). L'analyse spectroscopique montre l'absence d'éléments autres que les isomorphes de Al (faibles lignes de Cr et Ga). L'analyse thermique révèle une réaction endothermique à 520° (perte d'eau), un effet exothermique à 735° et une seconde réaction endothermique à 804-815° (séparation de SO_3). (Anglais.)

L'altération de l'allanite; HATA S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 301-311). — Les produits d'altération par les intempéries de l'allanite de Siraiwa et de Nogisawa dans la région granitique d'Abukuma ont été analysés. Ils sont constitués principalement par des oxydes hydratés de Fe et de Al avec SiO_2 et un peu de CO_2 ; leur teneur en O_2Th est élevée et celles en terres rares et en chaux sont très faibles si on les compare avec celles du même minéral non altéré. L'altération de l'allanite commence par la dissolution des terres rares

lorsque le minéral est attaqué par une eau naturelle chargée de carbonates alcalins qui proviennent de l'action de CO_2 et OH_2 sur des minéraux renfermant des métaux alcalins. L'accumulation de O_2Th et la diminution des terres rares sauf O_3Ce_2 dans les produits d'altération de l'allanite peuvent être expliquées expérimentalement par la différence de solubilité de ces constituants dans une solution de carbonate alcalin renfermant du silicate alcalin. La corrélation entre la constitution chimique de l'allanite et sa résistance à l'altération a été étudiée sur différents échantillons. Le minéral peut être attaqué quand le rapport du fer total calculé en O_2Fe_2 à O_3Al_2 est inférieur à 1,3 et la teneur en O_2Th plus élevée que 1,5 0/0 environ. (Anglais.)

Sur le métamorphisme de contact des phosphorites; BEZRUKOV P. L. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 282-284). — Le dépôt de Teshiktass constitue un exemple, jusqu'ici sans analogue, du métamorphisme de phosphorites sédimentaires en apatite en lits, par l'action d'intrusions de roches ignées. On y reconnaît, outre une action thermique, l'action chimique de constituants volatils amenés par l'intrusion de granite. (Anglais.)

Transformation de verres naturels en roches cristallines par recuit sous haute pression de gaz et de vapeur d'eau; MICHEL-LÉVY A. et WYART J. (*C. R.*, 1941, **212**, 89-91). — Des verres amorphes, verres acides d'origine terrestre (obsidienne de Lipari, ponce de dacitoïde de la Martinique) ou d'origine cosmique (tectique du Kouang Tchéou Wan), verres basiques (obsidienne du Cantal) ont été soumis à l'action de hautes pressions (4000 kg/cm²) résultant de l'action d'explosifs au sein de bombes en acier, en présence d'eau sous pression partielle de 700 kg/cm², et à un recuit de 14 à 23 jours entre 500 et 700°. Dans ces conditions on a observé dans tous les cas la naissance et l'évolution des cristaux, orthose, quartz, cristobalite, feldspath, angite. Les verres acides montrent une évolution beaucoup plus profonde que les verres basiques. Dans les verres riches en silice, c'est le feldspath qui se forme le premier si la teneur en alcalis est grande; c'est la cristobalite — se transformant ensuite en quartz — si la teneur en alcalis est faible.

Minéraux des placers de la Rivière Jaune; (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 51-52). — Dans les sables noirs extraits de puits dans la vallée de cette rivière (région du Krivoy Rog), on a trouvé les minéraux suivants : monazite, zircon, cassitérite, topaze, or, tourmaline, grenat, rutile, ilménite, sphène, anatase, magnétite, hématite, limonite, feldspaths, hornblende, pyroxène, épidote, pyrite, quartz, les 4 premiers étant les plus intéressants. (Anglais.)

Sur les cristaux géants d'aégitrite-augite des roches plutoniques de Greymakha-Vyrmes (Péninsule de Kola); POLKANOV A. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 935-937). Dans des ijolite-urtite-pegmatite à grains géants, se trouvent des attachements subparallèles d'aégitrite-augite dont la longueur atteint fréquemment 30-50 cm. Un cristal avait pour dimensions $110 \times 35 \times 20$ cm. Analyse chimique et constantes optiques de cet échantillon. (Anglais.)

Sur la genèse du dépôt de minéral de fer de Novo-Troytzki, du type Khalilov; THEODOROVITCH G. I. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 270-273). — L'étude du dépôt de Novo-Troytzki établit son origine sédimentaire normale, d'où l'on conclut, en général, à l'origine sédimentaire des dépôts du type Khalilov, et non à leur formation par une altération particulière d'une ancienne croûte de serpentines. (Anglais.)

L'arsenic dans les apatites des toundras de Khibiny; GILEVA Z. M. et MELENTIEV B. N. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 118-119). — Le dosage a été fait par attaque à ClH concentré, puis réduction de As à l'état métallique par l'hyphosphite (méthode de Tiele) et examen néphélométrique. Des échantillons d'apatites de huit dépôts ont donné des pourcentages d'As allant de 0,00006 à 0,00024 0/0, sans qu'on puisse établir une relation entre ce 0/0 et le type du dépôt.

Composition chimique des apatites de Khibiny; VOLKOVA M. I. et MELENTIEV B. N. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 120-122). — Analyse complète de onze échantillons provenant de 8 dépôts. Dosages de P_2O_5 , OCa, OSr, O_3Cr_2 , O_3Fe_2 , O_3Al_2 , TiO_2 , Omg, OMn, V_2O_5 , SiO_2 , OH₂, Zr, F, As_2O_5 . Sous le rapport de la composition, toutes les apatites situées sous le même grand arc forment un ensemble homogène. Deux dépôts géographiquement et géologiquement isolés sont différents par leur teneur plus élevée en terres rares et Sr. (Anglais.)

La montmorillonite de « West-Sulyukta »; YSSUROVA S. M. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 212-214). — On a étudié les argiles accompagnant les dépôts de lignite. La présence de montmorillonite se révèle par l'analyse chimique (haute teneur en Mg : 5,18 0/0, rapport SiO_2/Al_2O_3 égal à 4). L'analyse thermique indique les effets endothermiques de la montmorillonite à 160 et 800° et ceux de la kaolinite à 650 et 920°. L'examen aux rayons X révèle kaolinite et montmorillonite, celle-ci constituant à elle seule les parties colloïdales. On considère que la montmorillonite est la formation primitive en milieu alcalin et que l'acide humique du dépôt carbonneux a transformé partiellement la montmorillonite en kaolinite. (Anglais.)

Minéraux nouvellement découverts près du cours moyen du Bug méridional; SAVOSTIANOV V. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 285-286). — On attribue à l'action d'un épimagma granitique acide et riche en constituants volatils sur des gneiss à pyroxènes-plagioclases la formation de minéraux tels que pyrrothine, chalcopyrite, molybdénite, graphite, spinelles ferrugineux.

Découverte de deux nouveaux spécimens du météorite de Jovtnev; KRINOV E. L. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 280-281). — Cinquième et sixième spécimens, de poids respectifs 21745 g et 12873 g.

Teneurs en radium, vanadium, chrome et molybdène des sources chaudes de Yunohanazawa et leurs variations saisonnières; KURODA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 65-70).

Teneurs en vanadium, chrome et molybdène des sources chaudes du Japon; KURODA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 307-310).

Recherches chimiques sur le métabolisme des lacs; SUGAWARA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 375-451). — L'auteur étudie le « métabolisme des lacs » c'est-à-dire les variations qui se produisent dans les diverses substances formant le lac et les relations existant entre ces divers constituants. Son étude a porté sur un certain nombre de lacs et principalement sur le lac Takasuka-numa dont il donne la description. Il étudie d'abord les boues en déterminant leur température, leur pH , leur composition chimique et bactériologique, les variations saisonnières de leur composition, la façon dont se forme les dépôts de boue et leurs variations saisonnières. Les densités des eaux des différents lacs ont été déterminées et les variations de la densité avec la profondeur ont été étudiées. L'action des gaz dissous sur la densité de l'eau de différents lacs a été déterminée. Certains gaz comme O_2 et CO_2 tendent à augmenter la densité de l'eau par dissolution tandis que d'autres gaz comme N_2 , H_2 et CH_4 produisent un abaissement de la densité de l'eau. Les gaz dissous dans l'eau ont été dosés, en particulier O_2 , N_2 , CH_4 , H_2 et leur signification dans le métabolisme du lac a été discutée. (Anglais.)

Variations annuelles des conditions hydrochimiques des lacs de Yashalta; NIKOLAEV V. I. et STEPANOV B. I. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 334-337). — Étude de la teneur totale des eaux de ces lacs salés en sels, de la température de l'eau et de l'air, et du coefficient de métamorphisation $K = SO_3Mg/Cl_2Mg$ dans leurs variations annuelles, dues à l'évaporation, à l'apport de sels par lessivages du sol environnant par les eaux affluentes, et aux précipitations saisonnières par sursaturation. On signale la possibilité d'une extraction annuelle de 450.000 tonnes de sel de Glauber par précipitation hivernale en bassins. (Anglais.)

Utilisation d'eaux de lacs salés pour la production de mirabilite (sulfate de sodium) et de sels magnésiens; NIKOLAEV V. I., GRITSEVITCH E. V. et DYNKINA L. S. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 338-339). — On peut prélever, au moyen de bassins spécialement construits, l'eau des lacs salés de la région des Kalmouks en été, avant la précipitation saisonnière de ClNa. Le refroidissement spontané en hiver à -8° amène la précipitation de 180 kg de sel de Glauber par m^3 . Après précipitation du sel de Glauber, l'eau-mère peut être évaporée pour produire Cl_2Mg . (Anglais.)

Activité oxydante et pH des sédiments bruns de la mer de Barentz; TROFIMOV A. V. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 925-928). — On ajoute à un échantillon de sédiment un excès de quinhydrone et un excès de substance tampon et on mesure au moyen d'électrodes à quinhydrone la différence de potentiel entre le mélange, et le tampon seul. On calcule le potentiel d'oxydation de la quinhydrone $\Delta = 29 \log \frac{Ca}{Ch}$ (en millivolts). On mesure d'autre part le potentiel conventionnel d'oxydo-réduction E_{H_2} et le pH . La couche supérieure du sédiment, brune, est oxydante : $\Delta = -5$ à $+54$; la couche inférieure, noire ou grise, est réductrice : $\Delta = -45$ à -78 . Les pH des deux couches diffèrent peu (en moyenne 8,20 et 8,25). En certaines stations, on a trouvé dans la couche intermédiaire des régions de pH nettement plus faible (6,0 à 6,5). On suppose qu'en ces points, l'épaisseur de la couche oxydante empêche le dégagement de CO_2 provenant des transformations des carbonates manganoux et ferreux en composés manganiques et ferriques. (Anglais.)

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Réfraction et absorption de combinaisons non saturées; SORENSEN N. A. (*Ann.*, 1940, **546**, 57-98). — Étude et calcul des relations entre les phénomènes de refraction et la position des bandes d'absorption dans l'ultra-violet de combinaisons non saturées. Relations comparables à celle entre l'exaltation de la réfraction moléculaire pour les doubles liaisons et la conjugaison de ces doubles liaisons. Différents corps ont été étudiés, des tableaux et des courbes résument les résultats des essais et des calculs.

Recherches sur les complexes internes; HAENDLER H. M. et SMITH G. Mc P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1669-1672). — On a préparé les complexes de Cu avec quelques matières colorantes oxyazoïques dérivées du β -naphтол, à l'état cristallisé. Ces complexes sont suffisamment solubles dans les solvants organiques pour permettre l'étude des spectres d'absorption, laquelle a été faite dans la pyridine et dans le

nitrobenzène. Dans chacun des cas la couleur du complexe paraît moins influencée par le groupe substituant que par la chélation.

Le mécanisme de l'estérification des acides organiques forts, estérification des acides chloracétiques par l'alcool néopentylique; QUAYLE O. R. et NORTON H. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1170-1171). — L'alcool néopentylique a été estérifié en : acétate, Eb.₇₆₀: 127°, chloracétate, Eb.: 180°, dichloracétate, Eb.: 194°, trichloracétate, Eb.: 202°, *p*-nitrobenzoate, F. 54-54,5 et dinitro-3.5-benzoate, F. 90-90,5. L'hydrolyse de ces esters régénère l'alcool néopentylique, sans réarrangement, ce qui montre que dans l'élimination d'eau l'hydroxyle est pris à l'acide et non à l'alcool, car s'il était pris à l'alcool il devrait se produire un réarrangement électronique du système néopentyle en *t*-amyle.

COMBINAISONS ORGANO-MÉTALLIQUES

Quelques facteurs affectant l'interchange halogène-métal; GILMAN H. et MOORE F. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1843-1846). — La réaction $\alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Br} + \text{RLi} = \alpha\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{Li} + \text{RBr}$, peut être réalisée avec un rendement de 97 0/0. Elle est la plus rapide dans l'oxyde de *n*-butyle, sa vitesse décroît dans d'autres solvants dans l'ordre, oxyde d'éthyle, diméthylaniline, C_6H_6 , cyclohexane, et éther de pétrole (Eb.: 28-38°); bien que la réaction soit la plus lente dans l'éther de pétrole, ce solvant est cependant un solvant de choix pour certains interchanges halogène-métal. La réaction une fois terminée, dans l'éther (moins de 1/2 minute), le rendement diminue avec le temps. L'abaissement de la température, à - 80°, ralentit la réaction et diminue le rendement. Cu divisé augmente la vitesse de réaction entre $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{Br}$ et $n\text{-C}_6\text{H}_5\text{Li}$ dans C_6H_6 , mais est sans effet dans un mélange de benzène et d'éther de pétrole; Ni Raney est d'abord sans effet sur la même réaction, puis après un certain temps diminue le rendement. L'organo-Li le plus réactif est le *n*-propyle-Li, la réactivité des autres RLi diminue dans l'ordre éthyle, *n*-butyle, phényle et méthyle: CH_3Li est recommandé comme le réactif de choix pour la métallation de certains dérivés bromés dont on ne désire pas l'interchange halogène-métal.

Réactions colorées de quelques organo-Li; GILMAN H. et SWISS J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1847-1849). — On indique les deux réactions suivantes: 1° La solution d'organo-Li est ajoutée à une solution à 15 0/0 de *p*-bromodiméthylaniline dans C_6H_6 (formation de $(\text{C}_6\text{H}_4)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{Li}$), ensuite traitée par une solution benzénique de benzophénone, et acidulée par $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$ concentré, il y a formation de $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}=\text{C}_6\text{H}_4=\text{N}(\text{CH}_3)_2]\text{Cl}$, rouge; dans les mêmes conditions, les organo-Mg donnent un carbinol incolore, ce qui permet de les différencier; 2° on fait réagir l'alcoyl-Li sur une solution de triphénylméthane dans C_6H_6 ou dans l'éther, il se produit une coloration jaune (formation de $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}\cdot\text{Li}$); cette 2° réaction permet de différencier les alcoyl-Li d'un certain nombre d'aryle-Li qui ne donnent pas la réaction.

Les composés coordonnés dans l'essai coloré des dérivés organométalliques; GILMAN H. et JONES

R. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1243-1247). — La cétone de Michler réagit avec une proportion équimoléculaire de $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, dans l'éther, pour former un composé coordonné, qui, par hydrolyse régénère 88 0/0 de la cétone. Ce composé de coordination est suffisamment instable pour qu'il n'y ait pas de confusion avec l'essai coloré des composés organométalliques. La stabilité de ce composé diminue de façon marquée dans le mélange d'éther et de benzène; et à côté de 45 0/0 de cétone régénérée on trouve 42 0/0 de *p*.*p'*-tétraméthylidiaminotriphénylcarbinol, F. 107-107,5. La cétone de Michler ne forme pas de complexe stable avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{Li}$, ni dans l'éther ni dans le benzène, il se forme le carbinol avec un excellent rendement.

La carbonatation des composés organométalliques; GILMAN H. et PACEVITZ H. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1301-1302). — Les dérivés sodés formés par action de Na sur le chlorure de *n*-amyle, réagissant avec CO_2 gazeux pour donner de l'acide caproïque avec une forte proportion d'acide *n*-butylmalonique; CO_2 solide donne principalement de l'acide caproïque avec très peu d'acide *n*-butylmalonique.

Réaction entre le lithium et la bromo pyridine fortement substituée; ALLEN C. F. et FRAME G. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1301). — La bromo-2-triphényl-3.4.6-pyridine réagit très lentement avec Li; par action des acides on régénère de la triphénylpyridine: le produit formé ne paraît pas réagir avec CO_2 , les aldéhydes ou les cétones. Le bromo-4-triphényl-2.3.5-furan ne réagit pas avec Li.

L'équilibre du chlorure de *n*-butyle Mg en solution étherée; NOLLER C. R. et RANEY D. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1749-1751). — Une détermination de la composition du chlorure de *n*-butyle-Mg en équilibre, dans l'éther, $\text{RMgX} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{Mg} + \text{MgX}_2$ à des concentrations comprises entre 0,4 et 1,8 équivalents pour 1000 g de solution, montre que, malgré la très faible solubilité de l'éthérate de Cl_2Mg dans l'éther (environ 0,001 mol. dans 1000 g de solution), 3 à 40 0/0 seulement de l'halogène sont précipités comme Cl_2Mg . D'autre part la précipitation par le dioxane indique

que 88 0/0 au moins de l'halogène se trouvent dans la solution à l'état de Cl^2Mg . Ou bien la précipitation par le dioxane ne permet pas d'apprécier la composition de la solution de Grignard, et le réactif est presque entièrement sous la forme de RMgX , ou bien la solubilité de Cl_2Mg se trouve augmentée dans cette solution.

Sur les composés organo-métalliques. IV. Composés alcoyle-étain et leurs dérivés; HARADA T. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, 35, 290-329). — L'étain-tétraéthyle a été obtenu en traitant l'alliage Sn-Na ou un Sn-Na-Zn en diverses proportions par $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$. L'iodure de l'étain-triéthyle et les dibromure et diiodure d'étain-diéthyle ont été obtenus par l'halogénéation directe de l'étain-tétraéthyle. En traitant l'iodure d'étain-triéthyle en solution dans l'alcool par une solution de HONa ou en traitant le bromure d'étain-triéthyle par une solution alcoolique concentrée de HONa , on obtient l'hydroxyde d'étain-triéthyle ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_3\text{SnOH}$) F. 43-47°. La distillation de ce composé sous pression réduite donne l'oxyde d'étain-triéthyle $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Sn}]_2\text{O}$ Eb₁₀: 154°. L'oxyde d'étain-diéthyle a été obtenu en traitant une solution alcoolique de dibromure d'étain-diéthyle par NH_3 dilué. Poudre amorphe réagissant avec CHI_3 dilué en donnant le dichlorure d'étain-diéthyle F. 75°. On a préparé de la même façon l'oxyde d'étain-diméthyle. Le radical étain-triéthyle ($\text{C}_2\text{H}_5\text{I}_3\text{Sn}$) a été préparé par les 2 méthodes suivantes dans une solution de NH_3 liquide: 1) réduction d'un halogénure d'étain-triéthyle par un atome de Na métallique; 2) traitement du tétraéthylidistannane disodé ($\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Sn} \cdot \text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Na}$) par 2 molécules de BrC_2H_5 . Le triéthylstannure de Na a été isolé en traitant l'étain-triéthyle par un atome de Na métallique dans NH_3 liquide. La réaction entre l'étain-tétraéthyle et Na dans NH_3 liquide a été étudiée. Le radical étain-diéthyle a été isolé sous forme d'un solide jaune orangé en traitant le dibromure d'étain-diéthyle avec Na métallique dans NH_3 liquide. Le tétraéthylidistannane disodé et le diéthylstannure disodé ont été obtenus en faisant agir Na métallique dans la proportion de 1 ou 2 atomes sur l'étain-diéthyle dans NH_3 liquide. Divers composés complexes ayant les formules empiriques suivantes: $[\text{R}_3\text{SnOH}]_2\text{SnR}_3\text{XH}_2\text{O}$ et $\text{R}_7\text{SnOH} \cdot \text{SnR}_3\text{XH}_2\text{O}$ ont été obtenus en traitant un hydroxyde d'étain-trialcoyle par les halogénures correspondants dans une solution de C_6H_6 humide.

Sur les composés organométallique: composés alcoyle-étain et leurs dérivés; HARADA T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, 14, 472-478; voir (*Bull. Soc. Chim. France*). (Docum.)).

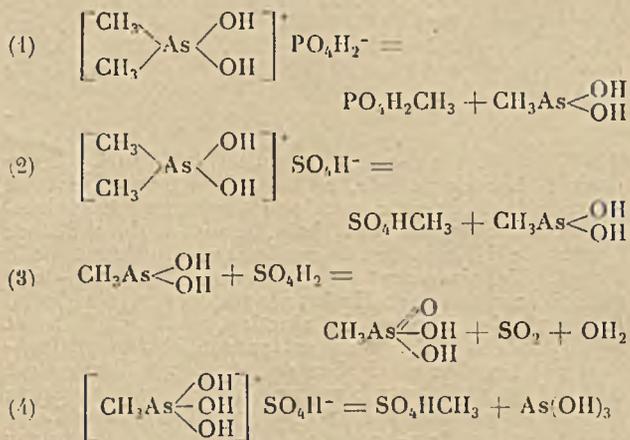
Réaction de redistribution dans les composés R_4Pb ; CALINGAERT G., BEATTY H. A. et SOROOS H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1099-1104). — L'étude des réactions entre triméthylisopropyl-Pb et diméthyl-diisopropyle-Pb, tétraéthyl-Pb et tétra-*n*-propyl-Pb, tétraméthyl-tétraéthyl- et tétra-*n*-propyle-Pb, triméthyl-*t*-butyl-Pb, tétraméthyl- et tétraphényl-Pb, tétraphényl- et tétra-*p*-tolyl-Pb, montre que la redistribution des radicaux R dans $(\text{R})_4\text{Pb}$, en présence ou non d'un catalyseur, est un phénomène général.

La réaction de redistribution, halogénures d'alcoyle-Pb; CALINGAERT G., SOROOS H. et SHAPIRO H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1104-1107). — Les halogénures de trialcoyle-Pb contenant des groupes CH_3 et C_2H_5 , se réarrangent spontanément en un mélange en équilibre qui contient les 4 halogénures de tri-

alcoyle-Pb possibles. De même, les mélanges des halogénures de trialcoyle-Pb avec les tétraalcoyle-Pb, contenant les deux radicaux CH_3 et C_2H_5 , donnent les 5 alcoyle-Pb et les 4 halogénures possibles.

La réaction de redistribution, dérivés alcoylés du mercure, de l'étain, du silicium et du zinc; CALINGAERT G., SOROOS H. et HINZDA V. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, 62, 1107-1110). — Les composés alcoylés de Hg, Sn et Si sont facilement réarrangés, tandis que les alcoyle-Zn sont stables à 60°. Le méthyl-éthyl-Hg, Eb₅₀: 51°, 5, est un composé stable en l'absence d'un catalyseur de redistribution.

Mécanisme des attaques sulfurique et phosphorique de l'acide cacodylique; PETIT G. (*C. R.*, 1940, 211, 228-230). — L'attaque de l'acide diméthylarsinique par PO_4H_3 a montré qu'à 320° As devient quantitativement trivalent par formation d'oxyde de méthylarsine. En considérant les acides arséniques en solution acido-minérale comme des sels d'hydroxyl-coylarsonium, la réaction s'écrit selon (1). Ce résultat permet d'admettre pour l'attaque sulfurique le mécanisme suivant: coupure thermique d'un sulfate de diméthylhydroarsonium, réaction (2); oxydation du tronçon arsénical formé, réaction (3) et formation d'un sel d'arsonium complexe monométhylé; coupure de ce sel complexe, réaction (4). La vitesse de l'ensemble du phénomène est réglée par celle de la réaction (2) qui est la plus lente:



Contribution à l'étude de quelques acides arséniques aliphatiques. — Essai d'arsination des acides mono-, di- et tri-chloracétiques; mono- et di-bromomaloniques; MARQUEZ A. R. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, 14, 217-228). — On donne une méthode perfectionnée pour l'obtention de l'acide acétarsinique, on étudie sa décomposition par la chaleur en établissant quelques-unes de ses constantes physiques, on donne le mode de préparation des sels d'ammonium des acides acétarsinique, arsénoacétique et tétrarsénoacétique qui n'ont pas encore été décrits et on signale un nouveau procédé d'évaluation quantitative de As dans les acides arséniques aliphatiques.

Les arsines; PETIT G. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1941, 48, 29-39). — Résumé des connaissances actuelles sur les arsines.

COMPOSÉS ACYCLIQUES

Recherches sur les catalyseurs pour la synthèse des hydrocarbures liquides à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène I. Cataly-

seurs préparés par la méthode de précipitation (1) et (2); TSUTSUMI S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, 35, 435-446). — Dans la synthèse des hydrocarbures

liquides à partir de CO et de H₂, la vitesse de consommation de CO en présence du catalyseur suivant : Co-5 0/0 Cu-12 0/0 U₃O₈ qui n'a pas besoin d'être réduit à une température élevée, est à peine augmentée par l'addition de kieselguhr. Le rendement en hydrocarbures liquides d'autre part croît peu à peu lorsque la quantité de kieselguhr ajoutée augmente. Ce fait montre que l'addition au catalyseur de la quantité convenable de kieselguhr supprime le pouvoir hydrogénant trop violent du catalyseur pour la production des hydrocarbures liquides et retarde la formation d'hydrocarbures gazeux et de CO₂. Des catalyseurs au cobalt renfermant diverses quantités de ThO₂, U₃O₈ et Mn comme promoteurs ont été étudiés. Ces catalyseurs doivent être réduits à 300-450°. La diminution de l'activité produite par l'élévation de la température de réduction est la plus grande dans le cas des catalyseurs Co-Mn et la plus faible pour les catalyseurs Co-U₃O₈. Dans tous les cas, l'addition de kieselguhr diminue beaucoup l'affaiblissement de l'activité. Les catalyseurs Co-U₃O₈ sont les plus actifs, viennent ensuite ceux à Co-ThO₂ et enfin ceux à Co-Mn. L'addition de petites quantités de kieselguhr accroît beaucoup plus l'activité des catalyseurs Co-U₃O₈ et Co-ThO₂ que celle des catalyseurs Co-Mn.

Recherches sur les catalyseurs pour la synthèse des hydrocarbures liquides à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. III. Catalyseurs préparés par la méthode de calcination (1) : TSUTSUMI S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **35**, 481-486). — Les catalyseurs Co-5 0/0 Cu-12 0/0 U₃O₈ et Co-5 0/0 Cu-4 0/0 U₇O₈ préparés par la méthode de calcination présentent un abaissement plus grand de leur activité par suite de l'élévation des températures de réduction et des températures de réduction optimum plus faibles que les mêmes catalyseurs obtenus par la méthode de précipitation. Il faut ajouter une grande quantité de kieselguhr au cobalt pour obtenir un catalyseur aussi actif par calcination que celui obtenu par précipitation. Lorsque les quantités de kieselguhr ajoutées au cobalt passent de 2 : 1 à 3 : 1, on observe une faible diminution de l'activité du catalyseur due à la dilution du Co par le kieselguhr, (Anglais.)

Recherches sur les catalyseurs pour la synthèse des hydrocarbures liquides à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. IV. Catalyseurs préparés par calcination (2) : TSUTSUMI S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 47-52). — Les températures optimum de réduction pour les catalyseurs au Co préparés par calcination sont basses et la vitesse de diminution des activités par suite de l'élévation de la température de réduction est grande par comparaison avec les mêmes catalyseurs préparés par précipitation. Il est nécessaire d'ajouter une grosse quantité de kieselguhr au Co pour obtenir un catalyseur aussi actif par calcination que par précipitation. L'étude des effets dus à la nature des promoteurs montre que la différence d'activité entre le catalyseur préparé par précipitation et celui obtenu par calcination est la plus grande dans le cas des catalyseurs au Co-Mn où le promoteur a le plus petit poids moléculaire et la plus faible dans le cas des catalyseurs Co-U où le promoteur a le poids moléculaire le plus élevé. — **V. Choix de catalyseurs pour la synthèse (1) :** TSUTSUMI S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 178-182). — Les activités des catalyseurs renfermant Ni-10 0/0 oxyde métallique préparés par calcination ont été déterminées pour l'hydrogénation de C₆H₆ après réduction à températures comprises entre 300 et 700°. La diminution de l'activité due à l'élévation de la température de réduction est la plus faible dans le cas du catalyseur Ni-10 0/0 Al₂O₃. L'activité des catalyseurs Ni-10 0/0 oxyde métallique pour un mélange gazeux

CO + 2H₂ est très faible. On obtient seulement 20 0/0 de la contraction gazeuse avec un catalyseur Ni-10 0/0 Al₂O₃ à 210°. (Anglais.)

Sur la pyrolyse de l'undécane en présence et en l'absence de catalyseur alumine; GAULT H. et PAO HING TSU (C. R., 1940, **211, 393-395).** — L'undécane pur (Eb₁₅ : 81-81°,5) préparé par décomposition thermique du dodécane sous pression en présence de Ni Raney a été pyrolysé à 450°, 550°, 650°, 750° et 850° sans catalyseur et à 450°, 550°, 650 et 750° en présence d'alumine activée. Le catalyseur favorise la gazéification : le volume des produits gazeux, formés surtout de H₂, CH₄ et C₂H₄, augmente quand la température s'élève, mais la production de C₂H₄ passe par un maximum à 650°. En ce qui concerne les produits liquides, la proportion des hydrocarbures non saturés croît lorsque la température s'élève, mais s'abaisse en présence de catalyseur. Enfin l'alumine n'augmente pas la formation de goudrons et de C. Elle apparaît donc comme un catalyseur intéressant.

Propriétés physiques du triméthyl-2.2.3 pentane purifié ; BROOKS D. B., HOWARD F. L. et CRAFTON H. C. (Bur. Stand. J. Research., 1939, **23, 637-641).** — Etude des propriétés physiques d'un échantillon de triméthyl-2.2.3-pentane préparé par hydrogénation en présence de Ni de Raney d'un mélange de triméthylpentènes et purifié par distillation fractionnée. Les points de congélation et de fusion ont été déterminés dans un appareil permettant de contrôler avec soin la vitesse de refroidissement et de réchauffement. Les valeurs trouvées sont respectivement 112,36 à 112,38° C pour le point de congélation et 112,31 à 112,34° C pour le point de fusion. Le point d'ébullition ramené sous 760 mm. de Hg est égal à 119,843° C, l'indice de réfraction ramené à 20° C est n_D²⁰ = 1,40285 et sa densité d₂₀ = 0,71617. Les variations de ces constantes avec la température et du point d'ébullition avec la pression sont étudiées également.

La préparation des acétylènes tertiaires ; CAMIBELL K N. et EBY L. T. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62, 1798-1800).** — Les acétylènes tertiaires sont obtenus avec de bons rendements par action des dérivés chlorés d'acétylènes tertiaires R.C≡C-C(R)(R')Cl sur les organo Mg, sauf dans le cas où R=H. Les mêmes composés se forment par action des halogénures tertiaires sur les dérivés Mg acétyléniques. *Chloro-3-méthyl-3-pentyne-4*, Eb₃₀ : 55° ; *chloro-3-méthyl-3-heptyne-4*, Eb₂₅ : 64° ; *chloro-2-méthyl-3-octyne-3*, Eb₁₇ : 68° ; *chloro-3-méthyl-3-nonyne-4*, Eb₁₇ : 82° ; *chloro-3-méthyl-3-décyne-4*, Eb₁₀ : 90°. *Diméthyl-3.3-heptyne-4*, Eb₁₀₀ : 69° ; *méthyl-3-éthyl-3-heptyne-4*, Eb₁₀₀ : 88° ; *diméthyl-2.2-octyne-3*, Eb₇₀ : 79° ; *diméthyl-3.3-nonyne-4*, Eb₄₀ : 82° ; *diméthyl-3.3-décyne-4*, Eb₂₀ : 86°. Ces derniers ont été hydrogénés en hydrocarbures saturés correspondants : *Diméthyl-3.3-heptane*, Eb₇₃₅ : 135° ; *méthyl-3-éthyl-3-heptane*, Eb₅₄ : 155° ; *diméthyl-2.2-octane*, Eb₃₀ : 62° ; *diméthyl-3.3-nonane*, Eb₃₀ : 84° ; *diméthyl-3.3-décane*, Eb₂₀ : 89°.

L'action du fluor élémentaire sur les composés organiques, fluoration de l'éthane ; DE WALT S. YOUNG, FUKUHARA N. et BIGFLOW L. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, **62, 1171-1173).** — La fluoration de l'éthane dilué dans N permet de graduer l'introduction de F. On a isolé des produits de la réaction, le *pentafluoroéthane* CF₃.CHF₂, F. — 103°, Eb. : — 48°,5, le *sym-tétrafluoroéthane*, et le *trifluoro-1.1.2-éthane*, qui n'avaient pas encore été obtenus par fluoration directe de l'éthane.

La préparation de quelques acides sulfoniques

aliphatiques à chaîne ramifiée; ZUFFANTI S. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1044). — On a préparé, par action des bromures d'alcoyle correspondants sur SO_3Na , les acides *isopropyl-, isobutyl-, isoamyl- et t-butyl-sulfoniques*, Eb_1 : 159°, Eb_2 : 171°, Eb_3 : 177°, Eb_4 : 173°, sels de *m-toluidine*, F. 109°, 123°, 115°, et 131°.

La synthèse de certains sels d'alcoylsulfoni-ums élevés et de leurs dérivés; BOST R. W. et EVERETT J. E. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1752-1754). — La formation de l'*iodure de méthyléthylcétyl-sulfonium* $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{SI}$, F. 73°, a été étudiée dans divers solvants; CH_2O est celui qui convient le mieux. En général, à l'exception du nitrobenzène, les solvants qui possèdent une constante diélectrique élevée favorisent la réaction du point de vue du rendement et de la pureté du produit; l'acide acétique se comporte de manière paradoxale. On a aussi préparé le *sulfure d'éthyle et de cétyle*, F. 19°, Eb_2 : 201-205°, *chloromercurate*, F. 75°,5, *sulfone*, F. 88°, *bromométhylate*, F. 77°, produit d'addition avec le nitrate de méthyle, F. 61°; et le *sulfure d'éthyle et de lauryle*, F. — 6 à — 5°, Eb_{18} : 167-171°, *chloromercurate*, F. 58°, *sulfone*, F. 78°,5, *iodométhylate*, F. 65°.

Dérivés de l'alcool γ -acétopropylique; STEVENS J. R. et STEIN G. A. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1045-1048). — Dans la préparation de l'*alcool chloracétopropylique* $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Eb_1 : 68-75°, par décarboxylation de la chloroacétobutyrolactone, il se forme principalement un ester qui a la constitution du *méthyl-2-éthoxy-2-chloro-3-tétrahydrofuran*, Eb_1 : 111-112°, qui peut être hydrolysé dans l'alcool chloracétopropylique; ce furan réagit avec la phénylhydrazine pour former le composé $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, F. 85° (déc.). Les alcools γ -acétopropylique et bromoacétopropylique sont aussi facilement déshydratés pour donner les esters furaniques correspondants, $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$, Eb_{10} : 110-112°, et $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{Br}_2$, $\text{Eb}_{0.008}$: 40°.

Hydrogénation systématique d'une essence naturelle (essence de Shiu); PALFRAY L. (C. R., 1940, 211, 101-104). — L'essence de Shiu, peu estimée en elle-même mais qui constitue la principale source du linalol, a été soumise à l'hydrogénation catalytique en présence de nickel. La saturation progressive se traduit par une modification des constantes, densité, indice de réfraction, polarisation, indice d'iode, indice d'acidité, indice d'ester, et une modification favorable des propriétés olfactives donnant à 65° une essence de qualité très supérieure à l'essence initiale, et permettant à 145° de préparer et d'isoler le diméthylctanol à partir d'une matière première peu coûteuse.

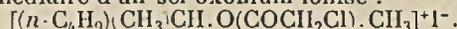
Sur la déshydratation éthylénique de quelques alcools secondaires aliphatiques par le sulfate de cuivre anhydre; TUOT M. (C. R., 1940, 211, 561-563). — La méthode de déshydratation antérieurement décrite (*ibid.*, 1933, 196, 1231) a été appliquée aux alcools secondaires suivants: heptanol-4, méthyl-2-hexanol-5, octanol-4, méthyl-2-heptanol-3, méthyl-2-heptanol-4, diméthyl-2,5-hexanol-3, nonanol-3, méthyl-2-octanol-4, méthyl-2-octanol-5, diméthyl-2,6-heptanol-3, diméthyl-2,6-heptanol-4, diméthyl-2,7-octanol-4. Les produits de déshydratation, fractionnés et rectifiés, ont été identifiés par l'analyse chimique et leur pureté déterminée par l'analyse spectrale. Les résultats montrent que l'évolution de la déshydratation dépend essentiellement de la structure moléculaire: dans les chaînes linéaires, la double liaison apparaît du côté où la chaîne est la plus courte par rapport à la fonction alcool; dans les chaînes ramifiées, s'il existe un C tertiaire en α , la déshydratation s'effectue à ses dépens. Les carbures ainsi préparés sont

purs dans le dernier cas; dans tous les autres cas, leur teneur en isomères ne dépasse pas 1/0/0.

Préparation, propriétés et réarrangement de l'alcool linoléylique; KASS J. P. et BURR G. O. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1796-1798). — L'*alcool α -linoléylique*, F. < 16°, Eb_2 : 153-154°, *tétrabromure*, F. 87°,5-88°, et l'*alcool linoléylique*, huile, Eb , 133°, *hexabromure*, F. 171-172°, ont été préparés en réduisant le linoléate de méthyle et le linoléate de méthyle par Na et l'alcool. L'alcool α -linoléylique est réarrangé par HOK dans l'alcool butylique dans les octadiène-10.12-ols dont on a isolé un *alcool linoléylique-10.12*, F. 43°,5.

Recherches sur les iodures d'acides, le mécanisme de la scission des éthers; STEVENS P. G. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1801-1802). — La scission de l'*oxyde d de méthyle et d'hexyle*:

$\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)(n\text{-C}_4\text{H}_9)$, $\alpha^{23} = +7^\circ, 63$, par l'iodure de chloracétyle fournit de l'*iodure de t-hexyle*, Eb_9 : 45-45°,6, $\alpha^{23} = -19^\circ, 42$. Il est montré que la scission se produit principalement par l'intermédiaire d'un sel oxonium ionisé:



Formation de composés sulfonium à partir de l'iodure de benzyle et des disulfures organiques; HAAS O. et DOUGHERTY G. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1004-1005). — La réaction de l'iodure de benzyle sur les disulfures de benzyle, d'éthyle et de *n*-butyle, en présence de HgI_2 , fournit respectivement les *iodomercurates des iodures des tribenzylsulfonium* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{SI}\cdot\text{HgI}_2$, F. 136-137°, *dibenzyléthylsulfonium* $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SI}\cdot\text{HgI}_2$, F. 115-116°, et *dibenzylbutylsulfonium*, F. 84-85°. En présence de Cl_3I on a préparé le *chloroferrate de l'iodure de tribenzylsulfonium*, F. 142°.

Formation d'aldéhyde formique à partir de percarbonate; REZEK A. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1938, 71, 2486-2487). — En employant comme réactif la diméthylhydroresorcine l'auteur a mis en évidence la formation de CH_2O dans les deux réactions décrites par Baur, à savoir: distillation d'une solution de CO_3K_2 et H_2O_2 en présence de PbO_2 action de la peroxydase de navet, de raifort sauvage ou de champignon sur un mélange de CO_3K_2 et H_2O_2 . (Allemand.)

Complexes des aldéhydes avec les sels de cuivre; DAVIS T. L. et GREEN W. P. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1272-1274). — Le sulfocyanure cuivreux forme avec les aldéhydes acétique et propionique les complexes $\text{CuNCS}\cdot\text{CH}_3\text{CHO}$ et $3\text{CuNCS}\cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$: CuI forme $2\text{CuI}\cdot\text{CH}_3\text{CHO}$ et $3\text{CuI}\cdot\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$. L'acétate de Cu forme $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}\cdot\text{CH}_3\text{CHO}$. On a déterminé les tensions de dissociation de ces complexes.

La réaction du diéthylacétal du cétène avec les composés contenant un hydrogène actif; BARNES H. M., KUNDIGER D. et Mc ELVAIN S. M. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1281-1287). — La réaction primaire de l'acétal du cétène avec les composés contenant H actif relié à un halogène, à O, C ou N, consiste en une addition de H au groupe CH_2 de l'acétal, suivie de la fixation du reste de l'addendum au C portant les groupes OC_2H_5 . Cette réaction primaire est suivie de une ou plusieurs réactions. Les esters acétylacétique et malonique ne se comportent pas comme H et $\text{O}\cdot\text{C}(\text{R})=\text{CH}\cdot\text{COR}$, ainsi que le fait le dibenzylméthane, mais plutôt comme H et $\text{CH}(\text{CO}\cdot\text{R})_2$ et l'addition est fortement catalysée par de petites quantités de $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$. — Réactions de l'acétal du cétène avec: BrI , donne acétate d'éthyde et $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$; avec acide dinitro-

3.5-benzoïque, donne dinitrobenzoate d'éthyle; avec phénol donne acétate de phényle (170/0), acétate d'éthyle (59 0/0) et phénéol (78 0/0); avec dibenzoylméthane, donne quantitativement le *O*-(α diéthoxyéthyl)-dibenzoylméthane $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{O} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) = \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, déc. en ses constituants (dibenzoylméthane et acétal du cétène) à 140°; avec ester acétylacétique, donne l' α -éthoxyéthylidène-acétyl acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) = \text{C}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Eb₁: 96-98°, avec un rendement de 55-60 0/0; avec le malonate d'éthyle, donne 55 0/0 d' α -éthoxyéthylidène-malonate d'éthyle $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5) = \text{C}(\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5)_2$, F. 26-27°, Eb₁: 100-102° hydrogéné en α -éthoxyéthylmalonate d'éthyle, Eb₀: 66-67°; avec NH₃, donne de l'acétonitrile et de l'acétamidine; avec l'aniline, donne de la N,N'-diphénylacétamidine et du N-phényliminoacétate d'éthyle; avec l'éthylaniline, donne de l'orthoacétate d'éthyle et de la N-éthyl-N- α -éthoxyvinylaniline, Eb₂₂: 129-130°; avec la pipéridine, donne de l'orthoacétate d'éthyle et du tripipéridine-1.1.1-éthane, Eb₁: 113-115°.

Chloruration et structure de l'acétylcétène; HURD C. D. et ABERNETHY J. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1147-1148). — Il est montré que l'acétylcétène $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} = \text{CO}$ est en équilibre avec la lactone β -crotonique $\text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{CH} \cdot \text{O}$. L'acétylcétène est transformé



par Cl en chlorure de chloroacétoacétyle $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{COCl}$, Eb₁₇: 117-119°, ester éthylique correspondant, Eb₁₇: 117-119°, anilide, F. 140-141°.

Complexes de Co et Ni avec les sels d'acides gras et de pyridine; DAVIS T. L. et LOGAN A. V. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1276-1279). — On a déterminé les tensions de dissociation, de 15 à 90°, et les D à 25°, des complexes dipyridinés des acétates, propionates, butyrates, isobutyrate et valérates de Ni et de Co. On a aussi déterminé les variations de volume résultant, à 25°, de la combinaison des sels simples avec la pyridine. Les complexes dont la formation correspond à la contraction la plus grande sont ceux qui ont les tensions de dissociation les plus faibles. L'affinité des radicaux acides contenant 2 et 4 atomes de C pour Co et Ni est moindre que celle des radicaux acides à 3 et 5 atomes de C et dans les complexes correspondants la pyridine est plus fortement retenue par les premiers; en outre de cet effet du nombre pair ou impair d'atomes de C, l'accroissement du nombre de C diminue l'affinité du radical acide pour le métal; l'influence d'une chaîne ramifiée est faible; les formes de coordination de Ni avec la pyridine sont plus grandes que celles de Co.

La réaction du soufre avec l'acétate mercurique dans l'acide acétique; VOLLRATH R. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1310). — Lorsqu'on chauffe la solution d'acétate mercurique dans l'acide acétique glacial avec S, à 135° en tube scellé, plus de 90 0/0 de Hg se retrouvent sous la forme d'acétate mercurique, selon l'équation: $6(\text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2) \cdot \text{Hg} + \text{S} = 6 \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{Hg} + 6 \text{CH}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H} + \text{SO}_2 \cdot \text{H}_2$. Si l'on prolonge le chauffage il se forme aussi un peu d'acétate mercuré.

Points de fusion des p bromanilides d'acides gras solides; HOUSTON D. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1303-1304). — *p*-Bromanilides des acides: caprique, F. 101°·9, laurique, F. 106°·7, myristique, F. 110°·2, palmitique, F. 113°·2, et stéarique, F. 115°·2.

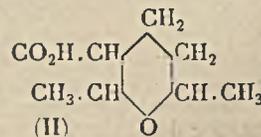
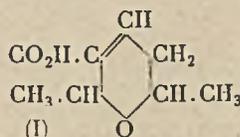
L'effet de la décharge électrique silencieuse sur la synthèse de l'acide monochloracétique; ISOMURA Y. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 258-270). — Sous l'action de la décharge électrique silencieuse, le rendement en $\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H}$ à partir de $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et

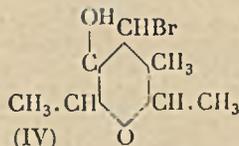
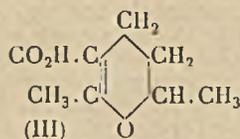
Cl_2 en présence de P rouge comme catalyseur est considérablement augmenté (15 à 100 0/0 sur le rendement le meilleur obtenu par le procédé habituel. La réaction peut être exprimée par l'équation suivante: $2\text{P} + 6\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 9\text{Cl}_2 = 2\text{CH}_3\text{COCl} + 6\text{ClH} + 4\text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} + 2\text{POCl}_3$. La réaction entre $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ et Cl_2 a aussi été réalisée sous l'action de la décharge électrique silencieuse en présence du catalyseur suivant; 0,1-0,2 g I₂ + 2 g P₄ + 2 g Cl₅P. La réaction est exprimée par l'équation: $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{ClCO}_2\text{H} + \text{ClH}$. Pour les durées de réaction de 3 heures et de 4 heures avec décharge, on a obtenu respectivement des rendements de 79,2 0/0 et de 80 0/0. Ces rendements sont supérieurs à ceux obtenus antérieurement en l'absence de décharge. (Anglais.)

Rendement en quantum dans l'hydrolyse de l'acide chloracétique; THOMAS L. B. (*J. Amer. Chem. Soc.* 1940, **62**, 1879-1880). — Le rendement en quantum dans l'hydrolyse de l'acide monochloracétique, à 28°, a été trouvé de 0,342, chiffre voisin de la valeur 0,33 trouvée par Smith et Leighton (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2299).

Dédoublement optique de l'acide époxy-2.6-heptène-3-carboxylique-3; DELÉPINE M. et WILLEMART A. (*C. R.*, 1940, **211**, 153-155). — Les acides forts agissant sur l'aldéhyde crotonique $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ donnent un dimère $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2$ dont l'oxydation fournit l'acide $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$ acide époxy-2.6-heptène-3-carboxylique-3 ou acide diméthyl-2.6-dihydro-5.6-(pyran-1.2)-carboxylique-3. Les carbones 2.6 asymétriques inégaux font prévoir l'existence de deux racémiques. On a étudié le dédoublement du seul racémique encore connu, F. 85-87°, hydrate $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, F. 68-71°. Le dédoublement a été effectué dans l'acétate de méthyle au moyen de l'éphédrine gauche naturelle et d'une éphédrine droite de synthèse: les deux acides antipodes ont été obtenus avec un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D = +234,8$ et $[\alpha]_D = -236,3$ (dans CHCl_3), F. 95-96°, solubilité très supérieure à celle du racémique qui précipite par mélange des solutions saturées de ses antipodes; sels d'éphédrine, acide *d* + éphédrine *d*, F. 134°, acide *d* + éphédrine *l*, F. 124°.

Dérivés optiquement actifs issus de l'acide époxy-2.6-heptène-3-carboxylique-3; DELÉPINE M. et WILLEMART A. (*C. R.*, 1940, **211**, 313-316). — 1° L'acide époxy-2.6-heptène-3-carboxylique-3 (I) $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3$, F. 87-89°, avait été obtenu précédemment sous la forme de deux antipodes optiques (*ibid.*, 1940, **211**, 453). L'hydrogénation de l'antipode droit en présence de Ni Raney donne deux acides: l'un des antipodes de l'acide dihydrogéné (II) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$, cristaux incolores F. 72° (F. du racémique 91°), $[\alpha]_{5893} +18,8$, $[\alpha]_{5790} +19,07$, $[\alpha]_{4561} +22,02$, $[\alpha]_{4358} +39,4$ ($c=5$ 0/0 dans CHCl_3), et l'acide isomère (III) de pouvoir rotatoire très grand opposé à celui de l'acide initial. $[\alpha]_{5893} -259,9$, $[\alpha]_{5790} -270,8$, $[\alpha]_{4561} -314$, $[\alpha]_{4358} -606$ ($c=4$ 0/0 dans CHCl_3). 2° L'isomérisation de (I) en (III), indépendante de l'hydrogénation, a été faite également à partir de l'acide (I) lévogyre et a donné l'acide (III) dextrogyre, cristaux incolores, F. 121° (F. du racémique 124°), $[\alpha]_{5893} +253,5$, $[\alpha]_{5790} +266,6$, $[\alpha]_{4561} +309,2$, $[\alpha]_{4358} +598$ ($c=1$ 0/0 dans CHCl_3). 3° L'action de Br en solution aqueuse sur (I) donne un acide bromé (IV) $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_3\text{Br}$, ayant théoriquement quatre formes diasté-

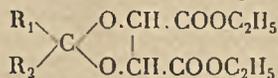




réoisomères à partir de chaque antipode, mais dont on n'obtient pratiquement qu'une, dextrogyre ou lévogyre comme l'acide initial, cristallisant avec un H_2O , F. 90° environ (déc.) (F. du racémique anhydre 187° , $[\alpha]_{5893}^{20} - 88^\circ,5$ ou $-88^\circ,6$, $[\alpha]_{5780}^{20} + 91^\circ,1$ ou $-91^\circ,7$, $[\alpha]_{5461}^{20} + 102^\circ,9$ ou $-102^\circ,7$, $[\alpha]_{4358}^{20} + 177^\circ,5$ ou $-179^\circ,9$ ($c = 3.0/0$ dans l'eau).

Sur la décomposition catalytique de l'acide oxalique par le platine-carbonyle colloïdal ; SANO I. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, 14, 121-131). — Etude de la décomposition de solutions aqueuses d'acide oxalique (0,10, 0,05 et 0,025 n) par l'oxygène de l'air et la lumière solaire diffuse en présence de platine-carbonyle colloïdal rouge et de Pt colloïdal noir obtenu à partir de ce dernier. Les expériences ont duré plusieurs centaines d'heures à 25° et 30 heures à 50° . En présence du sol rouge, après une période d'induction suivie d'une période de transition, la réaction devient monomoléculaire. Avec le sol noir, la réaction se poursuit de la même façon mais sans période d'induction. Le sol est d'autant plus stable que la solution d'acide est plus diluée et c'est dans ces conditions que la constante de vitesse est la plus élevée. Discussion du mécanisme de la réaction. (Anglais.)

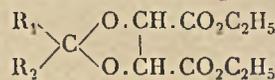
Activité optique et structure chimique de l'acide tartrique. VII. Analyse de la dispersion rotatoire de l'acide tartrique et un aperçu sur l'origine de son activité optique ; TSUZUKI Y. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, 35, 425-434). — Les dispersions rotatoires dans le visible des anhydrides dibenzoyl-tartrique, diphénacétyl-tartrique et dicinnamoyl tartrique, en solution dans le dioxane ont été mesurées. Ces dispersions rotatoires sont simples. Pour les 3 composés étudiés, le rapport de dispersion $\alpha_{4358}/\alpha_{5461}$ et la longueur d'onde caractéristique λ_0 peuvent se ranger dans l'ordre de grandeur suivant : dérivé dicinnamoylé > dérivé dibenzoylé > dérivé diphénacétylé. L'absorption dans l'ultra-violet de ces 3 dérivés a été mesurée. La série des bandes d'absorption de ces composés peut se ranger dans le même ordre que leurs bandes d'absorption optiquement actives. En considérant les faits obtenus, on arrive à la conclusion que la rotation positive partielle de l'acide tartrique et de ses dérivés peut être attribuée au groupement OH et la rotation négative partielle au groupement COOH. — **VIII. Effets moléculaire et électronique des substituants sur l'activité optique de l'acide tartrique ;** (*Ibid.*, p. 466-480). — En comparant les rotations moléculaires d'un certain nombre de dérivés de l'acide tartrique



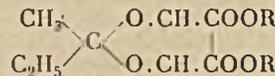
on a trouvé que la rotation lévogyre du composé diminue lorsque la grandeur de R_1 et R_2 augmente. On pouvait s'attendre à cet effet en se basant sur la théorie moléculaire de l'activité optique et sur l'hypothèse que l'oxygène de l'hydroxyle confère à l'acide tartrique une rotation positive partielle. Les composés dans lesquels $\text{R}_1 = \text{R}_2$ ont une rotation lévogyre beaucoup plus faible que l'isomère de structure non symétrique. Ceci peut être dû à un effet électronique. Dans les composés cycliques renfermant un noyau aromatique, la rotation est fortement influencée par la position et la nature chimique des substituants. Les substituants en ortho et

méta produisent des effets opposés. Le groupement NO_2 a une action opposée à celle du groupement OH tandis que Cl a une action intermédiaire entre NO_2 et OH. Ces faits sont en accord avec d'autres phénomènes déjà connus sur l'orientation des substituants dans les molécules aromatiques. Les solvants ont une forte action sur l'activité optique des dérivés de l'acide tartrique. Pour leur action sur la rotation, les solvants peuvent se classer dans l'ordre suivant : $\text{C}_6\text{H}_6 > \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} > \text{cyclohexane}$. La rotation élevée observée dans C_6H_6 est due à l'indice de réfraction élevé de ce solvant. Le fait que l'influence de la polarité des solvants sur l'activité optique est irrégulière peut être interprété en considérant que les deux groupements polaires OH et COOH de l'acide tartrique produisent des rotations de signe opposé.

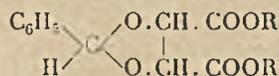
Activité optique et structure chimique de l'acide tartrique. IX. Interprétation du pouvoir rotatoire de séries homologues de dérivés de l'acide tartrique ; TSUZUKI Y. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, 36, 31-46). — Par l'analyse des dispersions rotatoires de divers dérivés cycliques de l'acide tartrique :



qui obéissent à la formule $[\text{M}] = \frac{\text{K}}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$, on a montré qu'à la suite de l'accroissement de masse ou de l'augmentation d'absorption de R_1 et R_2 , la constante de dispersion K et λ_0 diminuent. Ces faits montrent que la partie gauche de la molécule active contribue à la rotation partielle positive car ces composés sont tous lévogyres. Au contraire, l'analyse de la dispersion rotatoire des méthyléthylméthylène-*d*-tartrates d'alcoyles :



ainsi que des benzylidène-*d*-tartrates d'alcoyles :



qui obéit aussi à la formule $\frac{\text{K}}{\lambda^2 - \lambda_0^2}$ montre que λ_0 tend à augmenter avec l'accroissement de R sauf dans le cas du dérivé méthylé. Cette tendance est juste à l'opposé de celle observée pour les premiers composés. En raison de ces faits, l'auteur est arrivé à la conclusion que la rotation partielle négative est due au groupement COOR, partie droite de la molécule du tartrate. Tous ces faits viennent à l'appui de la théorie de l'auteur sur l'origine de l'activité optique de l'acide tartrique, exposée dans un mémoire précédent. L'action du groupement COOR sur l'activité optique du tartrate est beaucoup plus faible que celle du groupement OH. On a déterminé la dispersion rotatoire dans la région visible des composés suivants soit à l'état homogène, soit en solution ; diéthylméthylène-*d*-tartrate d'éthyle, *o*-méthylcyclohexylidène-*d*-tartrate d'éthyle, cinnamylidène-*d*-tartrate d'éthyle, méthyléthylméthylène-*d*-tartrates d'alcoyles (alcoyle = CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , *iso*- C_4H_7 , C_4H_9), benzylidène-*d*-tartrates d'alcoyles (alcoyle = C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 , $\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$). On a trouvé que λ_0 était toujours plus grand dans $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ que dans C_6H_6 .

(Anglais.)

Les constantes d'équilibre des systèmes formiates et acétates d'alcoyle avec l'acide stéarique ; BARKENBUS C., ROSWELL C. A. et MITTS A. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1251-1253). — L'accrois-

sement de la longueur de la chaîne du groupe alcoyle diminue la valeur de la constante d'équilibre des systèmes formiate ou acétate d'alcoyle et acide stéarique. Cependant quand le nombre total des C du radical alcoyle atteint 5, des valeurs plus élevées sont obtenues. Les constantes correspondant à des alcoyles secondaires et ramifiés sont plus faibles que celles correspondant aux alcoyles normaux,

L'addition d'acide bromhydrique au méthacrylate de méthyle; PRICE C. C. et COYNER E. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1306-1307). — L'addition de BrH au méthacrylate de méthyle, en solution dans le pentane et en présence de peroxyde, donne seulement le β -bromoisobutyrate de méthyle, Eb₁₇: 67°. On a aussi préparé (en estérifiant le produit de bromuration de l'acide isobutyrique) l' α -bromoisobutyrate de méthyle, Eb₁₉: 52°.

Sur une nouvelle série d'aldéhydes: esters de l'aldéhyde glycolique; PALFRAY L., HALASZ H. et ROVIRA S. (*C. R.*, 1940, **210**, 765-767). — 1° En condensant le sel de K d'un acide avec la monochlorhydrine du glycol, on prépare les monoesters R.COO.CH₂.CH₂.OH, qu'on sépare des diesters par distillation. 2° L'oxydation chromique permet de passer aux aldéhydes-esters R.COO.CH₂.CHO, mais leur isolement se montre très difficile; on a pu cependant les caractériser par leurs semicarbazones, confirmer leur structure par voie indirecte et isoler l'aldéhyde-ester obtenu à partir du monobenzoate de glycol, sous forme d'une huile incolore, visqueuse, se solidifiant à -20°, cristaux F. 67-68°, redonnant la même semicarbazone F. 209-210° que le produit brut de distillation.

Préparation de β -monoglycérides d'acides gras; DAUBERT B. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1713-1714). — La β -monopalmitine, F. 68°, est obtenue en détritillant le β -palmityl- α - α' -ditritylglycérol, par H sur Pd. La β -monobutyryne, F. 16-18°, a été obtenue en hydrogénant le β -butyryl- α - α' -benzylidèneglycérol, Eb₃: 165°.

Sur l'hydrolyse des graisses et des esters d'acides gras; ONO T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 131-132 et 138-139). — Etude de l'influence de la température sur la saponification d'un certain nombre de graisses et d'huiles végétales et animales. La vitesse de saponification a été déterminée à 30°, 10° et 0°. A basse température, les huiles de poissons et en particulier l'huile de baleine sont attaquées plus fortement par les alcalis que les huiles végétales. Les graisses solides (beurre de cacao, huile de noix de coco et beurre) sont beaucoup plus rapidement attaquées à 30° que les huiles. Au début de la saponification, la vitesse de réaction à 30° est grande pour toutes les graisses, puis entre 40 et 180 minutes elle reste constante et diminue ensuite au bout de 3 heures. L'auteur a étudié aussi l'influence de la quantité de graisse, de la concentration en alcali et de la nature du solvant sur la vitesse de saponification. (Anglais.)

Le succinate et le maléate de glycéryle; KIERLE R. H. et PETKE F. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1053-1056). — Etude de la formation des polymères du succinate de glycéryle par estérification au moyen de l'acide et de l'anhydride succinique. Le début de la réaction est différent avec l'acide et avec l'anhydride, mais lorsque l'estérification a atteint 50 0/0 les réactions sont semblables. La quantité d'eau dégagée est inférieure à celle exigée par l'interestérification, il est possible que cette eau soit retenue par le polyester. Dans le cas du maléate de glycéryle la quantité d'eau dégagée est supérieure à la quantité théorique, ce qui

est attribué à la formation d'anhydrides et d'intraestérification en plus de l'interestérification,

Dérivés solides des éthers monoalcoylés du glycol, des cellosolves et des carbitols; MASON J. P. et MANNING J. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1635-1640). — Les *p*-nitrobenzoates de: CH₂O.C₂H₄OH (méthylcellosolve, F. 192°-5-195°, C₂H₅O.C₂H₄OH (éthylcellosolve) F. 197-199°, C₄H₉O.C₂H₄OH (butylcellosolve) F. 208°-8-211°, C₂H₅O.C₂H₄O.C₃H₇OH (éthylcarbitol) F. 222°-5-224°, et C₄H₉O.C₂H₄O.C₂H₄OH (butylcarbitol) F. 246-249°, ont été réduits en *p*-aminobenzoates correspondants, lesquels ont été diazotés, puis copulés avec la diméthylaniline en azoïques correspondants, respectivement F. 108°-2, 103°, 73°-8, 87°-8-88°-4, et 57°-2. *Ethers β -4-morpholinoéthyls* de: méthylcellosolve, Eb₈: 119-120°, picrate, F. 111°-3, chlorhydrate, F. 97°-2-97°-5; éthylcellosolve, Eb₁₀: 132-133°, picrate, F. 111°-3, chlorhydrate, F. 99°-5-100°-5; butylcellosolve, Eb₉: 154-157°, picrate, F. 62°-62°-5, chlorhydrate, F. 59°-5-60°; éthylcarbitol, Eb₉: 163-165°, picrate, F. 204°-8-207°, chlorhydrate, F. 150-151°; butylcarbitol, Eb₈: 189-192°, picrate, F. 161-161°-5.

Sur l'amino-1-vinyl-éther; KLAGES F. et DRERUP E. (*Ann.*, 1911, **547**, 65-72). — Préparation du bromure d' α -bromo-vinyl-triméthyl-ammonium. F. 152-153°; du bromure d' α -éthoxy-vinyl-triméthyl-ammonium, F. 150-151°, à partir du précédent traité par l'éthylate de sodium; du dérivé α -méthoxy, F. 176° avec le méthylate de sodium. Les auteurs ont fait l'étude des propriétés de ces corps, hydrogénation catalytique, hydrolyse alcaline, action des acides.

Dérivés N-métansulfonyl d'acides et d'oligopeptides; HELFERICH B. et GRUNERT H. (*Ann.*, 1940, **545**, 178-196). — Préparation améliorée du chlorure de l'acide méthane-sulfonique. Etude de l'action de ce corps sur divers aminoacides; on a ainsi préparé les produits suivants: métyl-glycine, F. 230°, métyl-l-leucine, F. 73°, métyl-d-l-leucine, F. 109-110°; métyl-d-l-phénylamine, F. 109°; O,N-dimétyl-l-tyrosine, F. 165-166°; N-métyl-l-tyrosine, F. 147°; métyl-sarcosine, F. 67°; N-dimétyl-glycine, F. 185°; chlorure de N-dimétyl-glycyl, F. 124°-5-125°-5; N-dimétyl-d-l-alanine, F. 200°; éthylester de dimétyl-glycine, F. 107-108°-5; dimétylimide, F. 154°-5-155°-5; monométyl-glylglycine, F. 248-250°; éthylester de monométyl-glylglycine, F. 106°; dimétyl-glycyl-l-leucine, F. 171°; dimétyl-diglycyl-glycine, F. 233°-5-234°; dimétyl-triglycyl-glycine, F. 173°; métyl-sarcosyl-sarcosine, F. 145°.

Hydratation de la stéaranilide; TOMS B. A. (*Nature*, 1940, **145**, 227). — La stéaranilide anhydre, versée dans l'eau, donne naissance à une matière blanche très volumineuse, qui, d'abord de caractère gélatineux, devient granuleuse avec le temps. Après filtrage, lavage et séchage dans le vide sur Cl₂Ca fond pendant 10 jours, on a une poudre blanche, sèche au toucher et s'émiettant entre les doigts. Cette poudre ne possède pas de point de fusion défini, car elle est rapidement décomposée à 88-89° C, en donnant une goutte de liquide incolore et un solide blanc F. 92-93° C. Cette poudre blanche chauffée à poids constant à 55, 80 et 90° C, abandonne 79 à 80 0/0 de son poids en eau, et fond alors à 93° C., point de fusion de la stéaranilide anhydre. Le calcul montre que, si c'est une forme hydratée de la stéaranilide, elle contient 8 molécules d'eau pour 1 molécule de stéaranilide.

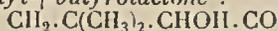
Sur l'acide pantothénique, structure de la partie non β -alanine; MITCHELL H. K., WEINSTOCK H. H., SNELL E. E., STANBURY S. R. et WILLIAMS R. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1776-1779). — Il est

montré que la partie non β -alanine de l'acide pantothénique possède un oxydriole en α . Le produit de scission se lactonise spontanément en milieu acide, et est une α -oxy- γ -lactone. La molécule de l'acide pantothénique n'a pas d'oxyhydriles adjacents, ni de groupe CH_3CO -, ni CH_2CHOH . Les dérivés synthétiques formés par la β -alanine avec les α -oxy- γ -lactones, notamment les α -oxy- γ -*n*-valérolactone, β -méthyl- γ -butyrolactone, et α -méthyl- γ -butyrolactone, possèdent une légère activité physiologique. On a décrit une méthode rapide pour la préparation d'un concentré à 20 0/0 d'acide pantothénique.

Sur l'acide pantothénique, séparation et structure de la moitié lactonique; STILLER E. T., KERESZTESY J. C. et FINKELSTEIN J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1779-1784). — L'hydrolyse de l'acide pantothénique fournit une lactone $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$, F. 92-93°, acétate, F. 41-42°, *p*-nitrobenzoate, F. 112°, dinitrobenzoate, F. 153-45°, caractérisée, par dégradation, comme étant la lactone de l'acide α - γ -dioxo- β - β -diméthylbutyrique; son oxydation manganique donne de l'acétone; condensée avec CH_3MgI , cette lactone donne l'oxydiméthylcarbinol $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$, visqueux, dont l'oxydation conduit à l'acide α - α -diméthyl- β -oxypropionique $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$, F. 124-125°; avec $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$, elle donne le diphenylcarbinol correspondant, F. 154°-155°. L'acide pantothénique est donc l' α - γ -dioxo- β - β -diméthylbutyryl- β -alanide :
 $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H}$.

Recherches sur la synthèse de l'acide pantothénique; WILLIAMS R. J., MITCHELL H. K., WEINSTOCK H. H. et SNELL E. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1784-1785). — Avant que la structure exacte de la partie lactonique de l'acide pantothénique fut connue une synthèse partielle de cette acide avait été effectuée en traitant la lactone impure par l'ester éthylique de la β -alanine, avec un rendement d'environ 50 0/0 par rapport au composé actif primitif. Le pantothénate de Na est obtenu avec un rendement sensiblement théorique en chauffant la lactone sèche avec le sel de Na de la β -alanine.

Synthèse totale de l'acide pantothénique pur; STILLER E. T., HARRIS S. A., FINKELSTEIN J., KERESZTESY J. C. et FOLKERS K. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1785-1790). — L'aldéhyde isobutyrique est condensée avec CH_2O en aldéhyde α - α -diméthyl- β -oxypropionique $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{CHO}$, F. 96-97°, Eb_{15} : 83-86°, laquelle, par condensation avec CNH , conduit à l' α -oxy- β - β -diméthyl- γ -butyrolactone :



COMPOSÉS AROMATIQUES

Sur la synthèse de la benzine à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène sous la pression ordinaire. XLVI. Fabrication d'un nouveau catalyseur au fer et sa supériorité; TSUNOOKA S., MURATA Y. et MAKINO S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **35**, 330-336). — Le nouveau catalyseur au fer préparé par les auteurs présente les caractéristiques suivantes : 1° obtention par la méthode de précipitation; 2° emploi d'un carbonate alcalin pour la précipitation; 3° utilisation du kieselguhr comme support et 4° emploi d'un alcali comme accélérateur. Ce nouveau catalyseur est très actif et permet d'obtenir un rendement en benzine de 88 cm^3/m^3 bien supérieur à ceux donnés par les anciens catalyseurs au fer. Ce catalyseur a comme supériorité sur les catalyseurs au Ni ou au Co d'être moins coûteux, de permettre l'emploi direct du gaz à l'eau et de donner une benzine plus riche en oléfines. —

racémique, F. 56-58°, Eb_{15} : 119-121°, *p*-nitrobenzoate, F. 137-138°; cette lactone a été dédoublée, par l'intermédiaire du sel de quinine, F. 189°, en ses isomères *l*, F. 90-91°, $\alpha_D^{25} = -50,7$ dans H_2O ($c=2,05$ 0/0), identique avec la lactone obtenue à partir de l'acide pantothénique *p*-nitrobenzoate, F. 112°, sel de quinine, F. 176-178°, et *d*, F. 91°, $\alpha_D^{25} = +50,1$, *p*-nitrobenzoate, F. 114°. La condensation de la lactone *l* avec l'ester éthylique de l'alanine fournit l'acide (+) pantothénique, identique au produit naturel, et de même activité physiologique. On a aussi effectué les synthèses des acides pantothéniques racémique et (-), avec les lactones racémiques et *d*; la stimulation de la croissance par ces acides est de 50 0/0 et 0 0/0 de celle de l'acide (+) pantothénique.

L'activité biologique de l'acide oxy-pantothénique; MITCHELL H. K., SNELL E. E. et WILLIAMS R. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1791-1792). — L'acide oxy-pantothénique synthétique [(*N*- α -oxy- β - β -diméthylolbutyryl)- β -alanine], possède une activité biologique variable avec le microorganisme et les conditions de l'essai. La comparaison des résultats obtenus avec ceux fournis par l'acide pantothénique indiquent que ce dernier est probablement une substance simple, et que les concentrés d'acide pantothénique ne contiennent probablement pas d'acide oxy-pantothénique.

Recherches dans la série de l'hydrazine. I. La préparation de tri- et tétra-alkyls hydrazines; KLAGES F., NOBER G., KIRCHER F. et BOCK (*Ann.*, 1941, **547**, 1-39). — Les auteurs ont étudié divers procédés d'alcoylation, avec formaldéhyde et acétaldéhyde, avec des agents de méthylation, par méthylation de composés métalhydrazine, ils ont aussi étudié l'isopropylation. Ont été préparés parmi de nombreux dérivés la *N*-diméthyl-*N*-éthylhydrazine, Eb : 73-76°, à partir de la diméthyl-hydrazine et de la formaldéhyde, l'hydrazone formée étant traitée par le bromure de méthylmagnésium. L'étude de l'isopropylation de l'hydrazine par traitement avec le bromure d'isopropyle et l'alcool isopropylique en tube scellé permet d'isoler la tri-isopropyl-hydrazine, Eb : 153-160°.

Recherches dans la série de l'hydrazine. La décomposition thermique de bases hydrazonium quaternaires; KLAGES F., NOBER G. et FRANK R. (*Ann.*, 1941, **547**, 39-64). — Etude de la décomposition thermique de l'hydroxyde de *N*-tri-méthyl-hydrazonium; de l'hydroxyde de *N*-diméthyl-éthyl-hydrazonium; de l'iodure de *N*-diméthyl-isopropyl-*N'*-méthyl-éthyl-isopropyl-hydrazonium, et de l'hydroxyde de *N*-tri-méthyl-*N*-méthyl-hydrazonium. Des schémas et tableaux exposent les résultats obtenus.

XLVII. Sur la composition du gaz de départ avec le catalyseur au fer; *Id.* (*Ibid.*, p. 337-347). — Avec le mélange gazeux théorique $\text{CO} : \text{H}_2 \leq 2 : 1$, on obtient le rendement le plus faible en benzine. Le mélange le plus favorable à la composition $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$. Plus la teneur en CO du gaz de départ est forte, plus la benzine obtenue a un degré de non saturation élevé. Lorsque la température de la réaction s'élève, on obtient une benzine dont la volatilité et le degré de non saturation augmentent. — **XLVIII. Influence de l'addition de cuivre et d'alcali au catalyseur au fer;** MURATA Y., MAKINO S. et TSUNOOKA S. (*Ibid.*, p. 348-355). — L'addition de Cu au nouveau catalyseur au fer est indispensable. La quantité convenable à ajouter est d'environ 20-40 0/0 de la quantité de fer. Les alcalis jouent le rôle d'accélérateur pour ce catalyseur. Il faut ajouter 2 à 3 0/0 d'alcali de la quantité de fer. Lorsque

la quantité d'alcali ajoutée augmente, le degré de non-saturation de la benzine devient plus élevé. — **XLIX. Sur l'influence de divers métaux ou oxydes métalliques ainsi que des agents de précipitation sur le catalyseur fer-cuivre-alcali**; *Id.* (*Ibid.*, p. 356-364). — L'addition de U_3O_8 , ThO_2 , Al_2O_3 et Cr_2O_3 au catalyseur fer-cuivre-alcali obtenu par précipitation a une action défavorable. Mn et MgO agissent comme accélérateurs pour le catalyseur au fer. La quantité optimale des deux métaux est de 2 0/0. Avec le catalyseur suivant : Fe + 25 0/0 Cu + 2 0/0 Mn (ou MgO) + 125 0/0 kieselguhr + 2 0/0 CO_3K_2 , on obtient un rendement en benzine de 88 cm^3/m^3 . Quand la composition du gaz de départ est $CO : H_2 \leq 1 : 2$, Ni agit sur le catalyseur au fer comme accélérateur. Si on utilise comme gaz de départ le mélange $CO : H_2 \leq 1 : 1$, l'addition de Ni est nuisible ainsi que celle de Co. Il y a formation d'eau lorsque le catalyseur employé renferme plus de 2,5 0/0 de Ni. Dans ce cas, l'indice d'iode de la benzine obtenue est plus faible. Le meilleur agent de précipitation pour le catalyseur au fer est CO_3Na_2 . (Allemand.)

Les composés du chlorure et du bromure d'aluminium avec certains benzènes trialkoylés; NORRIS J. F. et INGRAHAM J. N. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1298-1301). — Le diméthyléthylbenzène, Eb.: 184-184°/6, obtenu par condensation du *m*-xylène avec le bromure d'éthyle, par Cl_3Al , est le produit symétrique et non le diméthyl-1,3-éthyl-4-benzène, Eb.: 187°/8. Br_3Al forme les complexes suivants avec : le triéthylbenzène *sym.*, $Al_2Br_6 \cdot 2C_6H_3(C_2H_5)_3 \cdot HBr$, F. 64-66°, réagissant avec le chlorure d'acétyle pour donner la méthyltriéthylphénylcétone, ne donnant pas de tétraéthylbenzène avec C_2H_5Br , partiellement transformé par ClH dans le composé chloré correspondant ; le méstylyène et le pseudocumène, $Al_2Br_6 \cdot 3C_6H_3(CH_3)_2 \cdot HBr$, F. 47-48°, perdant du méstylyène dans le vide pour laisser le composé équimoléculaire ; les complexes formés par le benzène, et le toluène sont peu stables et perdent tout leur hydrocarbone dans le vide. On a aussi préparé $Al_2Cl_6 \cdot 2C_6H_6(C_2H_5)_3 \cdot HCl$, F. 48-49°.

Alcoylation du benzène par les alcools et le fluorure de bore; TOUSSAINT N. F. et HENNON G. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1145-1147). — Certains acides déshydratants, comme P_2O_5 , SO_4H_2 , l'acide benzenesulfonique, facilitent l'alcoylation du benzène par les alcools primaires en présence de BF_3 . Les alcools secondaires normaux donnent des *sec*-alkoylbenzènes ; les alcools *iso*- et *tert*-butyliques donnent le *t*-butylbenzène. La dialcoylation se produit principalement en para. La condensation n'a pas lieu avec les alcools élevés comme l'alcool dodécyl. On a ainsi préparé, l'*isopropyl*benzène, Eb₇₄₄: 151-152° ; le *sec-butyl*..., Eb₇₄₄: 170-172° ; le *t-butyl*..., Eb₇₄₆: 165-169° ; le *sec-pentyl*..., Eb₇₄₄: 189-190° ; le *sec-octyl*..., Eb₂₀: 123-125° ; le *sec-dodécyl*..., Eb₂₀: 182-184° ; le *p-diisopropyl*..., Eb₇₄₄: 200-208° ; le *p-di-sec-butyl*..., Eb₇₄₄: 236-238° ; le *p-di-t-butyl*..., Eb₇₄₆: 234-236°, F. 77° ; et le *p-di-sec-pentyl*..., Eb₂₀: 141-146°.

Bromuration dans la chaîne latérale; SEMPEY J. R., FAWCETT F. S. et MORCHEAD B. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1839-1840). — Etude des vitesses relatives de bromuration en CH_2Br , du toluène et de ses dérivés substitués, *o*-, *m*- et *p*-, Cl, Br, I, CN et NO_2 , dans CS_2 à 57° ; du toluène et de ses dérivés substitués, α -phényl, pentaméthyle, diméthyl-3,5, *o*-, *m*- et *p*- CH_3 dans CS_2 à 10° ; du toluène et de ses dérivés substitués, *p*- SO_2Cl , dinitro-2,4, trinitro-2,4,6, *o*- et *m*- CO_2H , dans CCl_4 à 57°, à la lumière solaire et sous un éclairage de 600 watts (tableau numérique p. 1840). La vitesse de bromuration est la plus grande pour le *p*-bromotoluène, et la plus faible pour les acides toluïques.

L'inhibition stérique de résonance dans les composés nitrés aromatiques; WHELAND G. V. et DANISH A. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1125-1127). — L'hypothèse de Birtles et Hampson (*J. Chem. Soc.*, 1937, p. 10), selon laquelle la présence de groupes CH_3 en position ortho doit agir comme inhibiteur de la résonance d'un groupe nitré sur le noyau aromatique, a été vérifiée par le fait que l'acidité de l'hexaméthyl-3,3',3'',5,5',5''-trinitro-4,4',4''-triphenylméthane, F. 247°, est plus faible que celle du trinitrotriphenylméthane ; ce dérivé trinitré a été réduit en hexaméthyltriamino-triphenylméthane, déc. à 275-280°.

Produits d'oxydation de la sulfanilamide; SEIKEL M. K. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1214-1216). — L'oxydation de la sulfanilamide par le ferricyanure de K alcalin, à froid, donne 20 0/0 d'azobenzène-disulfonamide-4,4', F. 312° (déc.) ; et par H_2O_2 à 30 0/0 dans l'acide acétique, 70 0/0 d'azoxybenzène-disulfonamide-4,4', F. 289-290° (déc.) ; l'oxydation par H_2O_2 dans SO_4H_2 donne un mélange d'azo et d'azoxy. Ces derniers sont réduits par l'hydrosulfite en hydrazobenzène-disulfonamide-4,4', F. 224-224°/5, lequel est facilement réoxydé en azo. La chloruration de la sulfanilamide par un grand excès de $ClH + H_2O_2$ fournit la dichloro-3,5-amino-4-benzènesulfonamide, F. 205-205°/5.

α -Bromo- α -sulfonylamides; ZIEGLER W. M. et CONNOR R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1049-1053). — Les composés décrits par Tröger et Hill (*J. prakt. Chem.*, 1905, **71**, 201), comme N-bromo- α -sulfonylamides sont en réalité des α -bromo- α -sulfonylamides. La préparation la plus satisfaisante de ces composés est la bromuration directe des α -sulfonylamides dans CCl_4 humide ; on les obtient aussi par bromuration directe des amides dans l'acide acétique, et par action de NH_3 sur le produit de bromuration du chlorure d'acide sulfonyle. Les réactions de ces composés $R \cdot SO_2 \cdot CBr(R') \cdot CONH_2$ sont de 2 sortes, élimination de Br ou élimination de $CONH_2$, selon la nature du réactif et la structure de la sulfonylamide, α -Bromo-*p*-tolylsulfonylacétamide, F. 172-173° ; α -bromo- α -*n*-butylsulfonyl-*n*-butyramide, F. 56-57° ; α -bromo- α -*p*-tolylsulfonyl-*n*-butyramide, F. 115-116° ; α -bromo- α -*n*-butylsulfonylacétamide, F. 130-131° ; α -bromo- α -*n*-butylsulfonyl-*n*-butyramide, F. 57-58° ; α - α -dibromo- α -*p*-tolylsulfonylacétamide, F. 134-135° ; α - α -dibromo- α -*n*-butylsulfonylacétamide, F. 106-107°. La pipéridine et l'éthylate de Na éliminent Br, pour donner par exemple, l' α -*p*-tolylsulfonylacétamide, F. 166-167° ; par action de $HONa$ à 5 0/0 on obtient le *p*-tolylsulfonylbromométhane, F. 90-91°.

Dérivés N_4 -hétéroylés des sulfanilamides N_1 -substitués; KOLLOFF H. G. et HUNTER J. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1616-1617). — Etude des composés du type $C_6H_4(SO_2NH.R)(NHR')$, avec $R=H$ et $R'=\alpha$ -furoyle, F. 273°/5, α -thénoyle, F. 278-278°/5, nicotinyloyle, F. 250°, et *n*-caproyle, F. 205° ; $R=C_6H_5$, et $R'=\alpha$ -furoyle, F. 243°/5-244°, α -thénoyle, F. 228-230°, nicotinyloyle, F. 222°/8, et *n*-caproyle, F. 190-190°/5 ; R =nitro-4-phényloyle, et $R'=\alpha$ -furoyle, F. 259°, α -thénoyle, F. 261-262°/5, nicotinyloyle, F. 267-269°, et *n*-caproyle, F. 225° ; R =amino-4-phényloyle, et $R'=\alpha$ -furoyle, F. 238-238°/5, α -thénoyle, F. 267,2, nicotinyloyle, F. 227°, et *n*-caproyle, F. 197°/5-198° ; R =pyridyle-2, et $R'=\alpha$ -furoyle, F. 242°, α -thénoyle, F. 257-258°, nicotinyloyle, F. 265-266°, et *n*-caproyle, F. 200-201°. L'activité anti-streptococcique de ces composés est très inférieure à celle de la sulfanilamide et de ses dérivés N_1 substitués, sauf pour le dérivé furoylé de la pyridylsulfanilamide dont l'activité n'est que légèrement inférieure à celle de la sulfanilamide. Leur activité contre les pneumocoques est encore moindre.

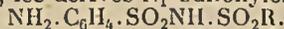
N_4 -aryl- et N_4 -arylidines sulfanilamides N_1 -

substituées; KOLLOFF H. G. et HUNTER J. H. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1647-1649). — N_1 -Benzylsulfanilamide, F. 174°-5-175°-8; N_1 -p-méthoxy-benzyl..., F. 177-178°; N_1 -benzyl- N_1 -phényl..., F. 177°-5-178°-1; N_1 -méthoxy-4-benzyl- N_1 -phényl..., F. 162-162°-4; N_1 -p-méthoxybenzyl- N_1 -pyridyle-2..., F. 216°-5-217°-5; N_1 -acétyl- N_1 -benzyl-4-amino-phényl..., F. 182-182°-5; N_1 -acétyl- N_1 -p-méthoxybenzyl-4-amino-phényl..., F. 208-208°-5; N_1 -p-méthoxybenzyl-4-amino-phényl..., F. 175-175°-5; N_1 -p-méthoxybenzyl- N_1 -p-méthoxybenzyl-4-amino-phényl..., F. 226-226°-5; N_1 -p-méthoxybenzylidene- N_1 -o-carboxyphényl..., F. 233-233°-5; N_1 -p-diméthylamino-benzylidene- N_1 -o-carboxyphényl..., F. 247-248°; N_1 -cinnamylidene..., F. 214°; N_1 -cinnamylidene- N_1 -pyridyle-2..., F. 215-217°-5; N_1 -p-nitrobenzylidene..., F. 187°-5-188°; N_1 -p-nitrobenzylidene- N_1 -phényl..., F. 196-197°; N_1 -p-nitrobenzylidene- N_1 -nitrophényl..., F. 201°-5-202°; N_1 -p-nitrobenzylidene- N_1 -pyridyle-2..., F. 245-246°-2; N_1 -o-nitro-benzylidene- N_1 -pyridyle-2..., F. 193-194°; N_1 -m-oxybenzylidene- N_1 -pyridyle-2..., F. 242-243°-5. L'activité antistreptococcique des dérivés N_1 -arylés est beaucoup plus faible que celle de la sulfanilamide et de certains de ses dérivés N_1 substitués; et l'activité de ces composés est considérablement inférieure à celle des N_4 -arylidines correspondantes. Plusieurs N_4 -arylidines ont une activité équivalente à celle de la sulfanilamide.

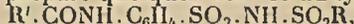
Sulfanilamides substitués, dérivés N_1 et N_4 -sulfonylés; SPRAGUE J. M., Mc BURNEY L. F. et KISSINGER L. V. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1714-1716). — La réaction de $R.SO_2Cl$ sur la sulfanilamide fournit, dans la pyridine les dérivés N_4 -sulfonylés :



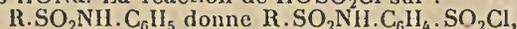
et dans HONa, les dérivés N_1 -sulfonylés :



On a aussi préparé quelques dérivés du type :

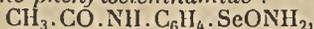


par action de $R.SO_2Cl$ sur $R'.CONH.C_6H_4.SO_2NH_2$, dans HONa. La réaction de $HOSO_2Cl$ sur :



au-dessous de 8°, et $R.SO_2Cl + NH_2.C_6H_4.SO_3H$ à 20°. On a préparé les sulfonylsulfanilamides suivantes : N_4 -méthanesulfonyl-sulfanilamide, F. 180-181°; N_4 -éthanesulfonyl..., F. 175-176°; N_4 -butanesulfonyl..., F. 160-161°; N_4 -pentanesulfonyl..., F. 156-156°-5; N_4 -hexanesulfonyl..., F. 153-153°-5; N_4 -dodécanesulfonyl..., F. 157-158°; N_1 -phénylméthanesulfonyl..., F. 226-227°; N_4 -benzènesulfonyl..., F. 147-148°; N_1 -butanesulfonyl..., F. 205-206°; N_1 -pentanesulfonyl..., F. 179-180°; N_1 -phénylméthanesulfonyl..., F. 226-227°; N_1 -pentanesulfonyl- N_1 -acétyl..., F. 202°-5-203°-5; N_1 -pentanesulfonyl- N_1 -caproyl..., F. 152°-5-153°; N_1 -butanesulfonyl- N_1 -n-caproyl..., F. 182-183°. L'introduction du groupe sulfonyl dans la sulfanilamide produit une diminution marquée de l'activité antistreptococcique.

Dérivés de l'acide phénylsélééninique et de la phénylsélééninamide; BANKS C. K. et HAMILTON C. S. (J. Amer. Chem. Soc., 1940, 62, 1859-1860). — Le séléénocyanate de p-acétaminophényle a été transformé : par NH_3 alcoolique, en diséléniure de bis-p-acétaminophényle, F. 143° (déc.); par Cl en trichlorure de p-acétaminophényle-Se $Cl_3.CO.NH.C_6H_4.SeCl_3$, F. 161° (déc.), déc. par l'alcool à 95 en acide acétamino-4-phénylsélééninique $CH_3.CO.NH.C_6H_4.SeO_3H$, F. 109° (déc.); par NO_3H conc. à 0°, suivie de l'action de NH_3 alcoolique, en p-acétamino-phénylsélééninamide :



F. 211° (déc.). Le diséléniure de bis-(nitro-4-phényle) a été réduit en diséléniure de bis-amino-4-phényle, F. 80° (déc.), lequel, traité par NO_3H n, à -5°, puis par NH_3 , conduit au chlorhydrate d'amino-4-phénylsélééninamide,

F. 200° (déc.). L'acide nitro-4-phénylsélééninique est oxydé par NO_2H fumant en acide nitro-4-phénylsélééninique, tétrahydrate, F. 113-115°.

Réactions d'échange des atomes d'hydrogène du noyau du phénol. II. Réactions d'échange en solution acide; KOIZUMI M. (Bull. Chem. Soc. Japan, 1939, 14, 353-362). — Etude de la réaction d'échange des atomes d'hydrogène du noyau du phénol dans des solutions étendues de ClH . Les recherches qui ont été faites à température constante mais à différentes concentrations d'acide montrent que la relation entre la constante de vitesse \bar{K} et la concentration de l'acide c est donnée par la formule : $\log(\bar{K}/2,303) = 1,26 \log c - 1,18$. Les constantes de vitesse pour une concentration donnée d'acide (0,0417 n et 0,0078 n) mais pour des températures différentes sont données par les formules suivantes :

$$\log \bar{K} (0,0417 n) = (9,6 \pm 0,4) - \frac{27,400 \pm 0,600}{4,574 T} (\text{Mol/litre})^{-1} (\text{Sec.})^{-1}$$

$$\text{et } \log \bar{K} (0,0078 n) = (8,66 \pm 0,2) - \frac{27,200 \pm 0,300}{4,574 T} (\text{Mol/litre})^{-1} (\text{Sec.})^{-1}$$

Cette constante correspond à l'égalité stoechiométrique suivante : $C_6H_5OH + H_2O = C_6H_4DOH + H_2O$. Mais la réaction réelle la plus probable entre les molécules de phénol non dissociées et les ions hydroxonium doit être la suivante : $C_6H_5OH + H_3O^+ = C_6H_4DOH + H_3O^+$. Si on prend comme base les relations entre les constantes de vitesse et la concentration en ions H donnés ci-dessus, on obtient pour la constante de vitesse vraie K_0 de la réaction fondamentale, la relation

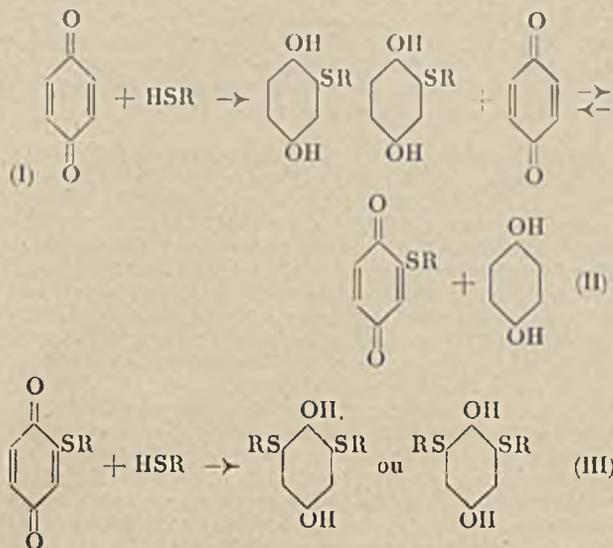
$$k_0 = 10^{12,2 \pm 0,3} \exp. \left(- \frac{27,300 \pm 0,400}{RT} \right) (\text{Mol/Litre})^{-1} (\text{Sec.})^{-1} \quad (\text{Allemand.})$$

Transposition de la formation des esters phénol-carboniques en présence de sels minéraux; VARVOGLIS G. A. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1938, 71, 2488-2492). — Les recherches ont porté sur l'action des alcools méthylique, éthylique, isoamylique, benzylique et éthylène-glycol sur les benzoates de phénols (hydroquinone, pyrocatechine et chlorhydroquinone) en l'absence et en présence de catalyseurs (Cl_2Zn , SO_4Zn , Cl_2Mg , Cl_2Ca , Cl_3Al , $SO_4Cu.5H_2O$, SO_4Cu , Cl_2Sn , $ClNa$). La transposition de la fonction ester est très faible en l'absence de catalyseurs. Elle est presque complète avec Cl_2Zn et Cl_3Al et donne finalement le phénol et le benzoate d'alcoyle correspondants. SO_4Zn , Cl_2Ca et Cl_2Mg agissent moins bien, Cl_2Sn et les sels de Cu encore moins, $ClNa$ est à peu près sans action. (Allemand.)

Sur le calcul du potentiel de la quinone; CLAR E. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1940, 73, 104-108). — L'auteur fait remarquer que des hydrocarbures très réactifs comme le pentacène donnent souvent des quinones peu actives, alors qu'inversement les hydrocarbures peu actifs donnent des quinones très réactives (Benzoquinone par exemple). Il estime que ce fait tient moins à l'hydrocarbure lui-même qu'à la forme ortho ou para de la quinone, caractérisée par les spectres d'absorption. Il détermine les réactivités des quinones par leur potentiel de réduction. Cette étude porte sur diverses o- et p-quinones benzéniques, naphthaléniques et anthracéniques.

Sur l'action des thiophénols sur la quinone ;

DIMROTH O., KRAFT L. et AICHINGER K. (*Ann.*, 1940, **545**, 124-139). — La réaction se passe en 2 phases il se forme d'abord une aryl-thiohydroquinone (I) qui s'oxyde en quinone (II), celle-ci réagit avec une nouvelle molécule de thiophénol (III). Par des réactions analogues



les auteurs ont isolé: la *phénylthiobenzoquinone*; R = C₆H₅, F 114°, la *phénylthiobenzoquinone*, F. 88°, la *bis-phénylthio-2.5 et 2.6-benzoquinone*, 2,5; F. 250°-257° 2,6, F. 206°; puis les dérivés nitrés de ces produits par action des nitrothiophénols sur les quinones, avec la naphthoquinone on obtient l'*α-phénylthio-1.2-naphthoquinone*, C₁₆H₁₂O₂S, F. 142-143° et C₁₆H₁₀O₂S, F. 161°; enfin avec la quinizarine-quinone la *phénylthio-2-dioxy-1.4-anthraquinone* C₂₀H₁₂O₄S, F = 205,5.

L'hydrogénation de la quinone en présence du palladium et du platine; ROSENBLATT E. F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1092-1094). — L'hydrogénation de la quinone, de la *p*-toluquinone et de l'antraquinone, dans une atmosphère de H en présence de Pd donne rapidement l'hydroquinone correspondante, à condition qu'il n'y ait pas d'acide minéral présent. En présence de Pt la réaction est plus lente. La présence d'acides minéraux ne gêne pas l'hydrogénation sur charbon platiné; il se forme d'abord de l'hydroquinone, et finalement du cyclohexanol.

Sur les phénoxyacétylènes; JACOBS T. L., CRAMER R. et WEISS F. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1849-1854). — Le bromo-1-phénoxy-2-éthylène, Eb₈: 99-100°, est transformé par HOK en phénoxyacétylène, F. 37-36°, Eb₁₀: 43-44°, diiodure, F. 77,5-78,5, dibromure, Eb₁₂: 127-128°, transformé par SO₂H₂ concentré à 0°, en acides phénolsulfoniques; son dérivé sodé, traité par le chlorure de benzoyle, donne du benzoate de phényle, et non du benzoylphénoxyacétylène comme l'avait indiqué Slimmer (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1903 **36**, 289); le bromure de phénoxyéthynyle-Mg donne des résultats analogues. Dans la réaction du bromure de phénoxyéthynyle-Mg sur divers composés, il se forme toujours une quantité notable de phénol, bien que la décomposition de ce dérivé Mg par l'eau régénère 80 0/0 de phénoxyacétylène avec 3 0/0 de phénol seulement; on a préparé l'éthylphénoxyacétylène C₈H₈O.C≡C.C₂H₅, Eb₂₀: 98-99°; le butylphénoxyacétylène, Eb₁₁: 122-123°, hydrogéné en phénate d'hexyle, Eb₂₂: 130°, hydraté par les sels de Hg ou par les acides en caproate de phénol, Eb₁₄: 125-130°; le méthylphénoxyéthynylcar-

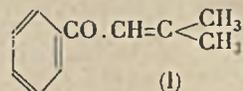
binol, Eb₁: 88-89°; et le diméthylphénoxyéthynylcarbinol C₆H₄.O.C≡C.C(OH)(CH₃)₂, Eb₁: 91-92°; le bromure d'allyle ne réagit pas. Les dérivés métalliques du phénoxyacétylène se comportent de manière analogue aux énolates métalliques et aux dérivés magnésiens allyliques.

Sur la synthèse des aldéhydes aromatiques; AKABORI S. et SENOH Y. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 166-168). — En condensant l'anisol et le véralol avec la formylpipéridine en présence de POCl₃ et en hydrolysant le produit de condensation formé, on obtient respectivement l'aldéhyde anisique et l'aldéhyde véralique. En condensant de la même façon l'éther diméthylque de la résorcine avec la formyl-diéthylamine, il se forme l'éther diméthylque de l'aldéhyde résorcylque. (Allemand.)

Formation de phénylcrotonaldéhyde par plusieurs transpositions du type hydrobenzoïque effectuées à froid ou à température peu élevée; DEUX Y. (*C. R.*, 1940, **211**, 441-443). — Trois réactions transpositrices ont été effectuées: 1° isomérisation du phénylpoxyéthane par action de l'éthérate de Br₂Mg à 110-115°; 2° transformation du même époxyde en phényl-1-amino-2-butène-3-ol-1 (picrate, F. 185°) par action de l'ammoniaque en tube scellé et désamination nitreuse à froid de l'amino-alcool; 3° préparation de l'iodhydride du phénylvinyglycol par action de l'oxyde jaune de Hg et de I sur le phényl-1-butadiène-1.3, et déshalogénéation argentique à froid de cette iodhydride. Dans les trois cas on a obtenu, non le phényl-vinylacétaldéhyde, mais le phénylcrotonaldéhyde (semicarbazone, F. 213°, oxime, F. 111°), ce qui montre que le déplacement de la double liaison s'effectue encore à température peu élevée.

Synthèse avec le nitro-5-bromo-2-acétophène; BORSCHÉ W. et HERBERT A. (*Ann.*, 1941, **546**, 293-303). — La grande réactivité de ce corps permet les synthèses suivantes: en présence de poudre de cuivre on obtient la méthyl-1-oxo-3-(dinitro-4.4'-dibenzo)^{Δ146}-cycloheptatriène, F. 195°; avec la benzaldéhyde: le cinnamyl-1-nitro-5-bromo-2-benzène, F. 106°; avec l'hydrate d'hydrazine, le méthyl-3-nitro-5-indazole, F. 213°; avec l'ammoniaque, l'amino-2-nitro-5-acétophène, F. 151-152°. D'autres synthèses ont été réalisées dans la série de la quinoléine à partir de l'aminonitroacétophène.

Condensation du chlorure de l'acide diméthylacrylique avec les dérivés aromatiques. Synthèse de diméthylvinylarylcétones; DARZENS G. (*C. R.*, 1940, **211**, 435-436). — Le chlorure diméthylacrylique se condense facilement avec les homologues du benzène en présence de Cl₃Al en donnant les cétones du type (I):



les rendements sont plus élevés qu'avec C₆H₆ lui-même. Le chlorure diméthylacrylique se condense de la même façon avec les éthers de phénols. Points d'ébullition des cétones obtenues à partir de: toluène, Eb₁₅: 154-156°; *m*-xylène, 155-156°; éthylbenzène, 168-170°; isopropylbenzène, 162°; tertiairebutylbenzène, Eb₁₅: 180-184°; phénate de méthyle, Eb₁₂: 182-185°; éther méthylque de l'ortho-crésol, Eb₁₂: 182-184°; véralol, Eb₆: 188-190°; éther diméthylque de la résorcine, Eb₆: 188-190°. Les cétones obtenues sont très stables, non cyclisables, ne donnent ni oximes ni phénylhydrazines, mais sont facilement hydrogénables et capables de fixer le brome en donnant des dibromures pouvant conduire aux dicétones.

L'action du pentachlorure de phosphore sur la 3-phénylbenzylidène-acétophénone; CONARD C. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1002-1003). — La réaction de PCl_5 sur la β -phénylbenzylidène-acétophénone fournit du dichloro-1.2-diphényl-1.3-indène, F. 146-146°,6, transformé par l'alcool en éthoxy-1-chloro-2-diphényl-1.3-indène, F. 135°,5-136°; l'ozonolyse de ce dernier donne de l'o-dibenzoylbenzène.

La condensation de la paraformaldéhyde avec l'acétomésitylène; FUSON R. C. et Mc KEEVER C. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 999-1001). — La condensation de la paraformaldéhyde avec l'énolate bromo-Mg de l'acétomésitylène fournit l'alcool- β -mésityléthylène $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{OH}$, Eb_4 : 135-138°, chlorure correspondant, F. 46-46°,5. La condensation de la paraformaldéhyde avec l'acétomésitylène, en présence de CO_2K_2 , donne la méthoxy- β -isopropényl-mésitylcétone $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\text{OCH}_3$, $\text{Fb}_{4,5}$: 110°,5-111°, dibromure, F. 50°,5-51°,2, perdant son Br par action de Na ; le dérivé isopropényl a été hydrogéné en isobutyromésitylène, Eb_{10} : 120-121°. La vinylmésitylcétone fixe CH_2O en présence de CO_2K_2 pour former le β -méthoxypropiomésitylène, $\text{Eb}_{2,5}$: 117-117°,5, lequel se condense avec CH_2O pour donner la méthoxyisopropénylmésitylcétone, laquelle s'obtient aussi par condensation de CH_2O avec la vinylmésitylcétone.

α - et β -N-dialcoylaminocétone- α - β -non saturées; CROMWELL N. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1672-1673). — La benzoylacétone réagit avec la diéthylamine, en présence d'une goutte de CH concentré, à 110°, pour donner la phényl-1-N-diéthylamino-3-butène-2-one-1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}\cdot\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, F. 70-71°; le dibenzoylméthane donne de même, à 150°, la β -N-diéthylaminobenzylidène-acétophénone, F. 61-62°. Le dibromure de benzylidène-acétone et la diéthylamine donnent l' α -N-diéthylaminobenzylidène acétophénone, F. 51-53°.

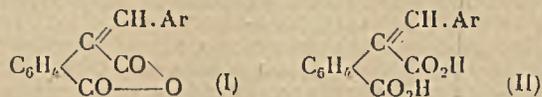
Halogénéation de l'acide salicylique; FARINHOLT L. H., STUART A. P. et TWISS D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1237-1241). — La bromuration de l'acide salicylique dans l'acide sulfurique à 60 0/0 de SO_3 fournit de l'acide tribromo-3.5.6-salicylique F. 210°,5, dérivé acétylé, F. 145°, et de l'acide tétrabromo-3.4.5.6-salicylique, déc. à 235-240°, dérivé acétylé, F. 162°,5. La chloruration donne l'acide trichloro-3.5.6-salicylique, F. 207°, dérivé acétylé, F. 145°, bromé en acide bromo-4-trichloro-3.5.6-salicylique, F. 213°, dérivé acétylé, F. 144°. Ces produits ont été décarboxylés en tétrabromo-2.3.4.5-phénol, F. 123°, acétate, F. 110°,5, benzoate, F. 133°; tribromo-2.4.5-phénol, F. 80°, benzoate, F. 97-98°; trichloro-2.4.5-phénol, F. 67°,5, benzoate, F. 97-98°; bromo-3-trichloro-2.4.5-phénol, F. 126°, et bromo-3-trichloro-2.4.5-phénol, F. 126°, benzoate, F. 125°. Par l'action de l'eau de Br, l'acide tétrabromosalicylique est transformé en pentabromo-2.3.4.5.6-phénol, F. 229-230°, dérivé acétylé, F. 198-200°; l'acide tribromo-3.5.6-salicylique en tétrabromo-2.3.4.6-phénol, F. 112-113°; l'acide trichloro-3.5.6-salicylique en bromo-2-trichloro-3.4.6-phénol, F. 83-84°, dérivé benzoylé, F. 116-117°, et dibromo-2.5-trichloro-3.4.6-phénol, F. 195°, dérivé benzoylé, F. 177-178°; l'eau de Cl transforme l'acide trichloro-3.5.6-salicylique en tétrachloro-2.3.4.6-phénol, F. 68-69°, dérivé acétylé, F. 66°.

Disproportion dans les synthèses d'acides aryloxy-maloniques; NIEDERL J. B. et ROTH R. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1154-1156). — La réaction d'un phénate alcalin sur le monobromomalonate d'éthyle $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{CHBr}$, fournit, à côté du monoaryloxy-malonate attendu, du di-aryloxy-malonate $(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_2\text{C}(\text{OAr})_2$, en proportion à peu près égale. La

disproportion ne se produit pas avec le monochloromalonate, ni avec le méthylmalonate d'éthyle. Acides: monophénoxy-malonique, F. 124° (déc.), ester éthylique, F. 52-53°, amide, F. 214-215°; di-phénoxy-malonique, F. 173°; m-crésoxy-malonique, F. 138° (déc.), ester éthylique, Eb_4 : 154-156°, amide, F. 216-217°; di-m-crésoxy-malonique, F. 148° (déc.), hydrate, F. 84°, ester éthylique, Eb_3 : 202-205°; p-nitrophénoxy-malonique, ester éthylique, F. 86°; di-p-nitrophénoxy-malonique, ester éthylique, F. 144°; p-nitrophénoxy-méthylmalonate, F. 142° (déc.), ester éthylique, F. 50-51°.

Sur l'acide β -benzhydrylglutarique; NEWMAN M. S., JOSHEL L. M. et Mc DOWELL H. D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1861-1863). — L'acide benzhydrylglutarique $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}\cdot\text{CH}(\text{CH}_2\cdot\text{CO}_2\text{H})_2$, F. 176-177° est obtenu par condensation du diphényl-4.4-butène-3-oate d'éthyle Eb_4 : 175°, avec le malonate d'éthyle sodé. L'acide diphénylbuténoïque est transformé par l'eau de Br en β -bromo- γ -diphénylbutyrolactone, F. 130°,6-131°,2, lequel, traité par la pyridine et l'eau, fournit la lactone de l'acide γ -oxy- γ -diphénylcrotonique, F. 131°,6-132°,2; cette dernière est condensée avec le malonate d'éthyle en lactone de l'acide $(\beta$ - α -oxybenzhydryl)-glutarique, F. 182°,8-183°,8. La réaction du bromure de benzhydryle sur le bromure de cyclopentadiényle-Mg fournit une substance, F. 25-30°. Eb_4 : 163-165°, dont l'ozonolyse donne de la benzophénone, ce qui montre la migration de l'une des double liaisons dans une position conjuguée avec les groupes phényles. La réaction de PCl_5 sur l'aldéhyde diphénylacétique donne un mélange de dichlorures de stilbène stéréoisomères.

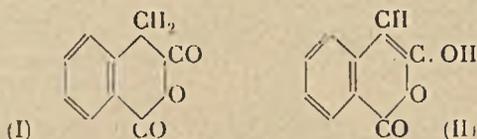
Méthode générale de synthèse et propriétés des anhydrides arylidène-homophthaliques; BUU-HOI (*C. R.*, 1940, **211**, 330-332). — L'anhydride homophthalique se condense avec les aldéhydes aromatiques, par chauffage dans le toluène en présence de pipéridine, ou dans l'acide acétique glacial en présence d'anhydride acétique, ou par fusion directe des deux composants, en donnant les anhydrides arylidènes-homophthaliques (I), composés colorés donnant par hydrolyse les di-acides (II) incolores. Anhydride benzylidène-homo-



phthalique $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$, F. 135°, déjà connu; ... anisylidène..., $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_4$, cristaux jaune orangé, F. 146°; ... pipéronylidène..., $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_5$, fines aiguilles prismatiques orangées, F. 196°; ... vanillidène... $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_5$, poudre cristalline orangée, F. 168°; ... o-nitrobenzylidène..., $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$, gros cristaux jaunes, F. 193°; ... m-nitrobenzylidène..., fins cristaux jaune soufre, F. 238°; ... p-aldéhydobenzylidène... $\text{C}_{17}\text{H}_{10}\text{O}_4$, forme stable rouge, F. 322°, se transposant par irradiation à la lumière solaire en une forme labile jaune, redevenant rouge par chauffage; ... p-diméthylaminobenzylidène..., $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$, cristaux rouges très brillants, F. 169°; ... cinnamylidène..., $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_3$, cristaux jaune d'or, F. 218°; ... furylidène..., $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$, cristaux jaunes, F. 126°.

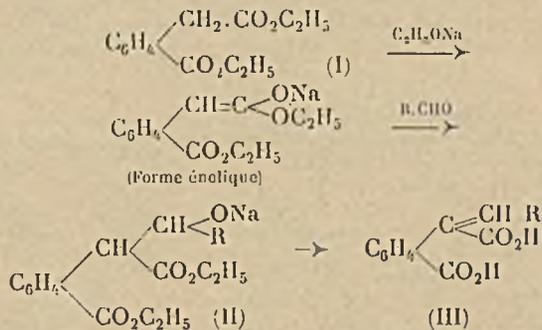
Structure et couleur des anhydrides homophthalique et arylidène-homophthalique; BUU-HOI (*C. R.*, **211**, 563-565). — L'examen des spectres d'absorption dans le visible et l'ultraviolet moyen des anhydrides arylidènes-homophthaliques, tous colorés quoique dérivés d'acides incolores, montre que cette couleur est due à la déformation forcée des angles de valence du chromophore éthylénique du fait de la cyclisation. L'anhydride homophthalique ne présente avec son acide

en milieu neutre qu'une faible différence de spectre, très léger effet bathochrome dû à la cyclisation; mais en milieu alcalin le spectre change tout à fait d'allure, manifestant le passage de la structure normale (I) à la structure isocoumarine (II). Dans le cas de l'acide et de



l'anhydride benzylidène-homophthalique, la cyclisation produit un déplacement de plus de 800 Å de l'absorption vers le visible. La différence entre les courbes de l'acide et de l'anhydride benzyl-homophthaliques redevient normale quand on supprime par réduction le chromophore éthylénique déformable. L'explication donnée ici peut être étendue à d'autres molécules cycliques telles que les fulgides, beaucoup plus colorés que les acides fulgéniques générateurs.

Sur les acides arylidène-homophthaliques; BUU-HOI (*C. R.*, 1940, **211**, 643-645). — La condensation des aldéhydes avec l'homophthalate d'éthyle (I) à 60° en

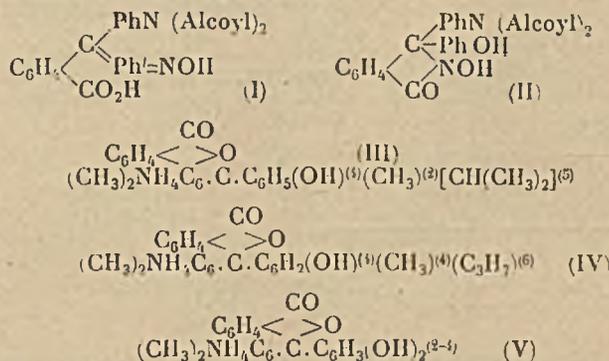


présence d'éthylate de Na fournit par l'intermédiaire du produit d'addition sodé (II) l'acide arylidène-homophthalique (III). *Acide benzylidène-homophthalique* $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$), F. 215°; par $\text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow$ anhydride $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_3$, F. 140°; par l'amalgame de Na \rightarrow *acide benzylhomophthalique* $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4$, F. 164°; par Br en solution acétique \rightarrow *acide benzylidène-homophthalique dibromé* $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Br}_2$, F. 200° (déc.), donnant avec une molécule d'acide acétique de gros prismes incolores réfringents. *Acide p-anisylidène-homophthalique* $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_5$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3^{(4)}$), cristaux jaunâtres, F. 208-209°; par l'amalgame de Na \rightarrow *acide p-méthoxybenzylhomophthalique*, F. 163°. *Acide véatrylidène-homophthalique* $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_5$ [$\text{R}=\text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)_2^{(3,4)}$], F. 196-197° (déc.); par $\text{CH}_3\text{COCl} \rightarrow$ *anhydride* $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_5$, orangé, F. 189°. *Acide pipéronylidène-homophthalique* $\text{C}_{17}\text{H}_{12}\text{O}_6$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$) $\text{Cl}_2^{(3,4)}$), poudre cristalline incolore, F. 235°. *Acide m-nitrobenzylidène-homophthalique* $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$ ($\text{R}=\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2^{(3)}$), cristaux jaune très pâle, F. 216° (déc.). *Acide furylidène-homophthalique* $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_5$ ($\text{R}=\text{C}_4\text{H}_3\text{O}$), cristaux incolores, F. 216° (déc.); par l'amalgame de Na \rightarrow *acide furylhomophthalique* $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_5$, F. 120, cristaux incolores.

L'isomérisation de l'allo-cinnamate de méthyle par l'acide bromhydrique et l'influence de l'oxygène; SINAMURA O. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 294-296). — BrH transforme l'allo-cinnamate de méthyle en cinnamate de méthyle dans l'obscurité à la température ordinaire avec une vitesse plus lente que le maléate de diméthyle. L'isomérisation est accélérée en présence de O_2 , mais cette action est supprimée par l'addition de catéchine à l'allo-cinnamate. L'isomé-

risation de l'allo-cinnamate de méthyle par ClH est très lente même à une température élevée (55°). (Anglais.)

Sur l'isomérisation des phthaléine-oximes; BUU-HOI (*C. R.*, 1940, **211**, 209-212). — Les phthaléines amphotères, obtenues par condensation des acides *p* dialcoylaminobenzoyl-*o*-benzoïques avec les phénols en présence de SO_4H_2 , réagissent facilement sur l'hydroxylamine en présence d'un excès de HOK caustique en donnant des oximes fortement colorées. Ces formes labiles, rouges ou orangées, très solubles dans l'alcool, l'acétone, les carbonates alcalins, se transforment par digestion avec l'alcool bouillant en formes stables jaunes, solubles seulement dans les lessives caustiques. L'auteur attribue aux formes labiles la structure quinone-oxime (I), leur hydrolyse conduisant à un phénylhydroxylamine qui subit secondairement la transposition classique en *p*-aminophénol. Le passage aux formes stables est un remaniement intramoléculaire en oxy-2-phthalimidines (II). *Thymoldiméthylanilinephthaléine* (III), F. 208-209° (déc.); *oxime* (I), poudre orange, déc. 260°; *oxime* (II), déc. 215-220°. *Thymoldiméthylanilinephthaléine*, F. 218°; *oxime* (I) non isolable; *oxime* (II) cristaux jaune citron, déc. 190-195°. *Carvacroldiméthylanilinephthaléine* (IV), F. 170° avec ramollissement préalable; *oxime* (I), rouge orangé, déc. 155°; *oxime* (II), cristaux jaunes, déc. 190-195°. *Resorcine-diméthylanilinephthaléine* (V), F. 175° avec ramollisse-

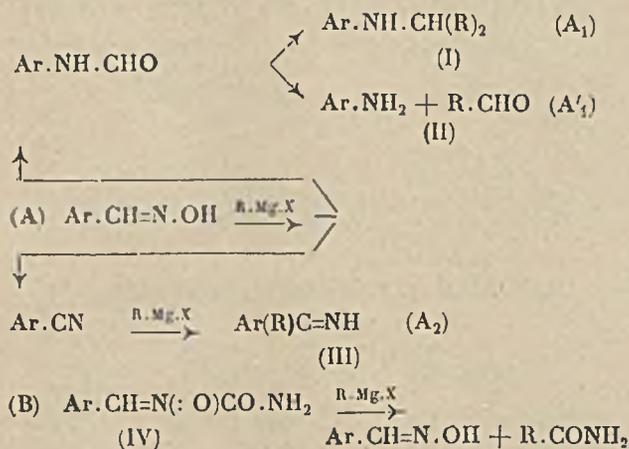


ment préalable; *oxime* (I), rouge brique, déc. > 140°; *oxime* (II), ocre clair, F. 184° (déc.).

Condensation du type Michael avec certains esters et cétones α,β -non saturés; HAUSER C. R. et ABRAMOVITCH B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1763-1766). — La réaction de l'acétate d'éthyle avec la benzylidène-acétone, dans l'éther et en présence du triphénylméthyle sodé, produit d'abord de l'ester acétylacétique (condensation de Claisen), lequel se condense ensuite avec la benzylidène-acétophénone (type Michael). L'isobutyrate d'éthyle et le phénylacétate d'éthyle se condensent directement avec le cinnamate d'éthyle (type Michael), en présence d'acétate de Na ou de triphénylméthyle sodé. Le mécanisme de ces condensations est discuté.

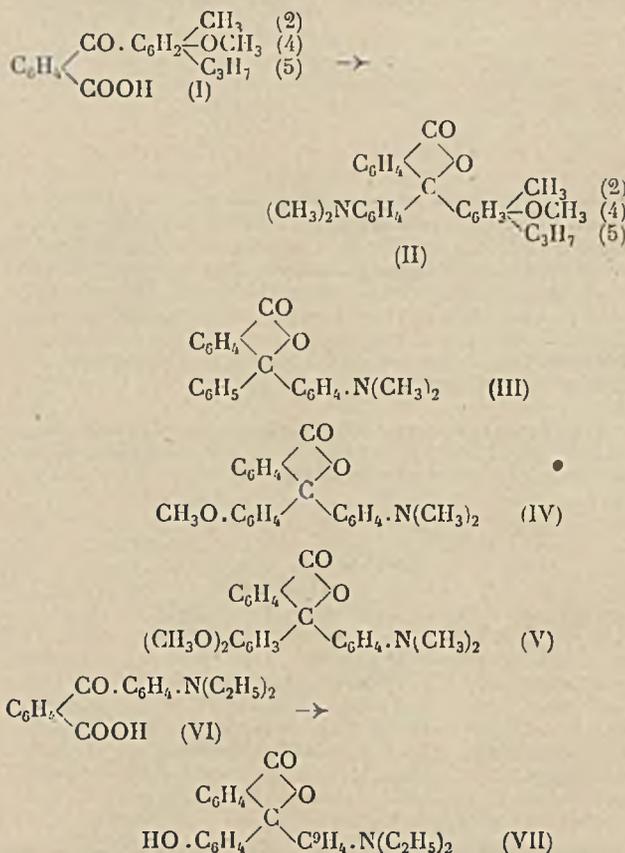
Structure et absorption des dérivés nitrés et aminés aromatiques; RAMART P. et GRUMEZ M. (*C. R.*, 1940, **211**, 120-122). — On a mesuré les coefficients d'absorption de solutions neutres et alcalines des *o*-, *m*- et *p*-mononitrodiphénylamines, aux concentrations $n/2000$, $n/10000$, et $n/20000$. On a constaté que les spectres de ces substances sont différents selon la nature du milieu où elles se trouvent, ce qui conduit à penser qu'elles peuvent prendre deux formes isomères transformables l'une dans l'autre réversiblement, et dont la proportion en solution dépend du nombre des NO_2 et de leur position sur les noyaux.

Action des organomagnésiens sur les arylalcoximes et leurs dérivés. Méthodes de préparation des alcoyl-arylamines du type Ar.NH.CH(R)₂; GRAMMATICAKIS P. (*C. R.*, 1940, 210, 716-718). — Les arylalcoximes réagissent sur les organomagnésiens, principalement par suite d'une transposition selon (A₁), (A'₁) avec formation des substances des types (I) et (II), et accessoirement selon (A₂) avec formation des cétimines (III), les proportions de ces produits dépendant des conditions expérimentales. Les N-aminoformyl-isoarylalcoximes (IV) réagissent selon (B) et l'oxime formée réagit en présence d'un excès de magnésien selon (A). Avec C₂H₅MgBr et benzaloxime ou N-aminoformyl-isobenzaloxime : N-diéthylméthylaniline (C₇H₇, CH.NH.C₆H₅, Eb₁₄ : 114°, n_D²⁰ = 1,5303, chlorhydrate F. 161°, oxalate F. 104°, picrate F. 107°, phénylurée F. 78°. Avec C₂H₅MgBr et anisaloxime ou N-aminoformyl-isoanisaloxime : N-diéthyl-méthyl-*p*-anisidine (C₇H₅, CH.NH.C₆H₄.OCH₃, Eb₁₄ : 150°, n_D²⁰ = 1,5309, chlorhydrate F. 190°, oxalate F. 112°, phénylurée F. 96°. Avec C₆H₅MgBr et benzaloxime ou N-aminoformyl-isobenzaloxime : N-benzhydryl-aniline (C₆H₅, CH.NH.C₆H₅, Eb₁₄ : 225°, F. 58°, phénylurée F. 125°. Avec C₆H₅MgBr et anisaloxime ou N-aminoformyl-isoanisaloxime : N-benzhydryl-*p*-anisidine (C₆H₅, CH.NH.C₆H₄.OCH₃, Eb₁₄ : 243°, F. 81°, chlorhydrate F. 194° (déc.), phénylurée F. 132° :



Sur les diarylphtalides dissymétriques dérivés de dialcoylanilines; BUU-HOI (*C. R.*, 1940, 210, 701-703). — 1° Les pseudochlorures d'acides aroylbenzoïques réagissent facilement avec les dialcoylanilines en présence de Cl₃Al en donnant des diarylphtalides dialcoylaminés Pseudochlorure de l'acide *o*-(méthyl-4-thymol)-benzoïque (I) + diméthylaniline → (méthyl-4-thymol)-diméthylamino-4'-phénylphtalide (II), gros cristaux incolores, F. 207-208° (déc.), solubles en rouge foncé dans SO₂H₂ pur. A partir de l'acide *o* benzoylbenzoïque → phényl-diméthylamino-4'-phénylphtalide (III) cristaux incolores, F. 160° (déc.), solubles en jaune orange dans SO₂H₂ pur. A partir de l'acide méthoxy-4-benzoylbenzoïque → méthoxy-4-phényl-diméthylamino-4'-phénylphtalide (IV) ou méthyléther lactonique de la phénoldiméthylanilinephtaléine de Fischer, substance amorphe, F. 76-77°, soluble en rouge dans SO₂H₂. A partir de l'acide diméthoxy-2,5-benzoylbenzoïque → diméthoxy-2,5-phényl-diméthylamino-4'-phénylphtalide (V) ou diméthyléther lactonique de la résorcinediméthylanilinephtaléine, poudre amorphe incolore, F. 23° (déc.), solutions sulfuriques bleuvert foncé virant au violet par addition d'eau. Tous ces phtalides aminés sont faiblement basiques et ne donnent aucune coloration avec les alcalis. 2° La même méthode s'applique à la préparation des phtaléines

amphotères : le pseudochlorure de l'acide diéthylamino-4'-benzoylbenzoïque (VI) se condense avec le phénol en présence de Cl₃Al en donnant la phénoldiéthylanilinephtaléine (VII), poudre incolore, F. 105-106° (déc.),



soluble en jaune dans SO₂H₂, en bleu violacé dans les alcalis. On obtient ici les phtaléines véritables, caractérisées par la coexistence sur les deux noyaux benzéniques soudés au C méthanique central, soit de deux OH phénoliques, soit d'un OH phénolique et d'un groupe dialcoylaminé.

Etude sur l'isomérisation des bases de Schiff, benzylidène-benzhydrylamine et benzhydrylidène-benzylamine; CANDAL-VILA R. et CANTAREL R. (*C. R.*, 1940, 210, 628-630). — Benzylidène-benzhydrylamine C₆H₅.CH=N.CH<(C₆H₅)₂, cristaux prismatiques monocliniques, avant un clivage parfait, formés en aiguilles dans l'éther anhydre et en petits cristaux plus riches en faces dans l'éther absolu. Benzhydrylidène-benzylamine C₆H₅.CH₂.N=C<(C₆H₅)₂, cristaux tricliniques dans l'alcool absolu ou dans l'éther, offrant souvent un facies pseudo-hexagonal. La transposition moléculaire qui permet de passer de l'un à l'autre isomère provoque donc une modification profonde du système cristallin.

Le réarrangement moléculaire des arylalcoylanilines tertiaires; DRUMM P. J., O'CONNOR W. F. et REILLY J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1241-1243). — Le chlorhydrate de dibenzylaniline, se réarrange à 200-220°, avec formation de *p*-aminodiphénylméthane, F. 219°, d' amino-1-dibenzyl-2,4-benzène, F. 143-144°, et d'une 3° amine, F. 61-62°, chlorhydrate, F. 186°, dérivé benzoylé, F. 149°, qui est probablement l'amino-1-tribenzyl-2,4,6-benzène.

La benzylidène-tribromaniline; EMERSON W. S. et UHLE F. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1880). — On a préparé la *benzylidène-tribromaniline*, F. 94-95°.

Le bromure de diméthyléthylphénylammonium; KANT A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1880). — La diméthylaniline a été transformée, par C_2H_5Br , en *bromure de diméthyléthylphénylammonium*, se sublimant à 193-194°.

Synthèse de l'iso-ochracine; TAMURA T. (*Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 112-113). — Par la synthèse suivante, l'auteur a confirmé que l'iso-ochracine est identique à l'*oxy-7-éthylphthalide*. L'anhydride nitro-3-phthalique chauffé avec l'anhydride propionique et le propionate de Na anhydre donne le *nitro-7-éthylidène-phthalide*. En dissolvant ce composé dans un alcali dilué chaud, on obtient l'*acide nitro 6-propionyl-2-benzoïque*. La réduction de cet acide par l'amalgame de Na donne l'*acide oxy-2'-propyl-2-amino-6-benzoïque* qui neutralisé par ClH fournit l'*amino-7-éthylphthalide*. Ce dernier est transformé en chlorhydrate, puis diazoté. On obtient ainsi l'*oxy-7-éthylphthalide* identique à l'iso-ochracine. Par la même méthode, on a essayé de réaliser la synthèse de la méthyl-iso-ochracine à partir de l'anhydride nitro-3-phthalique. On obtient le *méthoxy-4 ou 7-éthylphthalide* F. 58°. Mais en méthylant l'iso-ochracine, on obtient seulement un dérivé méthylé sous forme d'huile. (Anglais).

Les constantes optiques de la benzamide, de ses homologues, et de quelques amides aliphatiques; WILLARD M. L. et MARESH C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1253-1257). — Détermination des pouvoirs réfringents et du système cristallin des amides acétique, propionique, butyrique, *n*-valérique, isovalérique, benzoïque, *o*-, *m*- et *p*-toluïques, *o*-éthylbenzoïque, *p*-éthylbenzoïque, F. 164°, 2, *p* propylbenzoïque, F. 128°, 4, *p*-*n*-butylbenzoïque, F. 121°, 5, *p*-isobutylbenzoïque, F. 151°, 2, *p*-*sec*-butylbenzoïque, F. 117°, 2 (tableau numérique, p. 1254).

L'action réductrice et hydrolysante des éthanolamines sur les dichloronitrobenzènes; KREMER C. B. et BENDICH A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1279-1281). — Les dichloronitrobenzènes sont réduits par les éthanolamines, en l'absence de solvant neutre, en dérivés aminés et azoïques; il se produit aussi des réactions de condensation, d'hydrolyse et d'addition. On a isolé 2 nouveaux composés azoïques, les *tétrachloro-3.3'.4.4'*- et *3.3'-5.5'-azobenzènes*, F. 195°, 5, et 158°, 5.

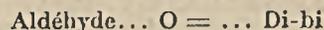
L'hydrogénation quantitative des azoïques substitués par le nickel Raney, à la température ordinaire et sous pression; WHITMORE W. F. et REVUKAS A. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1687-1693). — Les azoïques sont hydrogénés quantitativement en amines, et déshalogénés, en présence de Ni Raney, à la température ordinaire et sous une pression de 1 à 3 atmosphères. L'hydrogénation se produit plus facilement dans l'alcool que dans le dioxane. Pour que la déshalogénéation se poursuive il est indispensable d'ajouter une quantité équivalente d'alcali pour neutraliser l'hydracide formé. Dans le cas où il se trouve d'autres substituants dans le noyau benzénique, l'élimination de l'halogène se produit mieux sous 3 atmosphères; le dioxane est un mauvais dissolvant pour la déshalogénéation catalytique. Cette méthode de réduction peut être utilisée pour l'analyse et le dosage des azoïques.

La vitesse de dissociation de la tétraphénylhydrazine; CAIN C. K. et WISELOGLE F. Y. (*J. Amer.*

Chem. Soc., 1940, **62**, 1163-1169). — Etude cinétique de la réaction de NO avec la tétraphénylhydrazine entre 75 et 100°. Bien que la tétraphénylhydrazine solide soit rapidement déc. à 100°, les solutions dans l'*o*-dichlorobenzène absorbent NO, quantitativement et irréversiblement, pour donner la *N*-nitrosodiphénylamine. Pour des pressions de NO supérieures à 0,2 atmosphère, la vitesse trouvée n'est plus en relation avec la pression de NO, en raison de la dissociation de la tétraphénylhydrazine en radicaux libres $(C_6H_5)_2N$. La demi durée de vie de la tétraphénylhydrazine à 100° est de 3,1 minutes, et l'énergie d'activation de la dissociation est $30 \pm 1,5$ k/cal, cette activation d'énergie est de 10 k/cal plus élevée que l'énergie de dissociation de l'hydrazine déduite des mesures thermochimiques récentes.

Synthèse directe de biaryles dédoublables; ATKINSON E. R. et LAWLER H. J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1704-1708). — Le diazoïque de l'acide amino-2-dichloro-3.5-benzoïque est réduit par l'hydrate cuivreux en *acide d*-*l*-tétrachloro-4.6.4'.6'-diphénique F. 258-259°, avec un rendement de 61 0/0, lequel a été dédoublé, par l'intermédiaire des sels de brucine F. 264-265° en ses isomères *d*, F. 252-254°, $\alpha_D^{25} = +133^\circ$ dans $CHCl_3$, et *l*, F. 240-256°, $\alpha_D^{25} = -125^\circ$. On a préparé de même l'*acide d*-*l*-tétrabromo-4.6.4'.6'-diphénique, F. 303-306°, avec un rendement de 53 0/0, dédoublé en ses isomères *d*, F. 279-282°, $\alpha_D^{25} = +6^\circ, 7$ dans l'alcool absolu, et *l*, F. 282-283°, $\alpha_D^{25} = -7^\circ, 7$.

Sur l'autoxydation ralentie et accélérée de la benzaldéhyde en présence de dibiphénylène-éthylène; WITIG G. et PIEPER G. (*Ann.*, 1941, **546**, 143-171). — Etude de l'autoxydation dans le chlorobenzol et dans le tétrachlore de carbone de la benzaldéhyde seule ou en présence de dibiphénylène-éthylène. Le ralentissement et l'accélération de l'autoxydation de la benzaldéhyde en présence de la dibiphénylène-éthylène provient du fait que cet hydrocarbure agit simultanément comme récepteur et comme donateur d'oxygène; il se forme une combinaison



qui par scission donne l'acide benzoïque et la fluorénone.

Sur l'oxydation accélérée d'éthers et d'hydrocarbures non saturés en présence de dibiphénylène-éthylène; WITIG G. et PIEPER G. (*Ann.*, 1941, **546**, 172-179). — L'étude de l'autoxydation du dibiphénylène en solution dans le dioxane, montre que les deux corps s'oxydent simultanément; la même étude faite sur une solution de di-bi; dans le dibenzyl-éther a montré que ce corps qui s'oxyde très lentement seul s'oxyde alors très rapidement. Des essais, identiques faits avec diverses combinaisons dont les hydrocarbures non saturés permettent de conclure que l'accélération ne se produit que si les corps peuvent former un peroxyde intermédiaire.

Une réaction colorée du diéthylstilbœstrol ou dihydroxy-4.4'-diéthyl- α . β -stilbène; DINGEMANSE E. (*Nature*, 1940, **145**, 825). — Réaction colorée permettant la détermination exacte de petites quantités de diéthylstilbœstrol dans les solutions d'oestron ou d'oestradiol. L'addition de quelques gouttes d'une solution à 50 0/0 de Cl_2Sb à une solution chloroformique contenant des traces de stilbœstrol produit une coloration rouge fuchsine, tandis qu'un précipité rouge bordeaux s'obtient dans les solutions plus concentrées. Par chauffage du mélange on arrive à déterminer 1 γ de stilbœstrol par cm^3 de chloroforme. Les matières grasses et l'alcool produisent des colorations parasites gênant la réaction.

Les produits d'addition diène aux diaroyléthylènes et leurs produits de transformation; ADAMS R. et WEARN R. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1233-1237). — L'addition du butadiène, du diméthyl-2.3-butadiène et du cyclopentadiène, au di-*p*-chlorobenzoyl-éthylène, au di-*p*-toluyléthylène et au dimésitoyléthylène, fournit les diaroyl-4.5-cyclohexènes correspondants: di-*p*-chlorobenzoyl-4.5..., F. 125°, di-*p*-toluyl-4.5..., F. 127°, di-mésitoyl-4.5..., F. 204°; diméthyl-1.2-di-*p*-chlorobenzoyl-4.5..., F. 151°, diméthyl-1.2-di-*p*-toluyl-4.5..., F. 129°, endométhylène-3.6-di-*p*-chlorobenzoyl-4.5..., F. 139°, ... di-*p*-toluyl-4.5..., F. 106°, ... di-mésitoyl-4.5..., F. 117°; le diméthyl-2.3-butadiène ne s'additionne pas au dimésitoyléthylène. Par addition de Br ces composés donnent les dibromo-1.2-diaroyl-4.5-cyclohexanes correspondants: ... di-*p*-chlorobenzoyl-4.5..., F. 181°, ... di-*p*-toluyl..., F. 177°, ... di-mésitoyl..., F. 202°, ... diméthyl-1.2-di-*p*-chlorobenzoyl..., F. 173°, ... diméthyl-1.2-di-*p*-toluyl..., F. 184°. A l'exception du produit d'addition du dimésitoyléthylène au butadiène et de tous les produits d'addition du cyclopentadiène, les diaroyl-4.5-cyclohexènes sont transformés par l'anhydride acétique contenant un peu d'acide phosphorique en diaryl-1.3-dihydro-4.7-isobenzofurans: di-*p*-chlorophényl-1.3..., F. 215°, di-*p*-toluyl..., F. 210°, di-*p*-chlorophényl-1.3-diméthyl-5.6..., F. 238°, di-*p*-toluyl-1.3-diméthyl-5.6..., F. 237°; les dérivés dibromés ne sont pas modifiés par ce traitement, mais par l'action du chlorure d'acétyle contenant un peu d'acide sulfurique, ils sont transformés en diaryl-1.3-dibromo-5.6-tétrahydro-4.5.6.7-isobenzofurans: di-*p*-chlorophényl-1.3..., F. 179°, di-*p*-toluyl..., F. 166°. Les diaryl-1.3-dihydro-4.7-isobenzofurans, traités par 2 molécules de Br, puis par l'acétate de Na dans l'acide acétique, sont transformés en diaroyl-1.2-benzènes: di-*p*-chlorobenzoyl-1.2..., F. 167-168°, di-*p*-toluyl..., F. 191°, di-*p*-chlorobenzoyl-1.2-diméthyl-4.5..., F. 168-169°, di-*p*-toluyl-1.2-diméthyl-4.5..., F. 164°, ces derniers, traités par Zn activé (Zn traité par ClH et lavé à l'eau) + HONa, donnent les diaryl-1.3-isobenzofurans: di-*p*-chlorophényl-1.3..., F. 199-200°, di-*p*-toluyl..., F. 125°, di-*p*-chlorophényl-1.3-diméthyl-5.6..., F. 213°, di-*p*-toluyl-1.3-diméthyl-5.6..., F. 186°. L'addition de l'anhydride maléique aux diaryl-1.3-isobenzofurans fournit les anhydrides diaryl-1.4-oxido-1.4-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène-dicarboniques-2.3 di-*p*-chlorophényl-1.4..., F. 264-266°, di-*p*-toluyl..., F. 256-258°, di-*p*-chlorophényl-1.4-diméthyl-6.7..., F. 292-293°, di-*p*-toluyl-1.4-diméthyl-6.7..., F. 285-286°; lesquels sont déshydratés par

ClH sec en anhydrides diaryl-1.4-naphtaliques-2.3: di-*p*-chlorophényl-1.4..., F. 304-305°, di-*p*-toluyl..., F. 293-295°, di-*p*-chlorophényl-1.4-diméthyl-6.7..., F. 321-323°, di-*p*-toluyl-1.4-diméthyl-6.7..., F. 338-340°.

Les propriétés du benzoylmésitoylméthane; BARNES R. P., PIERCE C. I. et COCHRANE C. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1084-1087). — Les propriétés de la forme énolique du benzoylmésitoylméthane sont fortement influencées par la présence du groupe mésityle, qui semble, non seulement activer les substituants α , mais aussi avoir une influence directrice sur l'énolisation. Le dibromobenzylidène-acétomésitylène, traité par l'acétate de K dans l'acide acétique, donne l' α -bromobenzylidène-acétomésitylène $C_6H_5.CH=CHBr.CO.C_6H_4(CH_3)_3$, F. 86°, lequel, avec CH_3ONa , donne l'éther méthylique du mésityl-1-phényl-3-propénone-3-ol-1, $C_6H_5.C(OCH_3)=CH.CO.C_6H_2(CH_3)_3$, F. 113°, hydrolysé par ClH en phényl-1-mésityl-3-propénone-3-ol-1, F. 79°, identique avec l'énol du benzoylmésitoylméthane, sel de Cu $C_{26}H_{31}O_4Cu$, déc. à 221°. Le benzoylmésitoylméthane est bromé, en présence de CO_2Ca , en un dérivé monobromé $C_6H_5.CO.CHBr.CO.C_6H_2(CH_3)_3 \rightleftharpoons C_6H_5.C(OH)=CHBr.CO.C_6H_2(CH_3)_3$, F. 64-66°, transformé par le chlorure d'acétyle dans l'acétate $C_6H_5.C(OCO.CH_3)=CHBr.CO.C_6H_2(CH_3)_3$, F. 96°. La bromuration de l'énol, en présence d'acétate de pyridine, fournit le dibromobenzoylmésitoylméthane, F. 107-108°. La réaction de l'acétate de K + acide acétique sur le dérivé monobromé donne le monoacétate précédent, avec le diacétate $C_6H_5.C(OCO.CH_3)=C(OCO.CH_3).CO.C_6H_2(CH_3)_3$, F. 131°.

La synthèse de quelques carbalkoxystilbènes; FUSON R. C. et COOKE H. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1180-1183). — Les carbométhoxystilbènes du type $Ar.CH=CH.C_6H_4.CO_2CH_3$, ont été préparés par condensation des aldéhydes aromatiques et des α -bromotoluates de méthyle, par Zn. α -Bromo-*p*- et *m*-toluates de méthyle, F. 54-55°. Et_3 : 115-117°, et F. 46-47°, Et_3 : 112-114°; α -iodo-*p*- et *m*-toluates de méthyle, F. 76-77°, et 52-53°. Chloro-4-carbométhoxy-4-stilbène, F. 161-162°, dibromure, F. 202-203° (déc.); chloro-4-carbométhoxy-3-stilbène, F. 110-111°, dibromure, F. 175-176°, *p*-Carbométhoxystilbène, F. 158-159°, dibromure, F. 192-193°; bromo-4-carbométhoxy-4-stilbène, F. 179-180°, dibromure, F. 211-213°. La condensation des halogénures de benzyle avec l'aldéhyde méthyltéréphtalique, F. 61-62°, Et_2 : 95-97°, donne des résultats analogues.

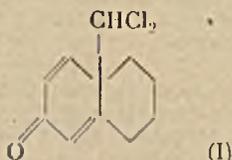
COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

Synthèse du triméthyl-1.2.4-naphtalène et des diméthyl-1.2-, 1.3- et 1.4-naphtalènes; KLOETZEL M. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1708-1713). — Les diméthyl-1.3 et 1.4-naphtalènes, et le triméthyl-1.2.4-naphtalène ont été préparés à partir de l'acide β benzoylpropionique, et le diméthyl-1.2-naphtalène à partir de l' α -tétralone. Le β -benzoylpropionate de méthyle, $Et_{0.4}$: 132°, semicarbazone, F. 138-139°, est condensé avec CH_3MgI en acide phényl-4-pentène-3-oïque $C_6H_5.C(CH_3)=CH.CH_2.CO_2H$, F. 74-76°, hydrogéné en acide phényl-4-pentanoïque, $Et_{1.2}$: 165-166°, qui est cyclisé par SO_3H , à 80/0 en méthyl-4-tétralone-1, Et_1 : 110-111°, semicarbazone, F. 209-211°; cette dernière est condensée avec CH_3MgI en diméthyl-1.4-tétralol-1, F. 82-82.5, déshydraté par l'acide formique en diméthyl-1.4-dihydro-1.2-naphtalène, $Et_{0.8}$: 87-88°, déshydrogéné sur Pd à 260-280° en diméthyl-1.4-naphtalène, Et_1 : 108-109°, picrate, F. 143-144°, styphnate, F. 125-126°. composé avec le trinitrobenzène, F. 165-166°. La méthyl-4-tétralone-1 est condensée avec l'oxalate de méthyle en méthyl-4-carbométhoxy-2-tétralone-1, F. 66-67°, Et_2 : 150-152°, méthylé par $CH_3I + CH_3ONa$ en di-

méthyl-2.4-carbométhoxy-2-tétralone-1, Et_2 : 158-159°, dont l'hydrolyse conduit à la diméthyl-2.4-tétralone-1, Et_1 : 112°, semicarbazone, F. 218-220° (déc.), réduite par Zn amalgamé + ClH en diméthyl-1.3-tétraline, Et_1 : 78°, laquelle est déshydrogéné par S en diméthyl-1.3-naphtalène, picrate, F. 117-118°, styphnate, F. 116-118°. La diméthyl-2.4-tétralone-1 est condensée avec CH_3MgI en triméthyl-1.2.4-tétralol-1, F. 84-86°, déshydraté en triméthyl-1.2.4-dihydro-3.4-naphtalène, $Et_{0.4}$: 86-88°, lequel a été déshydrogéné en triméthyl-1.2.4-naphtalène, F. 54-55°. $Et_{0.6}$: 125-126°, picrate, F. 148-148.5, styphnate, F. 123-124°, composé avec le trinitrobenzène, F. 166.5-167.5. Le triméthyl-1.2.4-naphtalène a aussi été obtenu à partir de l'acétophénone; cette dernière est condensée avec l' α -bromopropionate d'éthyle en acide α . β -diméthylcinnamique, hydrogéné en acide méthyl-2-phényl-3-*n*-butyrique, F. 131-132°, dont le chlorure est transformé par le diazométhane en acide méthyl-3-phényl-4-pentanoïque, cyclisé en diméthyl-3.4-tétralone-1, $Et_{0.3}$: 96-97°, laquelle est condensée avec CH_3MgI en triméthyl-1.2.4-tétralol-1, déshydraté en triméthyl-1.2.4-dihydro-1.2-naphtalène, puis déshy-

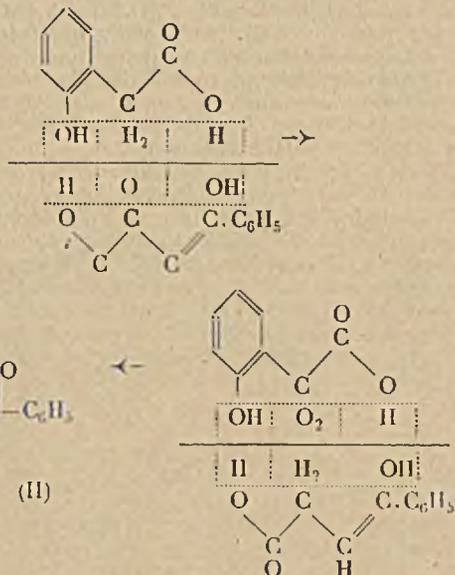
drogéné en triméthyl-1.2.4-naphtalène. L'acide méthyl-3-phényl-4-pentanoïque est cyclisé par SO_4H_2 en *diméthyl-3.4-tétralone-1*, $\text{Eb}_{0,3}$: 96-97°, condensée avec CH_3MgI en *triméthyl-1.3.4-tétralol-1* précédant. La *méthyl-2-tétralone-1*, $\text{Eb}_{2,5}$: 115-116°, *semicarbazone*, F. 203-205°, est condensée avec CH_3MgI en *diméthyl-1.2-tétralol-1*, F. 65,5-66°, déshydraté en *diméthyl-1.2-dihydro-3.4-naphtalène*, $\text{Eb}_{1,5}$: 101°, déshydrogéné en *diméthyl-1.2-naphtalène, picrate*, F. 130-131°, *stypnate*, F. 142-143°, *composé avec le trinitrobenzène*, F. 147-148°.

L'introduction directe du groupe méthyle angulaire; WOODWARD R. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1208-1211). — La réaction de CHCl_3 sur l'oxy-6-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène, en présence de HONa à 10/0, fournit, à côté de l'*aldéhyde-7*, F. 82°, correspondante, du *dichlorométhyl-10-céto-2-hexahydro-naphtalène* (I) F. 167°, 5-168°, 5, hydrogéné sur Pt Adams



en *dichlorométhyl-10-oxy-2-décacydonaphtalène*, F. 92°, 5-93°. *α-naphtyluréthane*, F. 152° 5-153°; une hydrogénéation plus avancée de (I), sur Pd, suivie d'oxydation chromique, fournit la *méthyl-10-décalone-2*, F. 45-46°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 151-152°. Cette réaction pourrait être utilisée pour la transformation de l'œstrone ou de l'œstradiol en substance du groupe de la testostérone-androstérone.

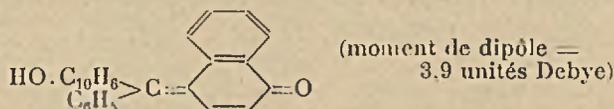
Recherches sur les lactones colorées benzonaphtyrones; CHOVIN P. (*C. R.*, 1940, **211**, 474-476). — En condensant par Br_3P l'acide *o*-hydroxyphénylacétique sur l'acide benzoylpyruvique, l'auteur a préparé la *phényl-3-benzo-7.8-naphtyrone* (II), dilactone por-



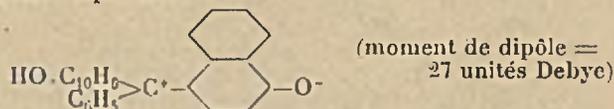
tant un cycle accolé en même temps qu'un substituant phénylique: cristaux rouges, F. 269°. Pour en démontrer la constitution, il a réalisé la synthèse par une deuxième voie, l'action de l'acide *o*-hydroxyphénylglyoxylique sur l'acide β -benzoylpropionique. Ce corps nouveau, à arrangement dilactonique central symétrique, est le premier représentant des benzonaphtyrones, com-

posés colorés dont le squelette général dérive de celui du phénanthrène par remplacement des deux C 3 et 9 par deux O.

Structure polaire de quelques indicateurs benzauriques; ELLIOTT M. A. et ACREE S. F. (*Bur. Stand. J. Research.*, 1939, **23**, 675-681). — Au cours de l'étude des effets électroniques associés aux changements de couleur des indicateurs, on a mesuré les moments électriques approchés de l' α -naphtol-benzaurine et de la thymolbenzaurine en solution benzénique. Les valeurs obtenues, 4,3 et 6,8 unités Debye, respectivement, sont beaucoup plus faibles que les nombres prévus pour la molécule du type benzaurine sur la base de la structure statique dipolaire; elles sont cependant compatibles avec la théorie de la résonance quinonephénolate et montrent que ces molécules existent surtout sous la forme:



avec une très faible proportion de la forme de résonance dipolaire.



L'activité vitamine K de certains naphtols et tétralones; TISHLER M., FIESER L. F. et SAMPTON W. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1881-1882). — Le méthyl-3- α -naphtol et le méthyl-2- α -naphtol manifeste une activité antihémorragique à la dose de 1 γ , tandis que le méthyl-4- α -naphtol, et les méthyl-1 et 3- β -naphtols sont inactifs à la dose de 1000 γ . Le méthyl-2- α -naphtylamine est active à la dose de 5 γ et pourrait être un précurseur de la quinone active. Les méthyl-2 et 3- α -tétralones sont également actives et pourraient être des précurseurs des méthylnaphtols actifs.

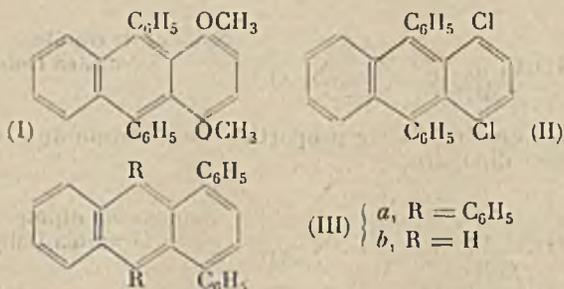
Benzanthrones; BADDAR F. G. (*Nature*, 1940, **145** 822). — L'acide ortho- α -naphtylbenzoïque et l'acide ortho-méthyl-4'-naphtyl-1'-benzoïque donnent par fermeture du cycle un mélange de mésobenzanthrones et de 3.4-benzofluorénone. La condensation du diazo du méthyl-anthranilate avec le β -méthylnaphtalène donne naissance à l'acide ortho-méthyl-2'-naphtyl-1'-benzoïque.

Réduction électrolytique de la naphtalimide et de ses dérivés; SAKURAI B. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 173-178). — Des essais de réduction de la naphtalimide avec la cathode de Pb ont été faits en fonction de la concentration en SO_4H_2 , de la densité de courant, de la température de l'électrolyte sans que l'on obtienne aucun résultat positif. En opérant avec une cathode en amalgame de Zn dans une solution de SO_4H_2 à 90 0/0 à 30°, il se forme 8 0/0 de dihydrobenzoisoquinoléine. La N-méthyl-naphtalimide et la N-éthyl-naphtalimide sont réduites facilement en solution SO_4H_2 avec la cathode de Pb en donnant respectivement la N-méthyl-naphtalimide et la N-éthyl-naphtalimide. Pour obtenir leur réduction complète en N-méthyl-dihydrobenzoisoquinoléine et N-éthyl-dihydrobenzoisoquinoléine, il faut opérer avec la cathode en amalgame de Zn. (Anglais.)

Pour la connaissance de la purpurine. Sur la purpurine-4; STRELL M. (*Ann.*, 1931, **546**, 252-272). — Par action de malodinitrile sur le diméthylester de

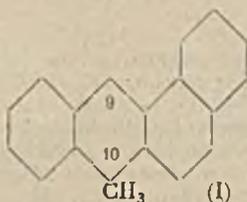
la mésopurpurine-5 on peut obtenir la mésochlorine-4 instable; ce corps par étherification conduit au diester de la purpurine-4 qui, traité par HCl à 14 0/0 donne la purpurine-4, F. 186°. L'auteur étudie les propriétés de la chlorine-4 instable et de la purpurine-4 et de leurs mono et diméthylester.

Union labile de l'oxygène au carbone. Photooxydes d'antracènes bisubstitués en 1.4; DUFRASSE C. et VELLUZ L. (*C. R.*, 1940, **211**, 790-792). — Le mésodiphénylantracène diméthylé en 1.4 (I) présente une union labile avec O₂, son oxyde étant déjà dissociable à froid. Les auteurs ont cherché si des substituants autres que le méthoxyle jouissaient du même pouvoir de mobiliser l'oxygène: ils ont trouvé que ni Cl, ni C₆H₅ n'ont ce pouvoir mais exercent même plutôt une influence opposée. *Diphényl-9.10.dichloro-1.4-anthracène* C₂₆H₁₆Cl₂ (II), cristaux jaunes, F. 178-179°; *photooxyde* de C₂₆H₁₆O₂Cl₂, prismes incolores se dissociant



à 195-200° en libérant seulement 77 0/0 de O₂. *Tétraphényl-1.4.9.10-anthracène* (III-a), *photooxyde* C₃₈H₂₆O₂, cristaux incolores, se dissociant à 200-210° en libérant 87 0/0 de O₂. *Diphényl-1.4-anthracène* (III-b), *photooxyde* de C₂₆H₁₆O₂, prismes incolores, se décomposent brusquement vers 175° sans dégagement gazeux.

Méthyl-9- et méthyl-10-benzo 1.2-anthracène; BRADSHAW C. K. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1077-1078). — L'*o*-chlorobenzyl-1-naphtalène, Eb₂: 188-192°, obtenu en réduisant par III + P le produit de condensation du bromure d' α -naphthyle-Mg avec l'aldéhyde *o*-chlorobenzoylique, est transformé par CuCN en *o*-cyano... F. 59-60°, Eb₃: 216-217°, lequel, avec CH₂MgI, conduit à l'*o*- α -naphthylméthyl-acétophénone, F. 39-40°, Eb₃: 216-217°; cette dernière, chauffée avec BrI dans l'acide acétique, fournit le méthyl-10-benzo-1.2-anthracène (I), F. 138-139°. Avec l'iode de β -naphthyl-Mg



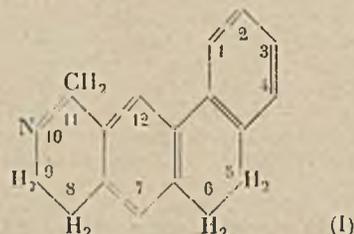
on a préparé, de manière analogue, l'*o*-chlorobenzyl-2-naphtalène, Eb₃: 203-204°, l'*o*-cyano... F. 84°-85°, Eb₃: 223-226°, l'*o*- β -naphthylméthyl-acétophénone, Eb₃: 221°, et le méthyl-9-benzo-1.2-anthracène, F. 137°-138°. Ces deux méthylbenzoanthracènes sont carcinogènes.

Le β -styryl-1-acénaphthène; HERSHBERG E. B. et JOSHEL L. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1305-1306). — L'aldéhyde acénaphthoïque-1 est condensée avec le chlorure de benzyle-Mg en acénaphthylbenzylcarbinol, F. 109-110°, qui est déshydraté par SO₃KII en β -styryl-1-acénaphthène, F. 93°-94°, *dipicrate*, F. 141°-143° (déc.).

Etude sur la scission symétrique du phénanthrène et de ses dérivés; LÉOPOLD A. (*C. R.*, 1940, **211**, 225-228). — Le phénanthrène pur (F. 99-100°, picrate F. 143-144°) a été préparé par hydrogénation du phénanthrène technique dissous dans l'alcool 1:8 entre 100 et 110° pendant une heure à 200-220° en présence de catalyseurs de NiO ou CuCrO. Pour obtenir la scission en 9.10, l'auteur a essayé d'abord de transformer le double liaison en simple liaison par hydrogénation, mais cette opération fournit une hydrogénation totale avec formation de décaline. L'hydrogénation de la quinone n'a pas donné de meilleur résultat. La scission symétrique ne se produit avant l'hydrogénation totale des noyaux benzéniques que si l'on s'adresse à un composé où la double liaison entre 9 et 10 du phénanthrène est déjà entièrement ouverte, à savoir l'acide diphenyldicarbonique- α' : l'étude de son évolution thermique sous pression d'hydrogène de 180-190 atm. à une température de 390-410° a permis de constater la présence d'eau et de benzène, ce qui établit la production de la scission symétrique.

Recherches dans la série du phénanthrène; STUART A. H. et MOSETTIG E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1110-1116). — L'acétoxy-2-acétyl-7-dihydro-9.10-phénanthrène est bromé en *o*-bromacétyl... F. 123-124°, lequel est transformé par la diéthylamine en acétoxy-7-[diéthylamino-2-oxo-1-éthyl]-7-dihydro-9.10-phénanthrène, F. 89-90°, perchlorate, F. 165-166°, hydrogéné en acétoxy-2-diéthylamino-oxy-éthyl..., huileux, *chlorhydrate*, F. 154-155°, saponifié en oxy-2-(diéthylamino-2-oxy-1-éthyl)-7-dihydro-9.10-phénanthrène, F. 202-203°, l'acétoxy-acétyl... est condensé avec CH₂O + diéthylamine en acétoxy-2-(diéthylamino-3-oxo-1-propyl)-7-dihydro-9.10-phénanthrène, *chlorhydrate*, F. 132-134°, réduit et saponifié en oxy-2-(diéthylamino-3-oxy-1-n-propyl)-7-dihydro-9.10-phénanthrène:

C21H27NO3 + 2 CH2CO2C2H5, F. 129-130°, F. 185-186°, *chlorhydrate*, F. 180-181°, dérivé benzoylé, F. 157-159°. Les chlorure de dihydro-9.10-phénanthroyle-2, F. 50-51°, et de méthoxy-2-dihydro-9.10-phénanthroyle-7, F. 87-88°, ont été réduits en aldéhydes-2 et 7 (F. 110°) correspondantes; l'aldéhyde-2 est condensée avec le nitrométhane en nitrovinyl-2-dihydro-9.10-phénanthrène, F. 77°, réduit électrolytiquement, avec un rendement de 16 0/0, en (amino-2-éthyl)-2-dihydro-9.10-phénanthrène, *chlorhydrate*, F. 229-230° (lequel s'obtient plus facilement à partir de l'hydrazide dihydrophénanthrylpropionique, F. 134-135°), dérivé formylé, F. 91°, dérivé acétylé, F. 112°; l'aldéhyde-7 est condensée avec l'acide malonique, par la pipéridine, en acide β -[(méthoxy-2-dihydro-9.10-phénanthryl)-7]-acrylique, F. 192-193°, hydrogéné en acide... propionique, F. 177°, ester méthylique, F. 61-62°, *hydrazide*, F. 155-156°; cette dernière est dégradée en méthoxy-2-(amino-2-éthyl)-7-dihydro-9.10-phénanthrène, huile, *chlorhydrate*, F. 240°, dérivé acétylé, F. 125-126°.



Les dérivés acétylés des composés aminoéthylés précédents ont été cyclisés par POCl₃ en: 1° méthyl-11-tétrahydro-5.6.8-naphtoisquinoléine (I), *chlorhydrate*, F. 230-232°, *iodométhylate*, F. 267-268°, hydrogénée en méthyl-11-hexahydro-5.6.8.9.10.11-naphtoisquino-

léine, chlorhydrate, F. 239-241°, iodométhylate, F. 231°, ce dernier est réduit, sur oxyde de Pt, en diméthyl-10.11-hexahydro-5.6.8.10.11-naphthoisoquinoléine, chlorhydrate, F. 234-236°; 2° méthoxy- β -méthyl-11-tétrahydro-5.6.8.9-naphthoisoquinoléine, F. 249-250°, iodométhylate, F. 287-288°, hydrogéné en... hexahydro-5.6.8.10.11..., chlorhydrate, F. 261-263°; iodométhylate, F. 256-258°, hydrogéné en méthoxy- β -diméthyl-10.11-hexahydro-5.6.8.9.10.11-naphthoisoquinoléine, F. 97-98°, iodhydrate, F. 236-238°, chlorhydrate, F. 200-202°.

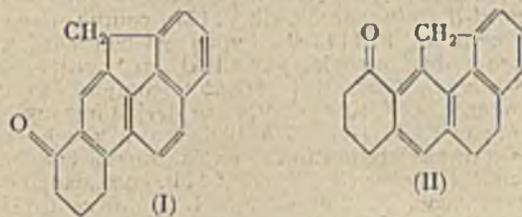
Remarques sur les réactivités des diènes, spécialement envers l'anhydride maléique; BERGMANN F. et BERGMANN E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1699-1704). — Le β -naphthyl-1-cyclohexène-1, F. 61-62°, Eb₂:144°, picrate, F. 78°, réagit avec l'anhydride maléique pour former un dérivé du chrysène C₂₀H₁₈O₃, F. 216°, et avec la quinone pour donner le β -naphthyl-1-cyclohexène-1, F. 178°. L' α -naphthyl-1-cyclohexène-1, F. 129°, ne se condense pas avec l'anhydride maléique. L'isopropényl-2-anthracène, F. 154°, se condense avec l'anhydride maléique en un composé F. 266°, dont le spectre d'absorption ultraviolet indique une constitution genre styrolène plutôt que naphthalène substitué. Tandis que le β (phénanthryl-9)-styrolène réagit avec l'anhydride maléique, l' α -(phénanthryl-9)-styrolène, et l' α -(phénanthryl-9)-stilbène, F. 162°; ne réagissent pas avec l'anhydride maléique. L' α , β -dibromo- β -phényléthyl-9-phénanthrène, F. 184-185° (déc.), chauffé avec HOK alcoolique est transformé en β -phénacétyl-9-phénanthrène, F. 136°, lequel n'a pu être obtenu par hydrolyse de la benzyl-(phénanthryl-9)-cétimine (cyano-9-phénanthrène chlorure de benzyle-Mg) F. 195°. Le β -(phénanthryl-9)-styrolène n'est pas cyclisé par Cl₃Al en dihydro-9.10-dibenzo-1.2.3.4-phénanthrène, on trouve seulement du phénanthrène; l'action de Cl₃Al, sur le propényl-9-phénanthrène a donné du phénanthrène et une résine (?), Eb_{1.5}:360-370°, et sur l'allyl-9-phénanthrène, un composé (C₁₇H₁₄)_n, F. 264°. Le propényl-9-phénanthrène est transformé par Li en un dimère, le di-(phénanthryl-9)-1.4-diméthyl-2.3-butane, F. 222°, et l'allyl-9-phénanthrène en une substance F. 155-156°, Eb_{0.8}:150-160°, qui est probablement le cyclopentène-9.10-phénanthrène. Le dérivé Li de l'allyl-9-phénanthrène est condensé avec l'aldéhyde benzoïque en α -(phényl- β -(phénanthryl 9)- Δ^7 -butène α -ol, Eb_{1.5}:250-260°. Le diphényl-1.2-pentadiène-1.3, Eb_{1.5}:138-140°, réagit avec l'anhydride maléique pour donner l'anhydride diphényl-3.4-méthyl-6-tétrahydro-1.2.3.6-phthalique C₂₁H₁₈O₃, F. 168-169°, lequel est transformé par Cl₂Al dans C₆H₆, en acide méthyl-2-phényl-4-fluorénone-carbonique-1, F. 196°. La réaction de Li sur le propényl-9-phénanthrène conduit au diphényl-1.2-pentène-3, Eb_{0.04}:120° (il se forme aussi une substance (?), Eb_{0.02}:190-200°), et non au diphényl-1.2-pentène-2 attendus. Le triphényl-1.2.4-butadiène-1.3, Eb₂:180-190°, forme avec l'anhydride maléique, le composé, C₂₆H₂₀O₃, F. 208-209°: il est transformé par Li en triphényl-1.2.4-butène-2, Eb_{0.03}:140°.

Une nouvelle synthèse du coronène; NEWMAN M. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1683-1687). — La méthyl-7- α -tétralone, F. 31-33°, Eb_{1.5-2}:105-109°, est réduite par l'amalgame d'Al dans la pinacone correspondante (non isolée), laquelle est déshydratée en tétrahydro-3.4.3'.4'-diméthyl-7.7'-binaphthyl- α . α' , F. 110-111°, 6, ce dernier est condensé avec l'anhydride maléique en un mélange de deux anhydrides octahydro-1.2.2a.3.4.4a.5.6-diméthyl-9.12-dibenzophénanthrène dicarboniques-3.4, A, F. 218-220°, et B, F. 231-232°, lesquelles mélangées donnent une 3^e modification, F. 241-244° (déc.): ces 2 isomères sont déshydrogénés par le tétracétate de Pb en anhydride tétrahydro-1.2.5.6-diméthyl-9.12-phénanthrène-dicarbonique-3.4,

C₂₆H₂₀O₃, F. 227-229° (il se forme aussi une petite quantité d'une substance F. 274-275°, probablement C₂₆H₁₈O₃), lequel est déshydrogéné sur Pd en anhydride diméthyl-9.12-dibenzophénanthrène-dicarbonique-3.4, F. 287-289°, et carboxy- β -diméthyl-9.12-dibenzophénanthrène, F. 298-301° (déc.); la fusion de ces deux derniers avec HOK vers 320°, fournit le coronène C₂₄H₁₂, F. 438-440°.

Sur l'acétylrétène et le réténol-6; CAMPBELL W. P. et TODD D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1287). — L'acétylrétène, F. 99°, 5-100°, obtenu par condensation du rétène avec le chlorure d'acétylène, en présence de Cl₃Al, est le dérivé acétylé-3 et non 6; il est oxydé en acide mellophanique. Le β -réténol est aussi un dérivé-3 et non 6 Le réténol-6, F. 179-180°, picrate, F. 177°, 5-178°, acétate, F. 91-92°, éther méthylique, F. 78°, 5-79°, est obtenu par déshydrogénation de l'oxy-6-déhydroabiétate de méthyle en présence de Se; il a été transformé en oxyquinone correspondante, F. 225-226°, dérivé acétylé, F. 186-189°, quinoxaline, F. 225-226°, acétoxyquinoxaline, F. 195-196°, 5. Le méthyl-1-phénanthrol-6, F. 160-161°, obtenu par déshydrogénation de l'acide podocarpique, a été transformé en dérivé acétylé-3, F. 126°, 5-127°, oxydé en méthyl-1-carboxy-3-méthoxy-6-phénanthrène, F. 233-235°, ester méthylique, F. 108-109°. Le O-méthylpodocarpiate de méthyle est condensé avec le chlorure d'acétylène en acétyl-7..., F. 119-119°, 5, oxime, F. 190-193°, condensé avec CH₃MgCl en O-méthyl(α -oxyisopropyl)-7-podocarpiate de méthyle, F. 148-150°, déshydraté en... isopropényl..., F. 120°, 5-121°, lequel est hydrogéné en O-méthyl-isopropyl-7-podocarpiate de méthyle, F. 109-109°, 5. L'oxy-6-déhydroabiétate de méthyle est transformé par CH₃MgCl en méthoxy-6-déhydroabiétate de méthyle, F. 65°, 6-66°, 5.

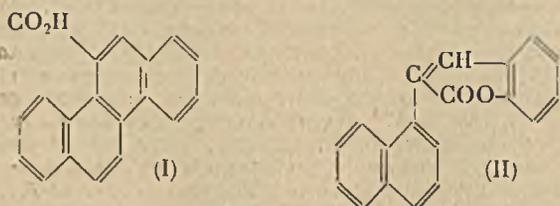
Synthèse du méthylène-4.5-chrysène et du méthylène-1'.9-benzo-1.2-anthracène; FISER I. F. et CASON J. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1293-1298). — La condensation du méthylène-4.5-phénanthrène avec l'anhydride succinique, par Cl₃Al, fournit l'acide β -(méthylène-4.5-phénanthroyl-1)-propionique, F. 207-208° (déc.), ester méthylique, F. 124°, 8-125°, réduit par Zn amalgamé + ClH en acide γ -méthylène-4.5-phénanthryl-1-butyrique, F. 203°, 5-205° (déc.), composé avec le trinitrobenzène, F. 183°-184°, 5; ce dernier est cyclisé par FI en méthylène-4.5-céto-7-tétrahydro-7.8.9.10-chrysène (I), F. 168-169°, réduit en méthylène-



4.5.-tétrahydro-7.8.9.10-chrysène, F. 127°, 5-128°, 5, déshydrogéné sur Pd en méthylène-4.5-chrysène, F. 172°, 4-172°, 9, picrate, instable, composé avec le trinitrobenzène, F. 194-195°. Le méthylène-4.5-phénanthrène est hydrogéné, sur chromite de Cu, en dihydro-9.10, F. 140°, 5-141°, 2 lequel est condensé avec l'anhydride succinique en acide β -méthylène-4.5-dihydro-9.10-phénanthroyl-2-propionique, F. 224-224°, 5 (déc.) ester méthylique, F. 137°, 1-137°, 4, réduit en acide... phénanthrylbutyrique, F. 154°, 5-155°, ester méthylique, F. 59°, 3-60°, lequel est cyclisé par FI en céto-8-méthylène-1'.9-hexahydro-3.4.5.6.7.8-benzo-1.2-anthracène (II), F. 201-203° (déc.), réduit en méthylène-1'.9-hexahydro-3.4.5.6.7.8-benzo-1.2-anthracène, F. 83-83°, 5, déshydrogéné en méthylène-1'.9-benzo-1.2-anthracène, F. 120-121°,

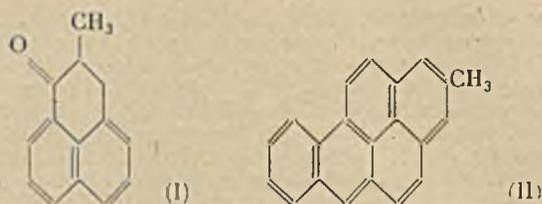
composé avec le trinitrobenzène, F. 161°, 5-162°. Le méthylène-dihydrophénanthrylbutyrate de méthyle est déshydrogéné sur Pd en acide γ -(méthylène-4.5-phénanthryl-2)-butyrique, F. 167-167°, 6, ester méthylique, F. 36°, 3-37°, 3, cyclisé en cétio-10-méthylène-4.5-tétrahydro-7.8.9.10-chryssène, F. 173-174°, réduit en méthylène-4.5-hexahydro-7.8.9.10.11.12-chryssène, F. 116°, 6-117°, 2, lequel a été déshydrogéné en méthylène-4.5-chryssène.

Sur le méthyl-5-chryssène; FIESER L. F. et JOSHEL I. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1211-1214). — L' α -naphtylacétate de Na est condensé avec l'aldéhyde *o*-chlorobenzoinique en acide α -(naphtyl-1)-*o*-chlorocinnamique, F. 171-172°, 5; et avec l'aldéhyde *o*-nitrobenzoïque en acide α -(naphtyl-1)-*o*-nitrocinnamique, F. 181°, 8-182°, 8, réduit en *o*-amino..., F. 175-176°; cet acide aminé est transformé, par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque, en acide chryssène-carbonique-5, (I), ester mé-



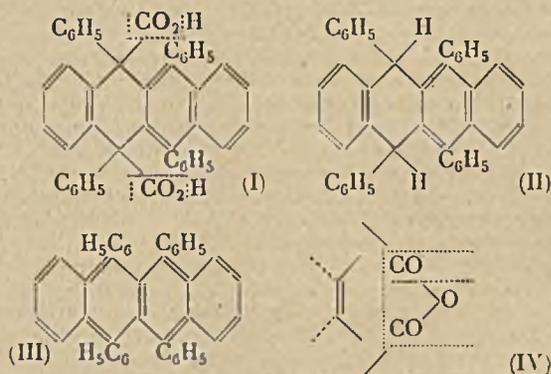
thylique, F. 159-160°, et lactone de l'acide α -(naphtyl-1)-*o*-oxycinnamique (II), F. 244°, 5-245°, 5 (déc.), laquelle se forme aussi en même temps que (II). L'ester de (I) est réduit par H⁺ sur chromite de Cu, à 250°, en méthyl-5-dodécahydro-1.2.3.4.7.8.9.10.11.12.13.14-chryssène, F. 98°, 8-99°, 8; l'hydrogénation par Na + alcool réduit aussi le noyau. L'acide (I) a été transformé, par la méthode de Sonn-Müller en aldéhyde-5, semicarbazone, F. 266-268° (déc.), laquelle a été réduite par Na et l'alcool en méthyl-5-chryssène, F. 116°, 8-117°, 6, picrate, F. 141°, 6-142°, 4.

Sur le méthyl-9-benzo-3.4-pyrène; FIESER L. F. et NOVELLO F. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1855-1859). — Le méthylmalonate d'éthyle sodé est condensé avec l' α -chlorométhyl-naphtalène en un ester malonique Eb₁: 175-176°, hydrolysé en ac. β -(naphtyl-1-isobutyrique), F. 91°, 8-92°, 6, lequel est cyclisé par FIH en méthyl-8-périnaphtanone-7 (I) Eb₀: 135-136°, oxime, F. 147°, 2-148°, 2; (I) est réduite par Zn amalgamé + ClH en méthyl-8-périnaphtane, Eb_{1,5}: 135°, composé avec le trinitrobenzène, F. 149-150°, lequel est condensé avec le chlorure de benzoyle, par Cl₃Al, en benzoyl-8-méthyl-8-périnaphtane, Eb₂: 215-220°, composé avec le trinitrobenzène, F. 107°, 4-108°, 4; ce dérivé benzoylé est cyclisé, par Cl₃Al + ClNa, à 130-150°, en une benzanthrone qui, par distillation avec Zn, fournit le méthyl-9-benzo-3.4-pyrène (II), F. 147°, 2-148°, composé avec le trinitrobenzène, F. 218°, 5-219°, 5. L'ozonolyse de (II) a donné de l'acide phénanthrène-aldéhyde-4-carbonique-5, F. 279-280°, une substance F. 177°, 5-178°, qui est pro-



bablement l'oxyméthyl-4-phénanthrène-carbonate-5-d'éthyle, la biphényle-tétraldéhyde-2.2'.6.6', F. 162°, 2-162°, 8, phénylhydrazone, F. 193-197°, monoacétate de la tétraoxime, F. 237° (déc.), et du tétraoxyméthyl-2.2'.6.6'-biphényle, F. 171°, 2-172°. L'hydrogénation de (II) donne l'*as*-tétrahydro correspondant; F. 103-105°, picrate, F. 146-147°. L'acide γ -pyrényl-1-butérique a été cyclisé en cétio-4'-tétrahydro-1'.2'.3'.4'-benzo-3.4-pyrène, F. 163-165°.

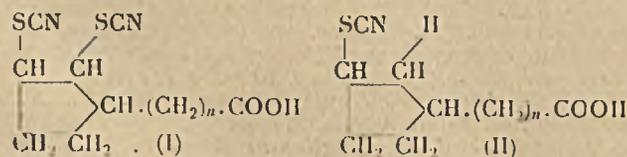
Acide tétraphényldihydronephthalacènedicarboxylique C₄₄H₃₀; sa pyrolyse; DUFRAISSE C. et DRISCH N. (*C. R.*, 1940, **211**, 593-595). — En faisant réagir Na puis CO₂ sur le tétraphénylnaphtacène on obtient par cristallisation dans l'éther l'acide tétraphényl-9.10.11.12-dihydro-9.10-naphtacènedicarboxylique-9.10, C₄₄H₃₀O₄ (I), corps incolore, retenant une demimolécule d'éther, F. 359-360° (déc.). La décomposition thermique, qui se produit avec coloration rouge entre 200 et 350° donne : les vapeurs d'éther de cristallisation, puis un mélange de CO₂ et CO et dans le résidu : du dihydro-9.10-tétraphényl-9.10.11.12-naphtacène (II), du tétraphényl-9.10.11.12-naphtacène (III) et un corps



jaune en aiguilles, F. 240°. Le dihydrure (II), F. 230°, dérive de la décarboxylation normale de (I) par perte de CO₂, le carbure (III) provient du départ du groupe -CO₂H entier, que les auteurs expliquent par la formation intermédiaire de l'anhydride cyclique (IV) perdant ensuite CO + CO₂. Cette dissociation, qui exige une structure telle que la molécule puisse ensuite retrouver un nouvel équilibre, serait favorisée par le relâchement de la force de liaison qui retient les carboxyles, propriété des mésosommets des acènes mésoarylés.

COMPOSÉS ALICYCLIQUES

Dérivés sulfocyanés des acides hydnocarpique et chaulmoogrique; ARNOLD H. (*Arch. d. Pharm.*, 1939, **277**, 206-211). — Les corps suivants ont été préparés :



$n=12$ acide chaulmoogrique, $n=10$ acide hydnocarpique, (I) a été obtenu par addition d'une solution acétique du mélange des acides gras au disulfocyanogène, préparé extemporanément par action de Br sur (SCN)₂Pb en milieu acétique. (II) a été obtenu par double décomposition en milieu acétique entre SCNNa et l'acide bromohydrochaulmoogrique. Les corps obtenus sont des huiles jaunes incristallisables. On a préparé également les esters éthyliques et, pour (II), le sel de Na, poudre blanche.

Hydroxylation catalytique du cyclopentadiène; MILAS N. A. et MALONEY L. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1841-1843). L'hydroxylation du cyclopentadiène par H_2O_2 , en présence de OsO_4 , fournit, par addition 1.4, le *cyclopentène-2-diol-1.4 cis*, Eb_{11} : 80-83°, *di-dinitrobenzoate*, F. 185°-186°, *dérivé benzylidénique*, F. 115-117°, puis du *cyclopentanediol-1.2.3.4*, F. 190-200° (déc.), *tétrabenzoate*, visqueux. Le cyclopenténiol a été hydrogéné en *cyclopentanediol-1.4*, Eb_{12} : 120-125°, *di-p-nitrobenzoate*, F. 179-181°. *diphényluréthane*, F. 168-171°.

Ionisation du phytate de calcium; YANG E. F. (*Nature*, 1940, **145**, 745). — Lorsque le phytate de sodium se trouve en excès, Ca n'est pas précipité car le phytate de calcium reste alors en solution sous une forme non ionisée qui n'est pas précipitée par addition d'oxalate ou de phosphate. Mg réagit de la même manière et peut dans certaines conditions prendre la place de Ca dans le précipité.

Ionisation du phytate de calcium; HARRISON D. C. et MELLANBY E. (*Nature*, 1940, **145**, 745-746). — La non précipitation de Ca sous forme de phytate ne se produit pas pour les extraits de farine d'avoine. L'action d'exception des céréales est due à l'acide phytique qui gêne l'absorption de Ca par l'intestin. On en déduit que l'acide phytique des céréales pourrait engendrer le rachitisme partiellement par précipitation de Ca dans l'intestin et partiellement en rendant Ca non ionisé et en empêchant ainsi son absorption.

La déshydratation des cis- et trans-phényl-2-cyclohexanols; PRICE C. C. et KARABINOS J. V. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1159-1161). — Le *cis-phényl-2-cyclohexanol*, F. 41-42° Eb_{16} : 140-141°, *phényluréthane*, F. 127°-5-128°, est obtenu avec un rendement de 75 0/0 par hydrogénation de l'*o*-éthylphénol; oxydé par CrO_3 il donne l'*o*-phénylcyclohexanone, F. 52°-5-54°-5, *semicarbazone*, F. 189-190°; cette dernière est réduite par l'alcaline de Na dans l'alcool en *trans-phényl-2-cyclohexanol*, F. 56-57°; Eb_{16} : 152-155°, *phényluréthane*, F. 136-137°. La déshydratation des *o*-phénylcyclohexanols *cis* et *trans* par PO_4H_3 sirupeux fournit respectivement, et principalement le *phényl-1-cyclohexène*, Eb_{16} : 115-117°, $D_4^{20} = 0,9939$, et le *phényl-3-cyclohexène*, Eb_{15} : 101°, $D_4^{20} = 0,9801$.

Etude spectrographique de la formation du cyclo-1.3-hexadiène à partir du cyclohexène; STÜCKLEN H., PHAYER H. et WILLIS P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1717-1719). — Le spectre d'absorption ultra-violet du cyclohexène préparé par déshydratation du cyclohexanol, indique la présence de petites quantités de benzène et de cyclo-1.3-hexadiène, qu'il est impossible de déceler par la mesure d'autres constantes physiques. Le benzène peut être complètement éliminé par un fractionnement soigné. Une longue distillation du cyclohexène augmente la teneur en diène, lequel ne peut être éliminé que par un traitement à l'anhydride maléique; par une nouvelle distillation du cyclohexène ainsi purifié, le diène réapparaît. On a aussi étudié la formation du diène par action de la lumière solaire et de la lumière ultraviolette sur le cyclohexène; par une longue exposition à la lumière solaire le diène disparaît, probablement par polymérisation.

Structures bicycliques prohibitrices de l'inversion de Walden, quelques dérivés du bicyclo-2.2.2-octane avec substituants sur la tête de pont; BARTLETT P. D. et COHEN S. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1183-1189). — L'*anhydride bromo-9-anthracène-endo-9.10- α . β -succinique*, F. 253-254°, obtenu par addition de l'anhydride maléique au bromo-3-anthracène, qui

est, par sa structure, incapable d'inversion de Walden, lors du remplacement de Br, reste inaltéré après 18 h. d'ébullition avec une solution à 30 0/0 de HOK dans l'alcool à 50 0/0; ce qui est en accord avec les observations de Barnett (*J. Chem. Soc.*, 1934, p. 1224). Cette stabilité peut être interprétée, soit en admettant que la réaction de substitution devrait être accompagnée d'inversion de Walden, soit en admettant qu'il devrait se former un ion carbonium dans lequel l'atome de C central et les 3 atomes qui lui sont directement liés se trouvent dans un même plan; cette dernière conception, appliquée par Bartlett et Knox (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 3184) aux composés du bore, est ici en accord avec la résonance que présente normalement un ion carbonium arylé; cette interprétation, qui est la plus probable n'est cependant pas définitivement démontrée. Br peut être éliminé par l'action de Na + alcool. Le *méthyl-9-bromo-9-fluorène*, F. 50°, est transformé par C_2H_5ONa en *méthyl-9-éthoxy-9-fluorène*, F. 82-83°. Le produit d'addition de l'anhydride maléique à la N-9-anthrylacétamide, F. 268°, est très résistant à l'hydrolyse alcaline, tandis que le produit d'addition de l'anhydride maléique à l'*anthrylcarbamate-9-d'éthyle*, F. 252-254° (*anthrylcarbamate*, F. 224-225°) est facilement hydrolysé en aminoacide bibasique correspondant; par action de NO_2H sur cet aminoacide il se forme un composé $C_{18}H_{14}O_5$, F. 174-175°, qui est probablement l'acide bibasique avec oxhydrile sur la tête de pont, ce composé est très instable aux alcalis.

Structure du cannabidiol, la position de la double liaison entre les deux noyaux; ADAMS R., WOLFF H., CAIN C. E. et CLARK J. H. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1770-1775). — Le spectre d'absorption de l'éther diméthylque du tétrahydrocannabidiol est semblable à celui du (menthyl-3')-2-diméthoxy-1.3-benzène, et diffèrent de ceux du (menthyl-3')-4-diméthoxy-1.3-benzène et du (menthyl-3')-4-diméthoxy-1.3-méthyl-5-benzène. On en conclut que dans l'éther diméthylque du tétrahydrocannabidiol la liaison du résidu méthyle avec l'olivétol se trouve entre les groupes méthoxy. Les composés synthétiques ont été ainsi préparés: Le dérivé Li-2 de l'éther diméthylque de la résorcine est condensé avec la menthone en (*oxy-3'-menthyl-3')-2-diméthoxy-1.3-benzène*, F. 59-60°, lequel est déshydraté par SO_4KH en (*menthène-3'.4'-yl-3')-2-diméthoxy-1.3-benzène*, F. 88°, Eb_2 : 123-125°, hydrogène sur oxyde de Pt en (*menthyl-3')-2-diméthoxy-1.3-benzène*, F. 40°. L'éther diméthylque de l'orcinol, Eb_{17} : 110-112°, a été transformé de même en (*oxy-3'-menthyl-3')-2-diméthoxy-1.3-méthyl-5-benzène*, F. 66°-5, Eb_2 : 156°, (*menthène-3'.4'-yl-3')-diméthoxy-1.3-méthyl-5-benzène*, F. 103°-5-104°, Eb_2 : 132-133°, et (*menthène-3')-2-diméthoxy-1.3-méthyl-5-benzène*, F. 60-61°. Le dérivé Li-4 de l'éther diméthylque de la résorcine est condensé avec la menthone en carbinol correspondant, non isolé, déshydraté en (*menthène-3'.4'-yl-3')-4-diméthoxy-1.3-benzène*, Eb_2 : 140-142°, hydrogéné en (*menthyl-3')-4-diméthoxy-1.3-benzène*, Eb_2 : 142-145°, également obtenu par méthylation du (*menthyl-3')-4-dioxy-1.3-benzène*, Eb_2 : 188-190°, lequel résulte de la condensation du menthol avec la résorcine par PO_4H_3 à 85 0/0, à 140°. (*Menthyl-3')-4-dioxy-1.3-méthyl-5-benzène*, Eb_2 : 188-190°. L'éther diméthylque du tétrahydrocannabidiol, Eb_{25} : 167-170°, est obtenu par hydrogénation de l'éther diméthylque du cannabidiol, Eb_2 : 168-170°, dans l'acide acétique, sur oxyde de Pt.

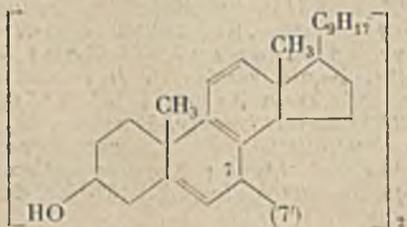
L'inversion de Walden et le réarrangement d'Hofmann; ARCHER S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1872). — Il est confirmé par la transformation de l'acide β -camphoramidique (*cis*) en acide aminodihydrocampholytique (*cis*), par action de $BrONa$, que le réarrangement d'Hofmann se produit sans inversion.

Sur la connaissance de la cryptostérine. Sur les stérines de la levure; WIELAND H. et JOOSTJ E. (*Ann.*, 1941, **546**, 103-119). — Ce produit $C_{30}H_{49}OH$, comprend 4 cycles, deux doubles liaisons et un groupe alcool secondaire. Le traitement par HCl puis le remplacement de Cl par OH donne une dicétone. L'étude de ce corps montre que la double liaison active est en β, γ du groupe alcool; les auteurs ont aussi étudié les dérivés obtenus par traitement de la cryptostérine par divers réactifs d'oxydation.

L'iso-déhydroergostérol comme un des constituants de l'iso-néoergostérol, composé moléculaire obtenu dans la pyrolyse de l'ergopinacone; ANDO T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 169-172). — L'iso-néoergostérol, isolé au cours de la pyrolyse de l'ergopinacone, traité par le chlorure de dinitro-3.5-benzoyl et la pyridine donne en quantités égales deux dinitrobenzoates différents. L'un est le dinitro-3.5-benzoate de néoergostéryle F. 227-228° avec décomposition et l'autre un dinitro-3.5-benzoate ayant la composition $C_{35}H_{44}O_6N_2$ et F. 187°, 5-189°, 5 avec décomposition. L'hydrolyse de ce dernier composé par HOK alcoolique à 10/0 a donné l'iso-déhydroergostérol $C_{28}H_{42}O$, agrégat d'aiguilles F. 128-129°, 5, $[\alpha]_D^{20} = -102^\circ$ ($CHCl_3$), soluble solvants organiques et donnant un composé d'addition insoluble avec la digitonine. L'iso-déhydroergostérol n'est stable ni à l'air ni à la chaleur; il donne les réactions colorées de Liebermann-Burchard et de Rosenheim et présente un maximum d'absorption net à 280, 270 μ . En dissolvant dans l'acétone des quantités égales de néoergostérol et d'iso-déhydroergostérol et en faisant cristalliser, on obtient l'iso-néoergostérol F. 188-189°. (Anglais.)

La déshydrogénation photochimique de l'ergostérol et du déhydro-7-cholestérol; ANDO T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 285-290). — La déshydrogénation photochimique du déhydro-7-cholestérol et de l'ergostérol a été réalisée par 2 méthodes différentes: ébullition de la solution alcoolique de ces composés avec l'éosine pour en chasser l'air ou passage de CO_2 dans la solution. La pinacone du déhydro-7-cholestérol et l'ergopinacone obtenues par chacune de ces 2 méthodes ainsi que leurs diacétates et dibenzoates ont été comparés et trouvés identique entre eux. (Anglais.)

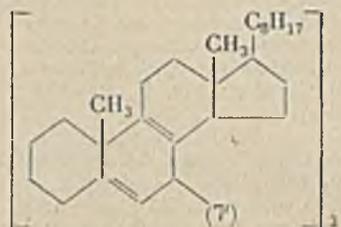
Une note sur la constitution de la déhydroergopinacone; ANDO T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 482-486). — Le spectre d'absorption du diacétate de déhydroergopinacone F. 195-196°, 5 a été étudié. Ce spectre présente un maximum à 275 μ indiquant la présence d'une double liaison conjuguée dans un noyau. Le diacétate de déhydroergopinacone n'est pas déshydrogéné par l'acétate mercurique. Ces résultats ont conduit à attribuer à la déhydroergopinacone la constitution probable suivante.



(Anglais.)

La déshydrogénation photochimique du déhydro-7-cholestène; TOMINAGA A. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 486-489). — Une solution de déhydro-7-cholestène et d'éosine dans un mélange d'alcool et de C_6H_6 a été exposée à la lumière solaire en l'absence de

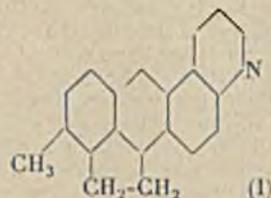
O_2 . Un produit F. 269-270° avec décomposition a été obtenu. Il a la formule $C_{54}H_{86}$ et est analogue à l'ergopinacone obtenu à partir de l'ergostérol. Ce composé a été appelé « déhydro-7-cholestène-pinacone » et a la formule suivante:



Ce résultat montre que l'atome de carbone 3 ou tout groupe attaché à ce carbone ne joue aucun rôle dans la déshydrogénation photochimique de l'ergostérol ou de ses analogues. (Anglais.)

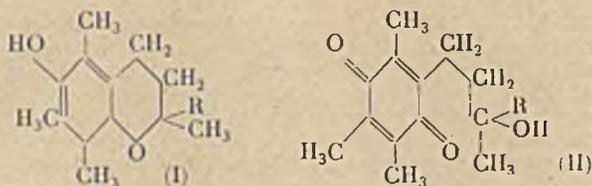
Recherches sur l'activation des stérols; BUNKER J. W. M., HARRIS R. S. et MOSHER L. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1760-1762). — Etude de l'activation par la lumière ultraviolette, entre 2537 et 2967 Å, de l'ergostérol et du déhydrocholestérol-7, les deux provitamines D. L'activation de l'ergostérol est sensiblement la même par les radiations 2967, 2894, 2804 et 2652 Å, elle est moindre par 3025 Å. L'activation du déhydrocholestérol-7 est la plus prononcée pour 2967 Å, avec une exception possible pour 2894 Å.

Sur le méthyl-20-aza-4-cholanthène; FIESER L. F. et HERSBERG E. B. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1640-1645). — La réaction de Elbs (pyrolyse de certaines méthylarylcétone) est applicable à la synthèse d'isologues pyridiniques du benzo-1.2-anthracène et du cholanthène. La cyano-5-quinoléine, F. 87-88°, Eb₇₋₈: 145-147°, obtenue à partir de l'amino-5-quinoléine, F. 108-110°, Eb₇: 180-181°, est condensée avec le dérivé Mg de l'o-bromotoluène en quinolyl-5-o-tolylcétone, F. 91° 7-92° 2, dont la pyrolyse en présence de Zn, à 420-425°, fournit l'aza-4-benzo-1.2-anthracène (β -antraquinoléine), F. 168° 5-169° 5. La cyano-5-quinoléine et le dérivé Li du chloro-4-méthyl-3-hydrindène ont donné la quinolyl-5-méthyl-7-hydrindyl-4-cétone, F. 135-135° 5, pyrolysée en méthyl-20-aza-4-cholanthène (I), F. 184-



185°, picrate, F. 288-290° (déc.), composé avec le trinitrobenzène, F. 175-176°. La cyano-8-quinoléine, F. 84°, Eb₇: 137-140°, obtenue à partir de l'amino-8-quinoléine, F. 64-65°, Eb₇: 140° 5-141° 5, est condensée avec le dérivé Mg du bromo-4-méthyl-7-hydrindène, en quinolyl-8-méthyl-7-hydrindyl-4-cétone, F. 135-135° 6 pyrolysée en une cétone en $C_{20}H_{15}ON$, F. 182-182° 5. On a étudié l'action cancérigène de (I).

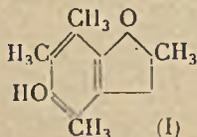
Sur le brassicastérol, le stérol caractéristique de l'huile de colza; FERNHOLZ E. et STAVELY H. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1875-1877). — Le brassicastérol, F. 148°, acétate, F. 158°, propionate, F. 132°, benzoate, F. 167°, tétrabromure de l'acétate, F. 205-213°, donne, par ozonolyse, de l'acide β -oxy-3-bis-norcholénique, comme le stigmastérol, et de l'aldéhyde méthylisopropylacétique $(CH_3)_2CH.CH(CH_3).CHO$, semicarba-



coloration bleue très sensible, une molécule de α -(*d*-l) tocophérol réduisant deux molécules de Cl_2Fe . Seuls provoquent cette réaction rapide les polyphénols susceptibles d'acquiescer la structure quinonique et les composés renfermant un grand nombre de doubles liaisons conjuguées. Aussi le procédé permet-il de décélérer et même de doser la vitamine E dans les milieux naturels, et en particulier dans les huiles végétales.

La structure du γ -tocophérol; EMERSON O. H. et SMITH L. I. (*J. Amer. Chem. Soc.* 1940, **62**, 1869-1872). — La formation d'un dérivé de coumarane $\text{C}_{31}\text{H}_{52}\text{O}_2$, Eb_{10-15} : 160-180°, par action du bromure d'allyle, et la formation d'anhydride diméthylmaléique par oxydation, indiquent que le γ -tocophérol est le diméthyl-7-8-tocol, dont la synthèse a été réalisée par condensation du monobenzoate de l'*o*-xylohydroquinone avec le bromure de phytyle, *p*-nitrophényluréthane, F. 102°, sel de benzylthiuronium du monoester succinique, F. 104-106°; avec le monobenzoate de la *p*-xylohydroquinone on obtient le diméthyl-5-8-tocol, *p*-nitrophényluréthane, F. 111-112°, sel de benzylthiuronium du monoester succinique, F. 104-106°. Allophanate du γ -tocophérol, F. 137-140°.

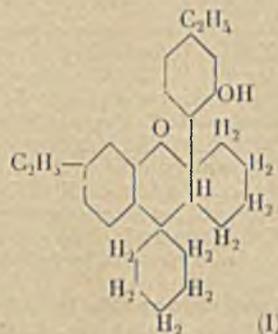
Chimie de la vitamine E, nouvelle synthèse du tétraméthyl-2.4.6.7-oxy-5-coumaran et du méthyl-2-oxy-5-coumaran, produits d'oxydation du tétraméthylcoumaran; SMITH L. I., HOEHN H. H. et WHITNEY A. G. (*J. Amer. Chem. Soc.* 1940, **62**, 1863-1869). — Le triméthyl-2.3.5-phénate d'allyle, Eb_{3-4} : 100-103°, est réarrangé en triméthyl-2.3.5-allyl-6-phénol, F. 48-49°, Eb_{1-2} : 132-133°, dont le produit de copulation avec le diazoïque de l'acide sulfanilique est réduit en triméthyl-2.3.5-allyl-6-amino-4-phénol, F. 110°, oxydé par Cl_2Fe en triméthyl-2.3.5-allyl-6-quinone-1.4, Eb_1 : 108°; celle-ci est réduite en triméthyl-2.3.5-allyl-6-hydroquinone, F. 137-138°, laquelle, chauffée avec le chlorure de pyridinium à 135°, est transformée en tétraméthyl-2.4.6.7-oxy-5-coumaran (I), F. 132-133°.



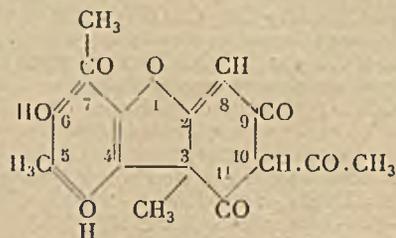
oxydé par l'acétate d'Ag en triméthyl-2.3.5-(β -oxypropyl)-6-quinone, laquelle, traitée par l'anhydride acétique + Zn, donne le triméthyl-2.3.5-(β -acétoxypropyl)-6-diacétoxy-1.4-benzène, F. 92-93°; (I) est oxydé par NO_3Ag en triméthyl-2.6.7 coumaran-quinone-4.5, F. 96-97°. Le triméthyl-2.3.5-phénol est transformé, par réduction d'un azoïque correspondant, en triméthyl-2.3.5-amino-4-phénol, F. 152-153°, dérivé *N*-acétylé, F. 184-185°, dérivé *N*-formylé, F. 213°; le triméthyl-2.3.5-acétamido-4-phénol, F. 165-165,5, et le triméthyl-2.3.5-formamido-4-phénol, F. 102-162,5, sont réarrangés en triméthyl-2.3.5-acétamido-4-allyl-6-phénol, F. 206-207°, et 183-184°, transformé en tétraméthyl-2.4.6.7-acétamino-5-coumaran, F. 203°, hydrolysé en tétraméthyl-2.4.6.7-amino-5-coumaran, F. 77-78°; ce dernier est oxydé en triméthyl-2.3.5-(β -oxypropyl)-6-quinone-1.4, F. 54-55°, réduite en triméthyl-2.3.5-(β -oxypropyl)-hydro-

quinone, F. 137-138°, triacétate, F. 92-93°. L'amino-4-allyl-2-phénol, F. 113-114°, a été oxydé en allylquinone, Eb_{18} : 102-103°, réduite en allylhydroquinone, F. 91-92°, Eb_{15} : 166-168°, diacétate, F. 47-48°, transformée en méthyl-2-oxy-5-coumaran, F. 66-67°, Eb_{14-15} : 150-154°.

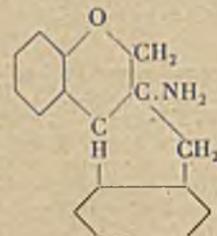
Sur les flavans; NIEDERL J. B. et ZIERING A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1157-1158). — La condensation de la cyclohexanone avec le *m*-éthylphénol, par ClH dans l'acide acétique, donne le cyclohexényléthylphénol. Lorsque cette condensation par ClH est effectuée sans solvant elle fournit l'oxy-2'-diéthyl-4'.7-tétrahydro-2.3-pentaméthylène-4.4. flavan (I), F. 195-196°, lequel se forme également par condensation du cyclohexényléthylphénol avec le *m*-éthylphénol par ClH : dérivé dibromé $\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_2\text{Br}_2$, F. 180-181°, acétate, F. 118-119°, benzoate, F. 169-170°. dinitro-3.5-benzoate, F. 176°.



La constitution de l'acide usninique; SCHOPF C. et ROSS F. (*Ann.*, 1940, **546**, 1-40). — L'acide usninique $\text{C}_{16}\text{O}_{16}\text{O}_7$ donne par combinaison avec une molécule H_2O et perte d'une molécule CO_2 l'acide décarboxyninique $\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_6$, par chauffage avec un alcali il y a scission et formation d'acide usnéтинique $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_8$; par l'étude des propriétés de ces deux acides les auteurs ont déterminé leurs formules de constitution et celle de l'acide usninique



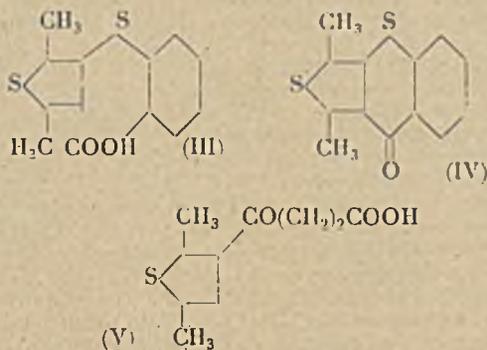
Synthèse du α -amino-chromindane. XVIII. Communication sur la question de la brasiline et de l'hématoxyline; PFEIFFER P. et EPLER H. (*Ann.*, 1940, **545**, 263-286). — A partir de la phénoxy-1-phényl-3-acétone, on obtient l'acide α -amino- β -phénoxy- β -phényl iso-butyrique qui par acétylation avec l'anhydride acétique en présence d'acétate de sodium donne l'acétyl-amino- β -benzyl- β -chromanone; cette



cétone est réduite par l'amalgame de sodium, et l'alcool correspondant traité par l'acide phosphorique donne l'acétyl-amino-chromindane dont la saponification conduit finalement au μ -amino-chromindane (I).

Synthèse de l'oxyde de dihydroxy-4.5-diphénylène; SIMADA T. et HATA K. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **35**, 365-371). — La synthèse de l'oxyde de dihydroxy-4.5-diphénylène a été réalisée à partir du résorcinol. Le nitro-2-résorcinol a été transformé en éther diméthylque par l'action de $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ en milieu alcalin. Cet éther réduit par SnCl_2 et CHI_3 donne l'éther diméthylque de l'amino-2-résorcinol qui est transformé en l'éther diméthylque de l'iodo-2-résorcinol par la diazoration. La condensation de cet éther en présence de bronze de Cu donne le tétraméthoxy-2.2'.6.6'-diphénylène qui par ébullition avec HI est transformé en tétrahydroxy-2.2'.6.6'-diphénylène. Ce composé est déshydraté par fusion avec Cl_2/Zn et il se forme l'oxyde de dihydroxy-4.5-diphénylène F. 215°. Par cette synthèse, on obtient la certitude que l'oxyde de dihydroxydiphénylène F. 241-242° obtenu par catalyse à partir du résorcinol en présence de l'oxyde bleu de tungstène n'est pas l'oxyde de dihydroxy-4.5-diphénylène. (Anglais.)

Etudes dans la série du thiophène.43. Dérivés du thioxène-2.5; STEINKOPF W., POULSSON I. et HERDEY O. (*Ann. Chem.*, 1938, **536**, 128). — Le thioxène-2.5 possédant en β des atomes d'hydrogène très mobiles, fournit l'iodo- β -thioxène-2.5 (I), $\text{C}_6\text{H}_7\text{IS}$, $\text{Eb}_{11.5}$: 99-100° que l'on transforme par $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ et CO_2 en acide thioxène-2.5-carbonique-3, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2\text{S}$, F. 115°. Le dérivé diodo-3.4-thioxène-2.3 (II) fournit de même façon l'acide iodo-4-thioxène-2.5-carbonique-3, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{IS}$, F. 199°. Le composé (I) donne avec l'acide thiosalicylique à 130-140° l'acide diméthyl-2.5-sulphényl-3-o-carbonique (III): $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{S}_2$, F. 198° cyclisé (par SO_2H_2 ou Cl_3P) en diméthyl-2.5-thiophéno- β . β' -thiochromone (IV), $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{OS}_2$, F. 105°. Traité de même façon, le com-

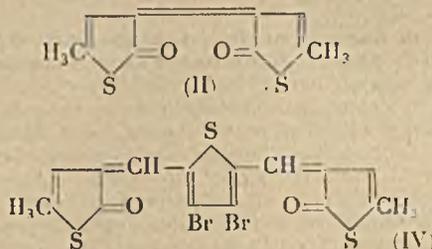


posé (II) donne l'acide diméthyle-11.12- β . β' -thiénylène-bis-[sulphényl]-dicarbonique-1.10, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{S}_3$, F. 295°. L'anhydride succinique en présence de Cl_3Al transforme le thioxène-2.5 en acide diméthylthénonyl-2.5-[β -propionique]- β , (V) $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$, F. 111° réduit ensuite suivant Clemmensen en acide diméthyl-2.5-thiényl-[γ -butyrique]-3, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$, F. 55°. Ce dernier perd $\text{H}_2\text{O}(\text{SO}_4\text{H}_2)$ et donne le diméthyl-2.7-céto-3-tétrahydro-3.4.5.6- β -thionaphthène, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{OS}$, F. 39°, 5 que l'on réduit (amalg. Zn) en diméthyl-2.7-tétrahydro-3.4.5.6- β -thionaphthène, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{S}$, Eb. : 245°. Le thioxène est nitré en dinitro-3.4-thioxène-2.5, $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$, F. 118°, que NO_3H transforme en nitrate de dinitro-3.4-méthyl-5-thiényl-2, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3\text{S}$, F. 78°.

Etudes dans la série du thiophène.44. Dérivés bromés et chlorés du thiotolène-3; STEINKOPF W. et NITSCHKE W. (*Ann. Chem.*, 1938, **536**, 135). — La

constitution des produits obtenus dans la condensation du tribromo-thiotolène-3 avec les réactifs de Grignard a été discutée par Steinkopf et Jacob (*Ann. Chem.*, 1935, **515**, 273) et par Rinkes (*R.*, 1935, **54** [4], 940). En réalité, on obtient un mélange d'acide bromo-4-thiotolène-3-carbonique-2 (I) $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{BrS}$, F. 187°, ester méthylque, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{BrS}$, F. 61°, dérivé bromo-4-di-(acétoxymercure)-2.5-thiotolène-3, $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{BrSHg}_2$, F. > 320° et d'acide bromo-4-thiotolène-3-carbonique-5 (II), $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{BrS}$, F. 225°, ester méthylque (III), F. 77°, 5, Eb_{12} : 140°, 5. Ce même acide (II) est obtenu par condensation de $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ et CO_2 sur le dibromo-4.5-thiotolène-3, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_2\text{S}$, $\text{Eb}_{14.5}$: 109-111° que l'on a obtenu pur par décarboxylation de l'acide dibromo-4.5-thiotolène-3-carbonique-2 déjà préparé (Steinkopf et Hanoke *Ann. Chem.*, 1937, **532**, 246). L'ester (III) est bromé en ester de l'acide dibromo-2.4-thiotolène-3-carbonique-5, $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$, F. 90° dont on libère l'acide, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}$, F. 216°. Celui-ci est décarboxylé par l'acétate de Hg en dibromo-2.4-thiotolène-3, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Br}_2\text{S}$, $\text{Eb}_{13.5}$: 105°, dérivé chloromercureurique, $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClBr}_2\text{SHg}$, F. 208°. Si l'on traite à l'ébullition le dibromo-4.5-thiotolène-3-carbonate de méthyle-2 par un courant de Cl , l'ester méthylque de l'acide dichloro-4.5-thénylbromo-3-carbonique-2, $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}_2\text{BrS}$, F. 61° prend naissance, celui-ci est saponifié en acide dichloro-4.5-thénylalcool-3-carbonique-2 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$, F. 180°, ester méthylque F. 87°. Enfin l'ester méthylque de l'acide thiotolène-3-carbonique-2 fixe 4 Cl en donnant le composé: ester méthylque de l'acide méthyl-3-tétrachlorotétrahydro-4.5- α - α -thiophène-carbonique-2: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_2\text{Cl}_4\text{S}$, F. 52° saponifié en acide dichloro-4.5-thiotolène-3-carbonique-2, $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{Cl}_2\text{S}$, F. 197° ester méthylque, F. 83°. L'acide est décarboxylé par l'acétate de Hg en dichloro-4.5-thiotolène-3, $\text{C}_5\text{H}_4\text{Cl}_2\text{S}$, Eb_{31} : 96°, 5, dérivé dichloro-4.5-chloromercureur-2-thiotolène-3: $\text{C}_5\text{H}_3\text{Cl}_2\text{SHg}$, F. 230°, 5.

Etudes dans la série du thiophène.45. Sur l'oxy-5-méthyl-2-thiophène (thiolenol); STEINKOPF W. et THORMANN F. (*Ann. Chem.*, 1939, **540**, 1). — L'oxy-5-méthyl-2-thiophène (I) est préparé par action du pentasulfure de phosphore sur l'acide lévulique, en courant de CO_2 , ester benzoïque $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}$, F. 47°, 5. Il est tout à fait comparable aux oxy-2 ou 3-thionaphthènes et il réagit comme si les deux formes possibles oxy et oxo étaient en équilibre. Il donne avec la benzaldéhyde et CHI_3 le [méthyl-2-oxo-5-benzal-4]-dihydro-(4.5)-thiophène $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{OS}$, F. 85°; chauffé au B.-M. avec le chlorure de fer, il s'oxyde en bis-[méthyl-2-thiophène]-4-indigo (II) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{S}_2$, F. 188° et chauffé avec l'acénaphthène-quinone, il fournit l'acénaphthène-(1)-méthyl-2-thiophène-(4)-indigo $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{S}$, F. 164°. Enfin le thiolenol se condense avec le dibromo-3.4-thiophène dialdéhyde-2.5 (III) en dibromo-3.4-thiozal-2.5-bis[oxo-5-méthyl-2-dihydro-(4.5)-thiophène]-3 (IV) $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}_3$

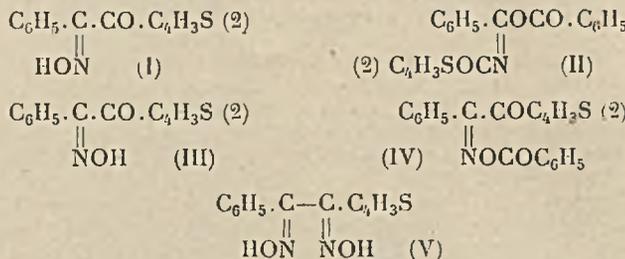


F. 232° que l'on peut comparer au dérivé homologue le dibromo-3.4-thiozal-2.5-bis[oxo-3-dihydro-(2.3)-thionaphthène]-2 $\text{C}_{22}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{Br}_2\text{S}_3$ préparé par condensation de (III) avec l'oxy-3-thionaphthène et aussi au p-xylal-bis-[oxo-5-méthyl-2]-dihydro-(4.5)-thiophène]-3, $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}_2$, F. 279° obtenu par condensation de (I) avec

l'aldéhyde téréphtalique à côté de l'oxo-5-méthyl-2-[formyl-4-benzal]-4-dihydro-4.5-thiophène $C_{13}H_{10}O_2S$ F. 167-168°.

Etudes dans la série du thiophène. 46. Dérivés du thioxène-2.5; STEINKOPF W., BARLAG Th. et v. PETERSDORFF H. J. (*Ann. Chem.*, 1939, **540**, 7). — Comme le thiophène, le thioxène-2.5 se condense avec l'anhydride phthalique, en présence d' $AlCl_3$ et donne l'acide [diméthyl-2.5-thényl-3]-o-benzoïque (I) $C_{14}H_{12}O_3S$, F. 127-128°, ester éthylique $C_{16}H_{16}O_3S$, Eb. : 152-153°. La bromuration de (I) dans CS_2 fournit l'acide [bromo-4-diméthyl-2.5-thényl-3]-o-benzoïque $C_{14}H_{11}O_3BrS$, F. 186°. L'acide (I) est réduit ($Zn + CH_3CO_2H$) en [diméthyl-2.5-thiényl-3]-phthalide (II) $C_{14}H_{12}O_2S$, F. 154°; on peut aussi le cycliser par perte d'eau en diméthyl-2.7-β-thiophanthrène-quinone $C_{14}H_{10}O_2S$, F. 175°. En outre on a réussi à condenser par le bronze-cuivre l'iodo-3-thioxène-2.5 en tétraméthyl-2.5.2'.5'-dithiényl-3.3' $C_{12}H_{14}S_2$, Eb. : 142-143°, dérivé tétraméthyl-2.5.2'.5'-di-[acétoxymercure]-

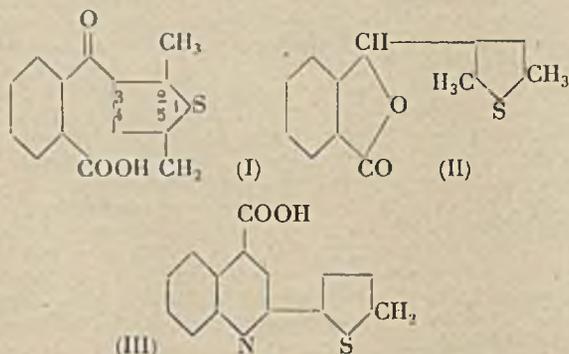
$C_{12}H_{10}O_2N_2S$, 171°. Cette dernière ne se transforme pas en la forme anti, tandis que la transformation inverse



s'effectue avec ClH conc. Le diacétate de l'oxime (I) $C_{16}H_{14}O_4N_2S$, F. 173°.5 et celui de l'oxime (VI) $C_{16}H_{14}O_4N_2S$, F. 165° sont saponifiés en donnant l'oxime initiale. L'oxime I ou l'oxime II ou l'antidioxime V sont hydrolysés par ClH à l'ébullition en thiényl-2-phényldicétone $C_{12}H_{10}O_2S$, F. 65°, celle-ci se condense avec l'o phénylène-diamine en [thiényl-2]-2-phényl-β-quinoxaline $C_{18}H_{12}N_2S$, F. 128°. En outre, on a préparé le cyanure de thiényl-2 par condensation du chlorure d'acétyle et de l'isonitroso-acétothiène, C_6H_5ONS , F. 51°.5, la saponification de ce dérivé conduit à l'acide thiényl-2-glyoxylique, F. 91°.5.

Etudes dans la série du thiophène. 48. Sur les isologues de la triphényl-2.4.6-pyridine dans la série du thiophène; STEINKOPF W. et POPP W. (*Ann. Chem.*, 1939, **540**, 24). — Comme pour la préparation de la triphénylpyridine, Wislicenus et Newmann (*Ann. Chem.*, 1898, **302**, 236), en condensant le thiophène-aldéhyde-2 et l'acétophénone en présence de lessive de soude au B.-M. on obtient, à côté d'un peu de tribenzoyl-1.3.5-di-[thiényl-2]-2.4-pentane $C_{34}H_{28}O_3S_2$, F. 251°, le thénal-2-diacétophénone $C_{21}H_{18}O_2S$, F. 104°. Celui-ci, chauffé à reflux avec NH_2OH , ClH et PCl_5 donne la di-phényl-2.6-[thiényl-2]4 pyridine (I). $C_{21}H_{15}NS$, F. 157° picrate F. 212°. Le composé (I) fixe 2Br et fournit le diphényl-2.6-[(dibromo-3.5)-thiényl-2]-4-pyridine $C_{21}H_{13}Br_2NS$, F. 163°. De même façon la condensation du benzaldéhyde et de l'acétothiène fournit le tri-[thényl-2]-1.3.5-diphényl-2.4-pentane $C_{32}H_{26}O_3S_3$, F. 266° et la benzal-di-[acétothiène-2] $C_{15}H_{16}O_2S_2$, F. 103° transformé par NH_2OH , ClH et PCl_5 en phényl-4-di-[thiényl-2]-2.6-pyridine (II) $C_{19}H_{13}NS_2$, F. 126° picrate F. 166°. Le dérivé (II) fixe 4 Br et donne la phényl-4-di-[(dibromo-3.5-thiényl-2)]-2.6-pyridine $C_{19}H_9Br_4NS_2$, F. 252°. De même le thiophène aldéhyde est condensé avec l'acétothiène en tri-[thényl-2]-1.3.5-di-[thényl-2] 2.4 pentane $C_{28}H_{22}O_3S_5$, F. 268° et en thénal-2-di-[acétothiène-2] $C_{17}H_{14}O_2S_3$, F. 107. Celle-ci se cyclise comme I et II en tri-[thiényl-2] 2.4.6-pyridine $C_{17}H_{11}NS_3$, F. 132° picrate F. 148° dérivé hexabromé: tri-[(dibromo-3.5-thiényl-2)]-2.4.6 pyridine $C_{17}H_5Br_6NS_3$, F. 316°. Enfin le furfural se condense avec l'acétothiène en tri-[thényl-2]-1.3.5-di-[furyl-2]-2.4-pentane $C_{28}H_{22}O_5S_3$, F. 239° et en fural-2-di-[acétothiène-2] $C_{17}H_{14}O_3S_2$, F. 107°, mais la cyclisation ne fournit qu'une résine.

Etudes dans la série du thiophène. LVII. Sur les α-polythiényles; STEINKOPF W., LEITSMANN R. et HOFMANN K. H. (*Ann.*, 1911, **546**, 180-199) — L'iodo-2-thiophène chauffé à 190° en présence de Cu donne un mélange de dérivés duquel les auteurs ont extrait par sublimation l'α-terthiényle, F. 91-95°; l'α-quaterthiényle, F. 210-211°. l'α-quinquithiényle, F. 252-253°, l'α-sexithiényle, F. 304°. En traitant l'iodothiophène et le di-iodo-2.5-thiophène en présence de Cu on obtient l'α-septathiényle, F. 328°. Les auteurs ont en outre isolé; le méthyl-5-dithiényl-2.5, Eb. 145-146° et l'acide méthyl-5-dithiényl-2.2'-carbonique-5', F. 197-198° et les



4.4'-dithiényl-3.3' $C_{16}H_{18}O_4S_2Hg_2$, F. 233°. Par condensation alcaline avec l'isatine, la méthyl-5-acétothiène-2 fournit l'acide [méthyl-5-thiényl-2]-2-quinoléine carbonique-4 (III) $C_{15}H_{11}O_2NS$, F. 227° ester méthylique $C_{16}H_{13}O_2N.S$, F. 91°, tandis que l'acétyl-3-thioxène-2.5 donne dans les mêmes conditions l'acide [diméthyl-2.5-thiényl-3]-2-quinoléine carbonique-4 (IV) $C_{16}H_{13}O_2NS$, F. 214°, ester méthylique $C_{17}H_{15}O_2NS$, F. 79°. Les acides (III) et (IV) composés de la série du thiophène correspondants à l'atophan sont comparables à l'acide [thiényl-2]-2-quinoléine-carbonique-4 (V) de Hartmann et Wybert (*Helv.* 1919, **2**, 60), ils fournissent par décarboxylation respectivement la [méthyl-5-thiényl-2]-2-quinoléine $C_{14}H_{11}NS$, F. 122°, picrate F. 192° et la [diméthyl-2.5-thiényl-3]-2-quinoléine $C_{15}H_{13}NS$ Eb. : 220-225°, de même que l'acide (V) fournit la [thiényl-2]-2-quinoléine $C_{13}H_9NS$, F. 132°. Il est probable que ces acides (III), (IV) et (V) doivent leur couleur jaune à la présence du noyau thiophène et du groupe carbonyle.

Etudes dans la série du thiophène. 47. Sur la thiényl-2-phényl-dicétone et ses oximes; STEINKOPF W. (*Ann. Chem.*, 1939, **540**, 14). — Les différentes oximes de cette dicétone sont comparables à celles du benzile. Le nitrile d'amyle donne avec la thiényl-2-benzylcétone la Bz-synoxime de la thiényl-2-phényldicétone (I) $C_{12}H_{10}O_2NS$, F. 88° dont le dérivé benzoylé (II) $C_{19}H_{13}O_3NS$, F. 111-113° est décomposé par les alcalis en benzonitrile et acide thiophène-2-carbonique. La transposition de (I) en Bz-antioxime (III) F. 144° s'effectue par chauffage avec ClH conc. Cette oxime ne peut être isomérisée de nouveau en Bz-synoxime. Le dérivé benzoylé (IV) de l'oxime (III) F. 139-140° donne par saponification l'oxime initiale. La céloxime I est oximée complètement en anti-thiényl-2-phényl-dicétone-diozime (V) $C_{12}H_{10}O_2N_2S$, F. 193°, tandis que la Bz-antioxime (III) est oximée en syn-thiényl-2-phényl-dicétone-diozime (VI)

dérivés méthylés, phénylés, et halogénés des divers polythiényles.

Etude dans la série du thiophène. LVIII. Di- et triéthyl-thiophène; STEINKOPF W., FROMMEL H. et LÉO J. (*Ann.*, 1941, **546**, 199-201). — Nouvelle méthode de préparation du diéthyl-2,5-thiophène à partir de l'éthyl-2-thiophène en passant par l'éthyl-2-acéto-5-thiophène, préparation du triéthyl-2,3,5-thiophène, Eb.: 104-107° et du diéthyl-3,4-thiophène, Eb.; 155-187°.

Etudes de la série du thiophène. LIX. Dérivés atopans du dibenzothiophène; STEINKOPF W. et ENGELMANN H. (*Ann.*, 1941, **546**, 205-208). — Les dérivés du dibenzothiophène sont plus colorés que les dérivés correspondants du diphenyl et moins que ceux du di-thiényl. Préparation du (quinolyt-2-carboxy-4)-3-dibenzothiophène: cristaux jaunes, point de décomposition: 299-300° et du di-(quinolyt-2-carboxy-3)-3,6-dibenzothiophène: poudre amorphe, orangée rouge; point de décomposition: 330-340°.

Etudes dans la série du thiophène. LX. Dérivés tétrathiophène; STEINKOPF W. et BOETIUS M. (*Ann.*, 1941, **546**, 208-210). — Le produit a été obtenu à partir du tétra-chloromercure-thiophène et de ClII lourd. Les caractéristiques sont comparées à celles du thiophène: $C_{11}H_8S$, Eb.: 83°-83°-7, F. 39-82°, 39-62°, $n_D^{20} = 1,52817$ (20°, 8); $D_4^{20} = 1,06291$, C_8D_8S , Eb.: 82°-83°-3, F. 33-83°, 38-54°; $n_D^{20} = 1,52660$ (20°, 7), $D_4^{20} = 1,11382$.

Etude dans la série du thiophène. LIII. 2,2'-Di- α -thiophanthrènequinonyl, l'isologue du 2,2'-Dianthraquinonyl; STEINKOPF W. et KUHNEL M. (*Ann.*, 1940, **545**, 33-37). — Préparation des acides (carboxy-2-benzoyl-5-dithiényl-2,2'), F. 176°-5, et bis-(carboxy-2-benzoyl)-5,5'-dithiényl-2,2', F. 303°, par réaction de l'anhydride phtalique sur le dithiényl-2,2' en milieu CS_2 , et présence de chlorure d'aluminium; à partir de l'acide dithiényl-diphthalique on prépare le 2,2'-di- α -thiophanthrènequinonyl, F. 507°.

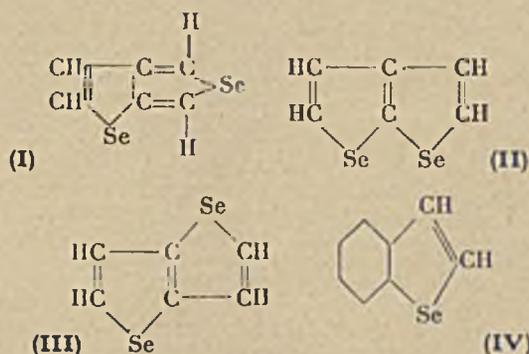
Etude dans la série du thiophène. LIV. Combinaisons du mercure avec le thiophène; STEINKOPF W. (*Ann.*, 1940, **545**, 38-45). — L'auteur étudie la formation de composés mercuriques des nitro-2 et 3-thiophènes. En traitant ces dérivés par l'acétate mercurique en milieu acide acétique cristallisable, on obtient des composés acétoxymercuriques. Avec le nitro-3-thiophène on obtient selon le procédé: le triacétoxymercure-2,4,5-nitro-3-thiophène ou le diacétoxymercure-2,5-nitro-thiophène et à partir du nitro-2-thiophène, le diacétoxymercure-2,3-nitro-5-thiophène.

Etude dans la série du thiophène: STEINKOPF W., MERCKOLL A. et STRAUCH A. (*Ann.*, 1910, **545**, 45-51). — Préparation et caractéristiques des méthyl-2-éthyl-3 et méthyl-3-éthyl-2 thiophène, Eb.: 1,6-157° et 160-161°-5, et préparation de plusieurs dérivés.

Recherches dans le groupe du sélénophène. IV. Introduction de chaînes latérales dans le noyau sélénophène; UMEZAWA S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 155-161; voir *Bull. Soc. Chim. France*, 1937, p. 589). — En condensant les chlorures d'acides avec le sélénophène en présence de Cl_4Sn dans C_6H_6 , les cétones suivantes ont été obtenues: α -acétosélénone (avec CH_3COCl) Eb.₁₄₅: 107° (phénylhydrazone F. 114-116°); α -propiosélénone (avec le chlorure de propionyle) Eb.₁₄: 115° (semicarbazone F. 175-176°); α -phénylsélénonylcétone (avec le chlorure de benzoyle dans CS_2) F. 57-58° (phénylhydrazone F. 175-176°-5). Ce composé a aussi été obtenu en condensant le sélénophène avec C_6H_5COCl en présence de P_2O_5 . Styryl- α -sélénonylcétone (conden-

sation de l'acétosélénone avec C_6H_5CHO en présence de ClII) F. 81-82°-5. α -chloromercure-sélénophène $C_4H_3ClSeIIg$ (action de Cl_2IIg sur le sélénophène en présence de CH_3CO_2Na) F. 201-202° avec décomposition. Ce composé donne avec le chlorure de propionyle de l' α -propiosélénone. L'oxydation de l' α -propionyl-sélénophène par une solution alcaline étendue de MnO_4K donne l'acide sélénophène-carbonique-2 F. 122-124°. En oxydant l'acétosélénone par une solution alcaline étendue de MnO_4K , on obtient l'acide α -sélénonyl-glyoxylique F. 92-94°. Cet acide par cristallisation dans l'éther aqueux prend 1 molécule H_2O et fond à 44-46°-5 (semicarbazone F. 192-193° avec décomposition). Traité par H_2O_2 , il se transforme en acide sélénophène-carbonique-2. (Allemand).

Synthèse de sélénophènes condensés par action de l'acétylène sur le sélénium; UMEZAWA S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 363-373). — Lorsque l'on fait agir l'acétylène sur Se dans un four électrique, on obtient un goudron à odeur désagréable qui renferme 57 0/0 de sélénophène. Si après séparation de ce dernier, on laisse reposer la fraction à point d'ébullition plus élevée, on obtient des aiguilles d'iso-sélénophène (I) F. 123-124°-5 (picrate F. 163-165°; dérivé tétrabromé F. 247°-5. En traitant l'iso-sélénophène en suspension dans $(CH_3CO)_2O$ par NO_2H fumant, on obtient l'iso-mononitrosésélénophène F. 108-109°-5. Par l'action de SO_2H_2 sur le sélénophène dans $(CH_3CO)_2O$, on obtient un acide sélénophène-disulfonique dont on a isolé le sel de Ba, le sel de K et qui a été transformé en sulfochlorure F. 234-236° avec décomposition. Par distillation fractionnée de l'huile restant après séparation de sélénophène, on a isolé le cis-sélénophène, le trans-sélénophène et le sélénonaphène. Cis-sélénophène (II) huile incolore El_{14} : 90-93° (dérivé tétrabromé F. 271-272°). Trans-sélénophène (III) F. 51-51°-5 (dérivé tétrabromé F. 252°-5-253°). Sélénonaphène (IV) F. 50-51° (pi-



crate F. 154°-5-156°). La synthèse du sélénonaphène à partir de l'acide *o*-nitrocinnamique a été réalisée de la façon suivante: l'acide *o*-aminocinnamique est diazoté, puis traité par le sélénocyanure de K, il se forme l'acide *o*-sélénocyanocinnamique F. 171-173° (décomposition). Cet acide donne à froid en solution alcaline, l'acide *o*-sélénocinnamique qui sous l'action du ferricyanure de K se transforme en sélénonaphène.

La constitution des colorants bleus du pyrrole; STEINKOPF W. et WILHELM H. (*Ann.*, 1941, **546**, 211-232). — A la suite des travaux de Pratesi (*Ann.*, 1933, **504**, 258); les auteurs ont repris l'étude de ces colorants et ont montré que: les colorants du pyrrole comme les indophénines sont formés de deux molécules d'un pyrrole et de deux molécules d'une isatine avec élimination d'une molécule d'eau; la formation des colorants bleus du pyrrole est analogue à celle des indophénines à partir du (pyrryl-2)-3: dioxindole, ils

sont acétylables en α . Donc indophénine et pyrrole appartiennent à la même classe, les auteurs proposent la nomenclature suivante: isatine (pyrrole)-indophénine; les colorants dérivant de la N-méthylisatine et du cryptopyrrole s'appellent N-méthylisatine (cryptopyrrole) indophénine.

Préparation d'urobiline. — Note préliminaire; SAGASTUME C. A. et OLIVA V. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, 14, 15-16). — Méthode de préparation de l'urobiline à partir des matières fécales humaines, par extraction par l'alcool, puis par le chloroforme, reprise par l'eau distillée, et absorption par le kaolin dans la solution légèrement chlorhydrique. On sépare alors les impuretés par extraction dans un Soxhlet à l'éther éthylique, à l'éther de pétrole puis au chloroforme. Après traitement par l'acétone en milieu acide, on extrait enfin l'urobiline pure au chloroforme.

Sur l'action du sélénium sur les indoles, la quinoléine et ses dérivés porhydrogénés; FUJISE S. et TIBA K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, 14, 478-482). — Etude de l'action de Se sur l'octahydro- α -méthylindole, la décahydro-méthyl-6-quinoléine, l' α -méthylindole, la quinoléine et la méthyl-6-quinoléine. En chauffant la *trans*-décahydro-méthyl-6-quinoléine avec Se, il se forme de la méthyl-6-quinoléine et de la benzotétrahydro-méthyl-6-quinoléine. Le bromhydrate de l'octahydro- α -méthylindole chauffé avec Se donne du *m*-propylbenzène et un peu de α -méthylindole. Si on chauffe la méthyl-6-quinoléine, la quinoléine ou l' α -méthylindole à 310-330° avec Se, on retrouve 80-90 0/0 du produit de départ inaltéré. L'indole réagit avec Se en donnant un fort dégagement de SeH_2 . Le produit de la réaction se résinifie et on peut en extraire un peu d'indole et quelques cristaux F. 192-195° qui n'ont pas été identifiés.

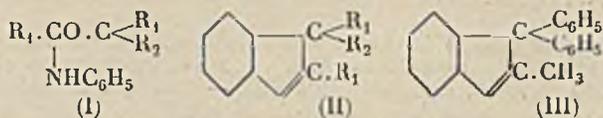
(Allemand.)

Sur l'échange de l'atome d'hydrogène entre le pyrrole, l'indole ainsi que leurs dérivés méthylés et l'eau. VI. Echange de l'atome d'hydrogène, entre l' α -méthyl-, le β -méthyl et l' α,β -diméthylindole et l'eau; KOIZUMI M. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, 14, 153-161). — La réaction d'échange de l'atome de H entre l' α -méthyl-, le β -méthyl- et l' α,β -diméthylindole et H_2O a été étudiée pour différentes concentrations en ions H (de $p_{\text{H}} = 7$ à $p_{\text{H}} = -0,5$) en employant de l'eau lourde diluée. Les faits suivants ont été obtenus: 1° l' α -méthylindole échange 2 de ses atomes de H contre ceux de H_2O pour tous les p_{H} étudiés. L'un de ces 2 atomes de H est évidemment l'atome de H imidique lié à N et l'autre est probablement celui lié au C en position β du noyau pyrrolique; 2° au contraire les atomes de H du β -méthylindole y compris celui lié à N sont très difficilement échangeables même par agitation avec H_2O assez fortement acidulée; 3° L' α,β -diméthylindole qui ne contient aucun atome de H lié aux C du noyau pyrrolique, échange seulement le H lié à N contre celui de H_2O . Aucune autre réaction d'échange n'a lieu même si on agite avec une solution de ClH 3*n* à 60° pendant 20 heures. Discussion des résultats en relation avec les faits obtenus avec l'indole non substitué.

(Allemand.)

Sur une nouvelle méthode de préparation d'indolénines par cyclisation d' α -anilino-cétones; GARRY M. (*C. R.*, 1940, 211, 399-401). — Les α -anilino-cétones de formule (I) dans lesquelles $\text{R}_1 = \text{CH}_3$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, C_2H_5 , $n\text{C}_4\text{H}_9$ se cyclisent facilement en indolénines (II): Diméthyl-2-3-butyl-3-indolénine $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$, Eb₁₇: 142-143°; picrate, F. 137°; iodométhylate, F. 211°. La cyclisation de l' α -anilino-méthyl-désoxybenzoïne ($\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$) donne les deux indolénines isomères: méthyl-3-diphényl-2-3-indolénine $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}$ (II, $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, F. 408°; picrate, F. 162°; iodométhylate, F. 188° (déc.): et mé-

thyl-2-diphényl-2-3-indolénine (III), F. 145°; picrate,



F. 210° (déc.); iodométhylate, F. 230° (déc.); dérivé acétylé, F. 137°. Il suffit d'une très petite quantité de chlorhydrate d'aniline ou de Cl_2Zn pour cycliser l'anilino-cétone chauffée à 140°; le chauffage seul suffit dans certains cas. Toutes ces réactions s'expliquent parfaitement si l'on admet que la perte d'eau s'accompagne dans la molécule d'anilino-cétone d'une transposition du radical le plus lourd de la position 2 à la position 3. Autres composés préparés: méthyl-1-diphényl-3-3-méthylène-2-indoline $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}$, F. 101°; picrate, F. 178° (déc.); diméthyl-2-3-butyl-3-indolénine $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}$ (II, $\text{R}_2 = \text{C}_4\text{H}_9$, $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$), Eb₁₇: 142-143°; picrate, F. 137°; iodométhylate, F. 211°.

Formation de dérivés de la β -hydroxy-pyridine à partir des hexoses et des sels d'ammonium; Aso K. (*Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1939, 15, 107-108). — En chauffant une solution aqueuse de glucose ou de saccharose avec des sels d'ammonium dans un autoclave, l'auteur a obtenu 3 bases différentes fondant respectivement à 124-125°, 166-167° et 201-202°. La base F. 166-167°, $\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}$, a été identifiée comme étant la méthyl-2-hydroxy-5-pyridine. La base F. 201-202° a des propriétés très voisines de celles de la méthyl-2 ou 3-dihydroxy-5-6-pyridine. C'est probablement la méthyl-2 dihydroxy 5.6 pyridine. La base F. 124-125° est probablement l'hydroxyméthyl-2-hydroxy-5-pyridine.

(Anglais.)

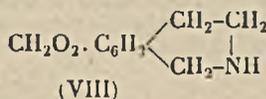
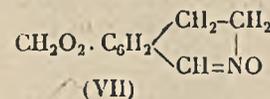
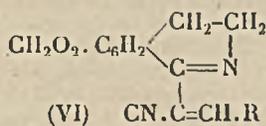
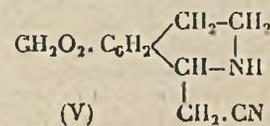
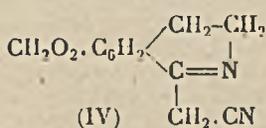
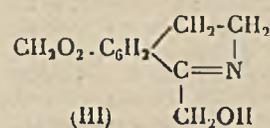
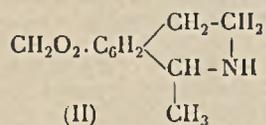
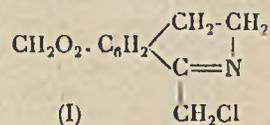
Action des amines sur le bromo-9-nitro-2-fluorène. — Une nouvelle réaction chromatique très sensible de la pyridine; NOVELLI A. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, 14, 137-140). — Par traitement avec les amines en solution alcoolique, le bromo-9-nitro-2-fluorène conduit avec les amines grasses fortement basiques, comme l'éthylamine, au 2,2'-dinitro-bisphénylène-éthylène, comme dans la réaction avec NH_3 ; tandis qu'avec les amines aromatiques primaires, moins basiques, comme l'aniline, la *p*-nitraniline, la *p*-toluidine et l' amino-2-fluorène, il se forme, les *N*-arylfuorénylamines correspondants. On décrit une réaction colorée très sensible de la pyridine basée sur la formation avec le bromo-9-nitro-2-fluorène d'un composé qui en présence d'alcalis se colore très fortement en violet.

La réaction de la chloro-2-nitro-5-pyridine avec la thiourée; SURREY A. R. et LINDWALL H. G. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1697-1698). — La réaction de la chloro-2-nitro-5-pyridine avec la thiourée, en solution aqueuse, fournit du sulfure de dinitro-5.5'-dipyridyle-2.2', F. 135-136°. La même réaction effectuée dans l'alcool absolu donne un composé d'addition, F. 187-190°, qui est lentement décomposé par l'eau pour former le sulfure précédent et de la thiol-2-nitro-5-pyridine laquelle réagit avec le composé d'addition pour former le sulfure. Le composé d'addition, ainsi que la thiol-2-nitro 5-pyridine, réagissent avec l'acide chloracétique pour former l'acide nitro-5-pyridyl-2-thioglycolique, F. 127-129°.

Le peroxyde de dinicotinyle; MILAS N. A. et PANAGIOTAKOS P. C. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 4787). — Le peroxyde de dinicotinyle $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2$, F. 88-89°. solidifié à 140°, et F. de nouveau à 175°, a été obtenu en traitant le chlorure de nicotinyle par Na_2O_2 ; ce peroxyde n'a pu être transformé en chlorhydrate.

Recherches dans la série de l'isoquinoléine.

III. La chloro-1-alcoyl-isoquinoléine et ses dérivés; DEY B. et GOVINDACHARI T. (*Arch. d. Pharm.*, 1939, 277, 177-192). — La chlorométhyl-1-méthylène-dioxy-6.7-dihydro-3.4-isoquinoléine (I), F. 109° (déc.), chlorhydrate F. 190°, a été préparée par action de Cl₃OP sur la chloracétylhomopiperonylamine, F. 71°, obtenue à partir de l'anhydride monochloracétique et de l'homopiperonylamine. La réduction de la base (I) par Zn + SO₄H₂ conduit, par perte de Cl, à la méthyl-1-méthylène-dioxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoléine (II), huile, picrate F. 185°, bromhydrate F. 268°. (I) se laisse facilement transformer en dérivé hydroxy-méthylé (III), F. 215°, par HONa, et cyanométhylé (IV),



F. 187°, par CNK. On n'a pas réussi à obtenir les dérivés aminométhyl-1 et anilidométhyl-1. Le dérivé (IV), réduit par Zn + SO₄H₂, donne facilement la base tétrahydrogénée (V), F. 93°, picrate F. 190°, chlorhydrate F. 254°, dérivé acétylé F. 139°, iodométhylate F. 215°. Ce même dérivé (IV) se condense avec des aldéhydes aromatiques (VI) : avec la benzaldéhyde F. 180°, chlorhydrate F. 204°; avec la vanilline F. 250°, chlorhydrate F. 254°; avec le pipéronal F. 268-269°, chlorhydrate F. 265° (IV), ne se laisse pas hydrolyser par les réactifs habituels. H₂O₂ conduit au corps (VII), F. 283°, dont la réduction par Na + C₂H₅OH donne la norhydroxydrastinine (VIII), huile, picrate F. 130°, bromhydrate F. 250°. Ont été obtenues par le même procédé, l'α-chloro-éthyl-1-méthylène-dioxy-6.7-dihydro-3.4-isoquinoléine, huile, picrate, F. 184°, iodométhylate F. 275°, à partir de l'homopiperonylamine, et l'α-chloroéthyl-1-diméthoxy-6.7-dihydro-3.4-isoquinoléine, huile, picrate F. 175°, iodométhylate F. 260°, à partir de l'homovératrylamine. Divers dérivés de ces bases chloroéthylées ont été préparés : éthyl-1-méthylène-dioxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoléine, huile, picrate F. 207°, chlorhydrate F. 240°; α-cyanoéthyl-1-méthylène-dioxy-6.7-dihydro-3.4-isoquinoléine, huile, picrate F. 178°; éthyl-1-diméthoxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoléine, huile, picrate F. 186°, chlorhydrate F. 214°; α-cyanoéthyl-1-diméthoxy-6.7-dihydro-3.4-isoquinoléine, huile, picrate F. 186°.

Recherches dans la série de l'isoquinoléine.

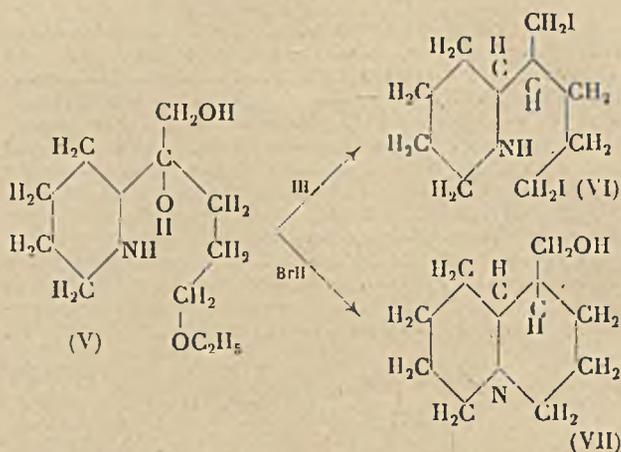
IV. Synthèses des benzo-isoquinolones et étude des méthodes d'obtention de l'isoquinoléine à partir du noyau naphthalénique; DEY B. et RAJAGOPALAN S. (*Arch. d. Pharm.*, 1939, 277, 359-374, 377-398). — L'action des agents habituels de cyclisation, comme Cl₃OP, sur les dérivés acylés des méthoxy-2 et

méthoxy-4-naphtylméthylamines et de la méthoxy-4-naphtyl-α-méthylméthylamine, a été essayée. On n'a obtenu que des produits non basiques, difficiles à purifier. D'autre part, des essais en vue d'obtenir des naphtyl-β-éthylamines substituées et de les transformer en benzo-isoquinolones, ont échoué également. Enfin, il a été mis au point une méthode simple d'obtention de s acyl-ω-aminoacétophénones et acétonaphtones, par condensation des éthers phénoliques et naphtholiques avec les chlorures d'acide hippurique et d'acétylglycolle. Quelques-unes de ces combinaisons ont été transformées avec d'assez bons rendements en dihydro-3.4-céto-4-benzo-isoquinolones. Les 3-benzo-isoquinolones obtenues de cette façon sont des bases relativement faibles qu'il n'a pas été possible de réduire en tétrahydroquinoléines correspondantes. Corps obtenus : Méthoxy-2-naphtaldéhyde, F. 82°, semi-carbazone, F. 213°, oxime, F. 154-155°; méthoxy-2-ω-nitro-naphtyléthylène, F. 141°; méthoxy-2-naphtylméthylamine, F. 41-42°, bromhydrate F. 246° (déc.), dérivé N-acétylé, F. 172°, dérivé benzoylé, F. 155°, picrate, F. 215° (déc.); hydroxy-2-naphtylméthylamine, F. 135-138°, dérivé N-acétylé, F. 160°; N-acétyl-acétoxy-2-naphtylméthylamine, F. 171-172°; N-benzoyl-benzoyloxy-2-naphtylméthylamine, F. 212°. — Hydroxy-4-naphtaldéhyde F. 182°, ester méthylique, F. 185-190°, oxime, F. 108°; méthoxy-4-naphtylméthylamine, huile, acétate, F. 160°, chlorhydrate, F. 215° (déc.), dérivé acétylé, F. 136°, picrate, F. 240-243° (déc.). — Méthoxy-4-acétonaphtone F. 69-70°, oxime, F. 122-123°; méthoxy-4-naphtyl-α-méthylméthylamine, huile, chlorhydrate, F. 270°, dérivé acétylé, F. 174°, dérivé benzoylé, F. 198°, picrate, F. 255° (déc.). — Carbéthoxy-4-naphtaldéhyde, F. 89°; p-hydroxy-naphtaldéhyde, F. 182°; acide méthoxy-4-naphtylacrylique, F. 210-217°; acide méthoxy-4-naphtylpropionique, F. 163-165°; méthoxy-4-naphtylpropionamide, F. 113°; azolactone de l'acide α-benzoylamino-p-méthoxy-naphtylacrylique, F. 188°; acide α-benzoylamino-p-méthoxy-naphtylacrylique, F. 230°; acide α-benzoylamino-p-méthoxy-naphtylpropionique F. 166-168°. — Isonitrosoacéto-2-naphtone, F. 93-94°; chlorhydrate de ω-aminoacéto-2-naphtone, F. 220° (déc.), picrate, F. 189° (déc.) acétyl-ω-aminoacéto-2-naphtone, F. 132-133°; N-acétyl-β-hydroxy-naphtyléthylamine-2, F. 96°; picrate de β-hydroxy-naphtyléthylamine-2, F. 334° (déc.). — Chlorhydrate d'ω-amino-α-acétonaphtone, F. 258-259°; acétyl-ω-amino-α-céto-1-naphtone, F. 102°; N-acétyl-β-hydroxy-naphtyléthylamine-1, F. 150-151°. — Acétoxy-4-ω-chloroacéto-naphtone F. 148°; hydroxy-4-ω-iodoacétonaphtone, F. 144°; acétoxy-4-ω-iodoacétonaphtone, F. 73°, produit d'addition avec l'urotropine, F. 169-170°; méthoxy-4-ω-chloroacéto-naphtone, F. 75°; méthoxy-4-ω-iodoacétonaphtone, F. 71-73°; méthoxy-4-naphtazylphthalimide, F. 216°; bromhydrate d'hydroxy-4-ω-amino-acétonaphtone, F. 268-270° (déc.), picrate, F. 186-187° (déc.); benzoyl-ω-amino-méthoxy-4-acétonaphtone, F. 151°; N-benzoyl-β-hydroxy-méthoxy-4-naphtyléthylamine-1, F. 217-219° (déc.). — Phényl-1-dihydro-3.4-céto-4-méthoxy-7-benzo-6.7-isoquinoléine, F. 101-102°, chlorhydrate, F. 145-160°, bromhydrate, F. 201-203° (déc.), iodométhylate, F. 195° (déc.), picrate, F. 158° (déc.). — Méthyl-1-dihydro-3.4-céto-4-benzo-5.6-isoquinoléine, huile, iodométhylate, F. 208-209° (déc.), picrate, F. 186° (déc.). — Méthyl-1-dihydro-3.4-céto-4-benzo-7.8-isoquinoléine, F. 90-91°, bromhydrate, F. 251° (déc.), iodométhylate, F. 158-160° (déc.), picrate, F. 193° (déc.). — Méthoxy-4-acétyl-ω-amino-acétonaphtone, F. 94-95°; méthyl-1-dihydro-3.4-céto-4-méthoxy-7-benzo-5.6-iso-quinoléine, F. 74°, bromhydrate, F. 217° (déc.), iodométhylate, F. 211-213° (déc.), picrate, F. 164° (déc.). — Benzoyl-ω-aminoacétonaphtone F. 122-123°; phényl-1-dihydro-3.4-céto-4-isoquinoléine, F. 70°, picrate, F. 173° (déc.), méthoxy-2-benzoyl-ω-amino-acétonaphtone, F. 167-168°; méthoxy-4-benzoyl-ω-amino-acétonaphtone, F. 112-113°.

Réactions de la triméthyl-2.3.8-quinoléine; BURGER A. et MODLIN L. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1079-1083). — La triméthyl-2.3.8-quinoléine est oxydée par SeO_2 en diméthyl-3.8-quinoléine aldéhyde-2, F. 107-108°, *oxime*, F. 172-174° *semicarbazone*, F. 190-192° (déc.), hydrogénée sur Pt Adams en diméthyl-3.8-quinoléine-méthanol-2, F. 68-69°, *chlorhydrate*, F. 176-185° (déc.), *dérivé acétylé*, F. 62-63°, oxydée en *acide diméthyl-3.8-quinoléine-carbonique-2*, F. 154-155°. Cette aldéhyde est condensée avec le diazométhane en diméthyl-3.8-quinolyl-méthylcétone-2, F. 90°, *oxime*, F. 153-154°, avec le diazoéthane en diméthyl-3.8-quinolyl-éthylcétone-2, F. 80°, *oxime*, F. 146-148°. La triméthyl-2.3.8-quinoléine est nitrée en un *dérivé nitré-5*, F. 124°, oxydé par NO_2H fumant en *nitro-6-diméthyl-3.8-quinoléine-aldéhyde-2*, F. 165-167°, cristallisant avec 1 molécule d'alcool, *oxime*, F. 180-181°; triméthyl-2.3.8-*amino-5-quinoléine*, F. 110-111°, *mono- et dichlorhydrates*, déc. sans F., *dérivé acétylé*, F. 234-235°, transformée en triméthyl-2.3.8-*oxy-5-quinoléine*, F. 219-219,5, *éther méthylique*, F. 80°, *picrate* de ce dernier, F. 198-199°. La triméthyl-2.3.8-quinoléine a été hydrogénée en triméthyl-2.3.8-*décahydroquinoléine*, huile, Eb_{10} : 89-91°, *chlorhydrate*, F. 251-275°.

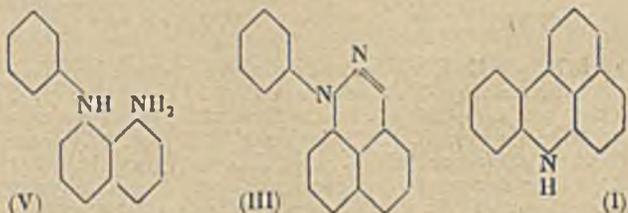
Essai de synthèse de l'allolupinine; WINTERFELD K. et HOLSCHNEIDER F. (*Arch. d. Pharm.*, 1939, **277**, 192-201). — La synthèse de l'allolupinine n'a pu être réalisée. L' α -pyridyl-2- ω -trichloro- β -hydroxypropiane, F. 86°, a été préparé par condensation à 145° de l' α -picoline et du chloral anhydre, en présence d'acétate d'amyle; rendement 47 0/0. Diverses tentatives pour diminuer la résinification ont été vaines. Le chlorhydrate de l'acide pipéridylpropionique a été transformé en chlorure d'acide, F. 118-120°, par chauffage modéré avec SOCl_2 . Un essai de condensation avec l'ester malonique sodé a échoué. La préparation de l'acide pyridylpropionique, F. 141°, a été réalisée avec un rendement de 65 0/0 par hydrogénation de l'acide pyridylacrylique au moyen de Pd + SO_4Ba . Par contre, l'hydrogénation au moyen de téraline en présence de mousse de Pt a donné un produit impossible à purifier.

Synthèse de la lupinine racémique; WINTERFELD K. et v. COSEL H. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 70-81). — La synthèse de la lupinine racémique (VII) a été réalisée à partir de l'oxyméthylpyridylcétone (III), obtenue elle-même par action du diazométhane, dissous dans C_6H_6 , sur le chlorure d'acide picolinique (I) (acide picolinique + SOCl_2 à 60°), puis traitement de la diazocétone (II) formée, par $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ à chaud. L'oxyméthyl-

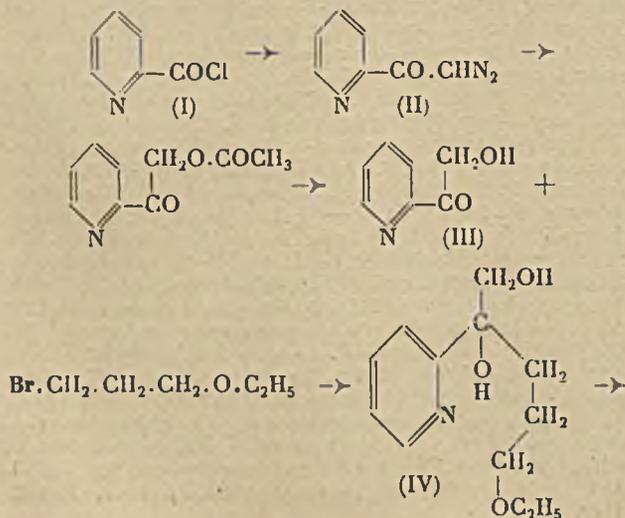


pyridylcétone a été condensée, d'après Grignard, avec l'éther-oxyde de γ -bromopropyle et d'éthyle. Le produit de condensation (IV), hydrogéné en présence de O_2Pt a donné (V) lequel, saponifié au moyen de III a donné la (diiodo-1,4-n-butyl)- α -pipéridine (VI). La saponification de (VI) par BrI a fourni la lupinine racémique, isolée à l'état de picrolonate, F. 179°.

Synthèse de la m-s benzacridan; WALDMANN H. et BACK S. (*Ann.*, 1940, **545**, 52-58). — On prépare successivement la N-naphtylène-diamine-1.8 (V) par réaction de la naphtylène-diamine-1.8 sur l'aniline, puis le phényl-peri-naphlotriazol (III), F. 134°, par diazotation de (5) puis la m-s benzacridane (I) par chauffage de (III) en présence de naphthalène :



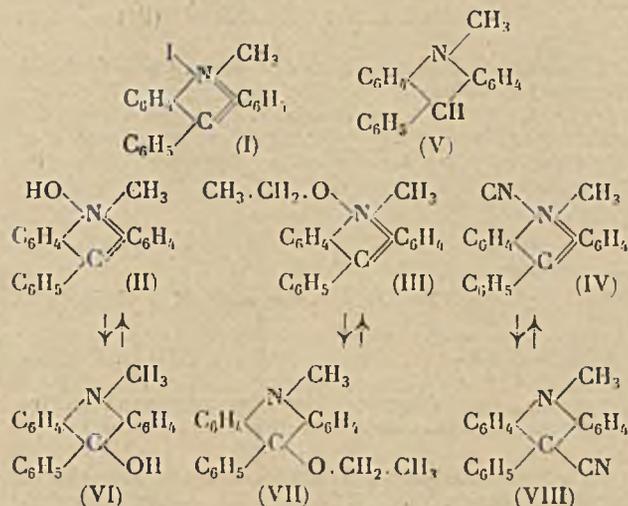
Sur les alcoylations bis-intramoléculaires; PRELOG V. (*Ann.*, 1940, **545**, 229-262). — Pour faire la synthèse de composés bicycliques où l'atome d'azote sert d'atome de liaison, l'auteur part d'un dérivé dibromé de la forme générale (I) qui en milieu sodique donne le composé cyclique (II). Par condensation de tétrahy-



dro- γ -pyrone avec l' α -bromo-propionate d'éthyle on obtient l' α -(oxy-4-tétrahydro-pyranyl-4)-propionate d'éthyle, Eb_{10-106} : 10°, celui-ci hydrogéné et saponifié donne l'acide α -(tétrahydro-pyranyl-4) propionique qui est transformé en amine puis en bromure lequel conduit au méthyl-7-aza-1-bicyclo-(1.2.2)-heptane, Eb_{11} : 43°. Par des procédés semblables ont été préparés l'éthyl-7-aza-bicyclo-(1.2.2)-heptane, Eb : 162-163°, puis le diméthyl-7.7-aza-1-bicyclo-(1.2.2)-heptane, chlorhydrate, F. 299-300°. Dans un deuxième groupe d'études, l'acide (tétrahydro-pyranyl-4)-acétique est méthylylé et transformé en cétone dont l'oxime traité par Na en milieu alcool absolu donne l'amine: après bromuration conduisant au bromure de brom-4-amino-5-(β -bromo-éthyl)-3-hexane transformé finalement en méthyl-2-aza-

1-bicyclo-(2.2.2)(octane, Eb. : 161°. On prépare de même le *dérivé éthylé*, Eb. : 180-181°. Au départ de éthyl ou méthyl-(tétrahydro-pyran-4)-cétone ont été isolés : la *méthyl-3-quinuclidine*, Eb. : 171° et l'*éthyl-3-quinuclidine*, Eb. : 78-79°. L'auteur a préparé également l'*aza-1'-bicyclo-(0.5.5) dodécane*, Eb. : 107-108° et quelques dérivés substitués en 2 de la quinuclidine.

Structure des sels d'acridinium et de leurs dérivés d'après leurs spectres d'absorption; RAMART-LUCAS P. (*C. R.*, 1940, 211, 436-439). — L'auteur a étudié l'absorption, dans le violet et le visible, des sels d'acridine de phénylacridine, de N-méthyl phénylacridinium (chlorure et iodure) ainsi que de la base, l'alcoolate et le nitrile du dernier composé. Les solvants étaient l'eau, l'alcool et le dioxane, en milieu neutre ou chlorhydrique : 1° La salification de la fonction azotée de l'acridine s'accompagne d'une variation importante d'absorption : effet bathochrome, apparition de nouvelles bandes. La dissociation des sels d'acridinium en milieu neutre croît dans le sens N-méthylphénylacridinium → acridine → phénylacridine; 2° L'introduction d'un radical sur le C ou l'N en méso ne se traduit que par un déplacement de l'absorption vers le visible; 3° Les dérivés du N-méthyl-phénylacridinium existent en solution sous deux formes, transformables l'une en l'autre réversiblement, et dont les proportions dépendent du solvant, de la concentration, du pH et de la nature du groupe qui migre. L'une des formes, colorée, a la même structure orthoquinonique (I) que le sel,



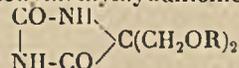
soit respectivement pour la base, l'alcoolate et le nitrile les formes (II, III, et IV). L'autre forme, incolore, a un spectre analogue à celui du phénylacridane, ce qui conduit à attribuer dans ce cas aux mêmes composés les formes (VI, VII et VIII) dérivées du N-méthylacridane (V).

Synthèse d'hydantoïnes disubstituées-5.5 à partir de dialcoxypropanones symétriques et de composés analogues; ROGERS B. G. et HENZE H. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1758-1760). — On a préparé les dialcoxypropanols suivants :

(n - $C_6H_{13}OCH_2$)₂CHOH, Eb. : 141-142°,
 (n - $C_7H_{15}OCH_2$)₂CHOH, Eb. : 160-161°,
 [(n - $C_8H_9CH(C_2H_5)CH_2OCH_2$)]₂CHOH, Eb. : 162-163°,
 ($C_7H_5OCH_2$)₂CHOH, Eb. : 124-125°,
 $C_2H_5OCH_2$.CHOH.CH₂OCH₃, Eb. : 56-57°
 et n - $C_3H_7OCH_2$.CHOH.CH₂OCH₃, Eb. : 59-60°;
 les *dialcoxypropanones sym.* :
 (n - $C_6H_{13}OCH_2$)₂CO, Eb. : 135-136°,

(n - $C_7H_{15}OCH_2$)₂CO, Eb. : 187-188°,
 [n - $C_4H_9CH(C_2H_5)CH_2OCH_2$]₂CO, Eb. : 162-164°,
 et $C_3H_5OCH_2$)₂CO, Eb. : 118-120°.

Les dialcoxycétones dissymétriques n'ont pu être purifiées. Les dialcoxycétones symétriques ont été transformées en dialcoxy-méthylhydantoïnes :

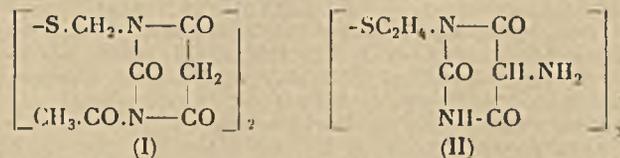


par la méthode de Bucherer, avec $R = C_2H_5$, F. 214-215°; C_2H_5 , F. 180°; 5-181°; 5; n - C_3H_7 , F. 104°; 5-105°; 5; n - C_4H_9 , F. 98°; 5-99°; 5; CH_2 . $CH(CH_3)$ ₂, F. 173-174°; $CH(CH_3)$ ₂, F. 222-223°; n - C_5H_{11} , F. 103°; 5-104°; 5; CH_2 . CH_2 . $CH(CH_3)$ ₂, F. 146-147°; n - C_6H_{13} , F. 82°; 5-84°; n - C_7H_{15} , F. 71-73°; et CH_2 . $CH=CH_2$, F. 107°; 5-108°; 5.

Synthèse de nouvelles pyrimidines et d'acides uriques à partir de la cystamine; MILLS E. J. et BOBERT M. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1173-1180). — La β -mercaptoéthylamine CH_2SH . (CH_2NH_2) , s'obtient le plus facilement en faisant passer un courant de H_2S dans une solution alcoolique diluée d'éthylèneimine; en solution concentrée il se forme le *sulfure* $(NH_2$. CH_2 . CH_2)₂S, condensé avec l'acide isocyanique dans l'urée correspondante $(NH_2$. CO . NH . CH_2 . CH_2)₂S, F. 221-222°. La mercaptoéthylamine est facilement oxydée par l'air dans le *disulfure* $(NH_2$. CH_2 . S)₂ ou *cystamine*, huile épaisse, *dichlorhydrate*, F. 212-212°; 5, condensé avec l'acide isocyanique dans la *diurée* $(NH_2$. CO . NH . CH_2 . CH_2 . S)₂, F. 166-167°; cette diurée, condensée avec l'acide malonique, dans l'acide + anhydride acétiques, fournit l'acide *éthyl-disulfido- β , β -di-malonurique* $(CO_2H$. CH_2 . CO . NH . CO . NH . CH_2 . CH_2 . S)₂, F. 141-142° en perdant CO_2 pour donner l'acide β -acétyl-uréido-éthyl-disulfido- β -malonurique :

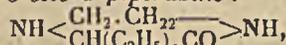


F. 197°; 5-199° puis le *disulfure de β , β -diacétyluréido-éthyle* $(CH_3$. CO . NH . CO . NH . C_2H_4 . S)₂, F. 209-210°. La diurée F. 166-167°, traitée par l'acide malonique dans l'anhydride acétique, à 70°, fournit le *disulfure de β , β -di-(acétyl-3-barbituryl-1-éthyle)* (I), F. 219-223°, lequel,



chauffé avec ClH concentré, donne le *disulfure de β , β -dibarbituryl-éthyle*, F. 216°; 8-218°; 8; ce dernier, traité par NO_2H , donne un *dérivé nitrosé*, F. 218°; 5-219°; 5, réduit par $Cl_2Sn + ClH$ en *disulfure de β , β -di-uramyl-éthyle* (II), F. 170-171°; 5 (déc.), lequel est condensé avec l'acide cyanique dans l'acide urique correspondant $C_{14}H_{14}O_8N_8S_2$, déc. vers 350°.

Synthèse de monocétopipérazines; ASPINALE S. R. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1202-1204). — La condensation de l' α -chloracétate d'éthyle, de l' α -bromo-n-butyrate d'éthyle et de l' α -bromo-isobutyrate d'éthyle avec l'éthylène-diamine anhydre, par C_2H_5ONa , fournit respectivement, la *céto-2-pipérazine* $NH < \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ CH \cdot CO \end{array} > NH$, F. 136°, *picrate*, F. 180°, *chlorhydrate*, F. 208°, *phényl-urée*, F. 171°, *phénylthiourée*, F. 199°, *benzènesulfamide*, F. 188°, l'*éthyl-3-céto-2-pipérazine* :

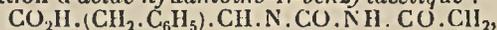


F. 60°, *benzène-sulfamide*, F. 148°; et la *diméthyl-3-céto-2-pipérazine*, F. 134°, *benzènesulfamide*, F. 206°.

Cyclisations d'uréides acyllées résultant

d'une élimination d'alcool, étude des esters de l'acide β -phénylalanine-N-acétique et des composés analogues; HAHN D. A., Mc LEAN M. J. et ENDICOTT M. M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1087-1091). — L'acide β -phénylalanine-N acétique a été estérifié, par CH_3O (et $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$) + ClH en chlorhydrates des esters: monométhylque $\text{ClH.NH}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3).\text{CH}(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$, F. 185-186°, diméthylque $\text{ClH.NH}(\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{CH}_3).\text{CH}(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$, F. 144-145°, monométhylque, F. 170-172° (déc.); acides acétiques des monoesters, $\text{NH}[\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{CH}_3$ et $\text{C}_6\text{H}_5]$ $\text{CH}(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$, F. 208-210° (déc.), et 206-208° (déc.); monoamide:

$\text{NH}(\text{CH}_2.\text{CONH}_2).\text{CH}(\text{CH}_2.\text{C}_6\text{H}_5).\text{CO}_2\text{H}$, F. 196-197° (déc.). Par action du cyanate de K dans l'alcool aqueux sur les chlorhydrates des esters précédents, il y a élimination d'alcool avec cyclisation et formation d'acide hydantoïne-N-benzylacétique:

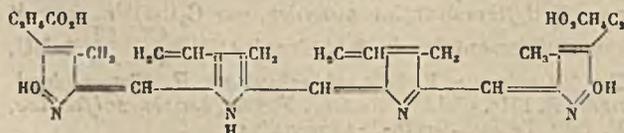


F. 157-158°, ester méthylique, F. 105-106°, 5.

Quelques nouvelles hydantoïnes disubstituées-5,5; MARSH D. et LAZZELL C. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1306). — On a préparé les hydantoïnes disubstituées-5,5 suivantes: méthyl-5-cyclohexyl-5-, F. 204-205°, méthyl-styryl-, F. 217°, bis-p-diméthylaminophényl-, F. 136-137°, méthyl-méthyl-2-propényl-, F. 209-210°, méthyl-p-aminophényl-, F. 100-101°, et méthylméthyl-2-oxy-z-propyl-, F. 180-181°.

Acides vinylbarbituriques substitués, dérivés contenant un groupe alkényle-1 primaire; COPE A. C., HARTUNG W. H., HANCOCK E. M. et CROSSLEY F. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1199-1201). — On a préparé les acides alkényle-1-alcoyl-5-barbituriques suivants: Propényl-1-propyl-5, isopropyl-5- et butyl-5..., F. 150°, 5-151°, 140-141°, 127°, 5-128°, 5; butényl-1- $\text{CH}_2.\text{CH}=\text{CH}$ -éthyl-5-, propyl-5-, isopropyl-5, isopropyl-N-méthyl-, isopropyl-5-thio-2-, butyl-5..., F. 109-110°, 83-84°, 107-108°, liquide, Eb., 5; 138-142°, 109-110°, 111-112°; isobutényl-1 [CH_3] $\text{C}=\text{CH}$ -éthyl-5, F. 161°, 5-162°; pentényl-1-éthyl-5- et isopropyl-5, F. 96°, 5-98°, et 94-95°; isopentényl-1 [CH_3] $\text{CH}=\text{CH}$ -éthyl-5, propyl-5- et isopropyl-5, F. 126°, 5-127°, 101-102°, 121°, 5-122°; méthyl-1'-butényl-1- $(\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3))$ -éthyl-5-thio-2, et propyl-N-méthyl-, F. 150-152°, et 50°, 5-52°, 5. L'action anesthésique de ces composés est la plus prononcée pour les butényl-1-éthyl-5- et isopropyl-5-thio-2-, et pour l'isobutényl-1-éthyl-5.

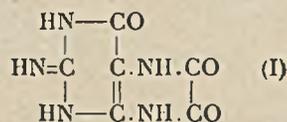
Sur les pigments des ailes de papillons. VIII. Pterobiline le colorant bleu des ailes; WIELAND H. et TARTTER A. (*Ann.*, 1940, **545**, 197-208). — Par traitement à l'eau froide des ailes débarrassées de la cire, et évaporation dans le vide, on extrait un produit donnant dans les solvants organiques une solution bleue. Ce colorant cristallin en pailettes bleu foncé et donne un éther méthylique cristallisé assez semblable à celui de la glaucobiline ($\text{C}_{35}\text{H}_{42}\text{O}_6\text{N}_4$) mais ayant 4 atomes d'H en moins; les auteurs l'appellent pterobiline et lui attribuent la formule:



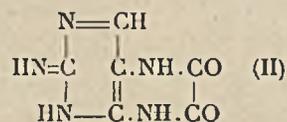
Ont été étudiés: le diagramme de Debye-Scherrer; l'absorption dans l'ultra-violet; et la plupart des propriétés physiques et chimiques.

Sur les pigments des ailes de papillons. IX.

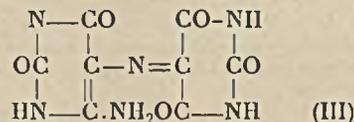
Anhydro-leucoptérine et purpuroflavine; WIELAND H., TARTTER A. et PURRMANN R. (*Ann.*, 1940, **545**, 209-219). — La formule (I) est admise comme celle de



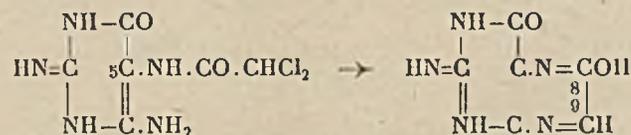
la leucoptérine: en remplaçant un O par Cl on obtient le chlorhydrate de leucoptérine, puis à partir de la triamino-2,4,5-pyrimidine et de l'acide oxalique un corps nommé 6-desoxy-leucoptérine (II). La condensation de



la dioxy-2,6-diamino-4,5-pyrimidine avec l'alloxan donne un produit que Hepper a appelé la purpuroflavine; les auteurs ont étudié cette réaction et les produits colorés qui en résultent: ils ont ainsi isolé un produit intermédiaire l'acide amino-4-purpurique $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_6$ (III).

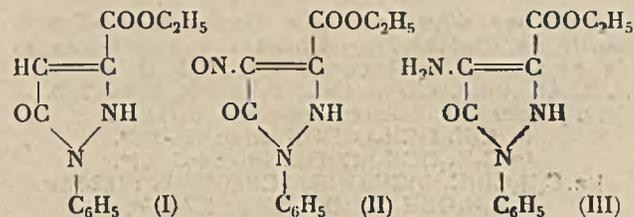


La synthèse de la xanthoptérine. (Sur les pigments des ailes de papillons); PURRMANN R. (*Ann.*, 1940, **546**, 98-102). — La triamino-2,4,5-oxy-6 pyrimidine traitée par l'acide dichloracétique est transformée en dérivé acétylé; ce dernier est cyclisé par l'action du carbonate et de l'acétate d'argent et donne la xanthoptérine:

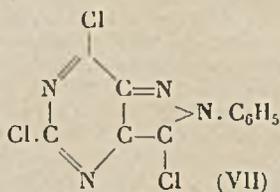
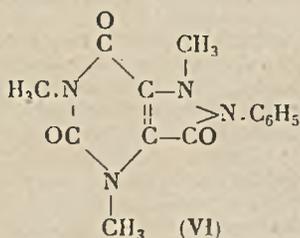
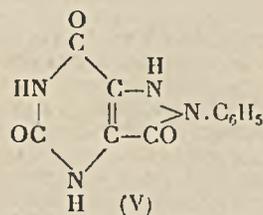
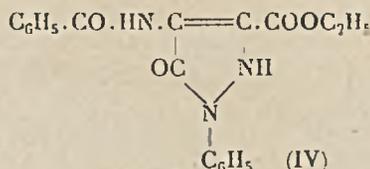


Le produit synthétique est identique au produit nature et peut comme lui être transformé en leucoptérine.

Sur l'acide phényl-8-hétérorique; SIEWERT G. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 327-333). — La phényl-1-carbéthoxy-3-nitroso-4-pyrazolone-5 (II), aiguilles jaunes, F. 175-176° (déc.), obtenue par action de NO_2Na sur la phényl-1-carbéthoxy-3-pyrazolone (I), a été réduite par Sn + ClH ; le chlorhydrate de l'aminopyrazolone (III), traité par $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$ en présence de pyridine, a donné le phényl-1-carbéthoxy-3-benzamino-4-pyrazolone-5 (IV), cristaux jaunâtres, F. 194-195°. Le même chlorhydrate



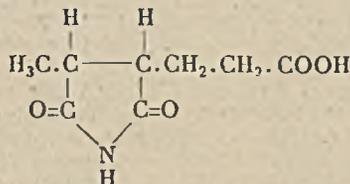
de (III), condensé avec CNOK en solution aqueuse, conduit à l'acide phényl-8-hétérorique (V) qui a été transformé, par action de $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ en solution alcaline



line, en *acide triméthyl-1.3.7-hétéropurique* (VI), tablettes blanches brillantes, F. 181-182° et, par action de POCl_3 , en *trichloro-2.6.9-phényl-8-hétéropurine* (VII), aiguilles brillantes, F. 221-222°.

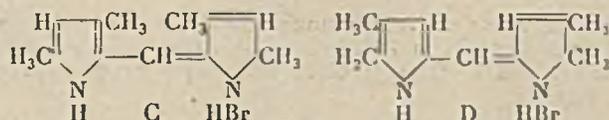
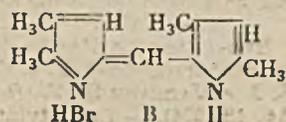
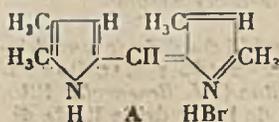
Transformation de la déhydro-bactériophéophorbide a, en chlorophylle a; FISCHER H., MITTENZWEI H. et HEVER D. B. (*Ann.*, 1940, 545, 154-178). — Après avoir étudié et identifiés la phéophorbide a et la chlorophylle a les auteurs exposent la série de réactions se résumant dans le schéma suivant: phéophorbide a \rightleftharpoons chlorine e_6 \rightleftharpoons 2 α -oxychlorine e_6 \rightleftharpoons 2 acétylchlorine e_6 \rightleftharpoons déhydro-bactériophéophorbide a. Les auteurs ont utilisé pour les réductions la méthode à l'isopropylate d'aluminium.

Hémotricarbonimide active optiquement à partir de la chlorophylle; FISCHER H. et WENDEROTH H. (*Ann.*, 1940, 545, 140-147). — La formule attribuée au corps est:



Les auteurs oxydent la phéophorbide et isolent du milieu de réaction une fraction active optiquement, dont ils ont isolé, cristallisé le sel d'argent $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{NAg}_2$.

Remarques sur la communication de Kriebler R. et Corwin H. (une étude sur la constitution de l'hémimine); FISCHER H. et ENDERMANN F. (*Ann.*, 1940, 544, 148-153). — Les pyrrométhènes A et B ont le même point de décomposition: 217-218°, la position de la double liaison n'apporte pas de modification; les auteurs ont



préparé également les pyrrométhènes C et D, point de décomposition: C. 236-237°; D. 207-208°.

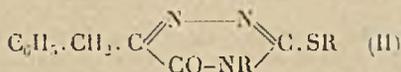
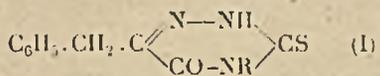
Nouvelle synthèse partielle de la méthylphéophorbide à partir de triester de chlorine e_6 ; FISCHER H. et OESTREICHER A. (*Ann.*, 1940, 546, 49-57). — L'éther triméthylrique de la chlorine e_6 dissous dans la pyridine et chauffé au bain-marie est additionné d'une solution de potasse dans l'alcool méthylique bouillant; la nuance passe d'olive à brun; si on continue le chauffage la nuance devient verte. Les auteurs ont montré que l'éther par une condensation interne donne la phéophorbide puis aussitôt la chlorine e_6 . Si on arrête la réaction par refroidissement brusque après deux secondes de chauffage, et qu'on isole le produit intermédiaire formé on vérifie son identité avec la phéophorbide naturelle.

Dispersion de rotation et inactivité apparente de quelques dérivés de la chlorophylle; PRUCKNER F., OESTREICHER A. et FISCHER H. (*Ann.*, 1940, 546, 41-49). — Etude des déviations obtenues avec un grand nombre de dérivés de la classe de la chlorophylle, phéophorbide, chlorine, purpurine; des essais comparatifs ont été faits soit en lumière blanche soit avec un filtre rouge (690.720 $m\mu$) et les auteurs concluent que dans les dérivés naturels de la chlorophylle ayant un centre asymétrique dans le noyau 4, il n'existe pas de corps inactif optiquement.

Quelques nouvelles réaction de la pyrroporphyrine; FISCHER H. et DIEHL E. A. (*Ann.*, 1941, 547, 86-102). — La réaction du méthylate de pyrrohémine, avec la chloracétamide en présence de tétrabromure d'étain conduit à la *bromo-6-pyrroporphyrine* $\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{O}_5\text{N}_3\text{Br}$, F. 251°; on a préparé les complexes de zinc, F. 242° et de cuivre, F. 214°, de l'ester méthylique de ce corps, puis par l'action de l'hydrate d'hydrazine la *bromo-6-pyrroporphyrine-hydraside*, F. 336°. A partir de l'oxynitriol 6-pyrroporphyrine on prépare le méthylate de *glycolamide-6-pyrroporphyrine* $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N}_3$ dont l'oxydation par MnO_2/K donne la *glyoxylamide-6-pyrroporphyrine*, F. 265° et la réduction en milieu formique avec le noir de palladium comme réducteur conduit à l'*acétamide* $\text{C}_{31}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{N}_3$, F. 302°; ce dernier corps chauffé en milieu oléum conduit à la *méthyl-5-pyrro-rhodine*, F. 278°.

Sur une nouvelle série de dérivés mono- et dialcoylés des α -sulfoxytriazines; CATELAIN E. (*C. R.*, 1940, 210, 763-765). — 1° En combinant l'acide phénylpyruvique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})$ avec des alcoyl-4-thiosemicarbazides, on en a préparé les alcoyl 6-thiosemicarbazones $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{CO}_2\text{H})=\text{N}(\text{NH})\text{CS}(\text{NH})\text{R}$: méthyl-4, F. 204°; éthyl-4, F. 148°; benzyl-4, F. 116°; précipitables de leur solution alcaline par l'acide acétique. Leur hydrogénation par l'amalgame de Na à 30/0 donne les acides α (alcoyl-4-thiosemicarbazido)- β -phénylpropionique $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{NH}(\text{NH})\text{CS}(\text{NH})\text{R}$: méthyl-4, F. 16°; éthyl-4, F. 152°; benzyl-4, F. 166-167°. La déshydratation des alcoyl-thiosemicarbazones par HONa ou CO_2Na provoque leur cyclisation et donne les alcoyl-4-benzyl α -sulfoxytriazines (I): méthyl-4, F. 175°; éthyl-4, F. 176°, précipitables de leur solution alcaline par CO_2 . L'hydrogénation de ces dérivés ouvre leur chaîne mais en donnant non les acides α (alcoyl-4-thiosemicarbazido)- β propioniques, mais des isomères: méthyl-4, F. 140-143°; éthyl-4, F. 127-128°. 2° L'alcoyla-

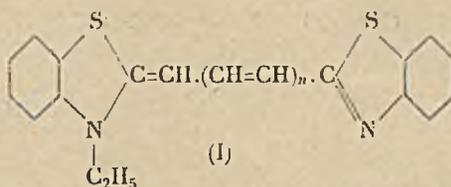
tion directe des dérivés monoalcoylés (I) a permis de passer aux dialcoyl-3,4-benzyl-as-sulfoxytriazines (II) : diméthyl-3,4, F. 112°; diéthyl-3,4, liquide; composés neutres :



Pour la connaissance du benzisoxazole. IV. : BORSCHÉ W. et WAGNER-ROEMMICH M. (*Ann.*, 1941, **546**, 273-276). — Par action de la fluor-2, benzamide sur le chlorure de thionyle on prépare le *fluoro 2-benzonitrile*, Eb₇ : 90° à partir de ce nitrile on prépare par le réactif de Grignard la *fluoro-2-acétophénone*, Eb₁₆ : 80-85°, puis la *fluoro-2-acétophénoxime*, F. 72-74°; l'oxime traitée en milieu alcool méthylique par la soude donne le *méthyl-3-benzisoxazole*, Eb₁₆ : 108-110°. On a préparé la méthyl-2-acétophénone par l'action du tonitrile sur le réactif de Grignard; et le méthoxy-2-acétophénone avec le méthoxy-2-benzonitrile.

Pour la connaissance du benzisoxazole. V. L'acétylation des bromo-4.2.3-toluol d'après Friedel et Crafts; BORSCHÉ W. et HEHRETT A. (*Ann.*, 1941, **546, 277-292).** — Etude des procédés d'acétylation de divers bromo-toluols. Les auteurs ont préparé le cyano-2-bromo-4-toluol par nitration de l'*o*-tolonitrile, réduction, diazotation et traitement au bromure de cuivre, F. 50°, ce produit permet par la réaction de Grignard d'obtenir synthétiquement l'*acétyl-2-bromo-4-toluol*, Eb₁₇ : 128-132°; de même l'*acétyl-3-bromo-4-toluol* est préparé à partir cyan-3-bromo-4-toluol, le cyan-3-bromo-2-toluol permet la synthèse de l'*acétyl-5-bromo-2-toluol*, F. 31-32°; le cyan-6-bromo-3-toluol donne l'*acétyl-6-bromo-3-toluol*, Eb₁₇ : 132-136°; de même on obtient l'*acétyl-4-bromo-3-toluol*.

L'halochromie des bases anhydroniums du groupe des couleurs cyanines; BROOKER L. G. S., SPRAGUE R. H., SMYTH C. P. et LEWIS G. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62, 1116-1125).** — Dans la plupart des cas, mais non invariablement, la couleur des bases dérivées des couleurs cyanines par élimination des éléments de l'halogénure d'alcoyle est plus claire que celle des couleurs cyanines elle-mêmes. Ces faits sont expliqués par la résonance, en accord avec les déterminations des moments dipôles. On a préparé, par action de la diéthyl-aniline sur les iodures : de diéthyl-3,3'-cyanine, l'[(éthyl-3-benzothiazolylidène-2)-méthylène]-benzothiazole (I avec $n=0$), F. 163-164°, de diéthyl-3,3'-thiocarbocyanine, l'[(éthyl-3-benzothiazolylidène-2-propényl)-benzothiazole (I avec $n=1$), F. 138-140°(déc.), de diéthyl-3,3'-thiodicarbocyanine, l'[(éthyl-3-



benzothiazolylidène-2-pentadiényl]-benzothiazole ($n=2$), F. 161-162°(déc.). L'iodoéthylate du méthyl-2-benzothiazole est condensé avec la méthyl-2-indolaldéhyde-3 en [(éthyl-3-benzothiazolylidène-2)-éthylidène]-méthyl 2-indolénine, F. 286-288°(déc.). *iodhydrate*, F. 283-284°(déc.); le diméthyl-1,2-indolaldéhyde-3, avec l'étho-*p*-toluène-sulfonate de méthyl-2-benzothiazol en *cyanine* correspondante C₂₁H₂₁N₂S, F. 269-271°(déc.), avec le méthyl-2-benzothiazol en β -benzothiazolylovinyl-3-diméthyl-1,2-indol, F. 150-151°, avec le diméthyl-1,2-indol dans la *cyanine* C₂₁H₂₁N₂, F. 221-222°(déc.), avec la lépidine en *diméthyl-1,2- β -quinonyl-vinyl-3-indole*, F. 192-193°(déc.), et avec l'iodométhylate de lépidine dans la *cyanine* C₂₂H₂₁N₂, F. 297-298°(déc.); la méthyl-2-indolaldéhyde-3 et l'iodométhylate de lépidine donnent la *cyanine* C₂₁H₁₉N₂, F. 319-320°(déc.), *base* C₂₁H₁₈N₂, F. 249-251°(déc.).

Semiquinones d'oxazines, de thiazines et de sélénazines; GRANICK S., MICHAELIS L. et SCHUBERT M. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62, 1802-1810).** — La phénoxazine, l'oxy-3-thiazine, l'amino-3-phénothiazine, l'amino-3-phénosélénazine, l'amino-3-oxy-9-thiazine, la diamino-3,9-phénoxazine, la dioxy-3,9-phénothiazine, et le bromure de bis-phénylamino-3,9-thiazine, C₂₄H₁₈N₄SBr, F. 298°, forment facilement des radicaux semiquinoniques libres en milieu suffisamment acide. Pour certains de ces colorants, la constante de formation semiquinonique est la plus grande rencontrée jusqu'à présent; elle atteint 10⁶ pour l'oxy-3-thiazine dans SO₄H₂.15N. Les semiquinones de ce groupe présentent deux types de spectres d'absorption, l'un formé d'une bande simple plutôt étroite, l'autre consistant en un système compliqué de bandes. On trouve chez ces radicaux une grande stabilité, non seulement avec résonance équivalente, mais aussi avec résonance non équivalente; la structure diffère de celle du colorant de Wurster.

Sur le p-aminobenzènesulfamido-2-éthyl-4-thiazole; BERGEIM F. H., COY N. H. et LETT W. A. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62, 1873-1874).** — L'*amino-2-éthyl-4-thiazole*, F. 35°, Eb₇ : 118-120°. *dérivé acétylé*, F. 117°, a été transformé, en (*p*-acétamidobenzènesulfamido)-2-éthyl-4-thiazol, F. 230°, 5-231° hydrolysé en *p*-amino..., F. 151-151°, 5, et en (*p*-nitrobenzènesulfamido)-2-éthyl-4-thiazole, F. 193-195°. Le *p*-aminobenzènesulfonamido-2-éthyl-4-thiazole est beaucoup plus toxique que le *dérivé méthylé-4*, F. 237-238°, correspondant.

GLUCIDES

Action de l'acide chlorhydrique sur le glucose, Synthèse d'un polyglucosan; SCHUBACH H. H. et LUERS E. (*Ann.*, 1941, **547, 73-85).** — On fait réagir sur du glucose pur de l'HCl pur et anhydre, l'analyse des produits résultant de la réaction donne la composition suivante : 60 0/0 d'un polyglucosan; 30 0/0 d'un polysaccharide et 10 0/0 de glucose non modifié. Le polyglucosan trouvé donne un *dérivé méthylé* $[\alpha]_D^{20} = +125.8$ (chloroforme); dont l'hydrolyse conduit à des di-, tri- et tétra-méthylglucoses; le *dérivé méthylé* du trisaccharide donne par hydrolyse du tétra- et du tri-méthylglucose.

La formation du d-érythrose; IWADARE K.

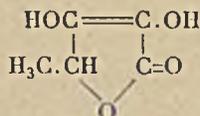
(*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 131-134). — Le d-érythrose se forme dans l'hydrolyse par SO₄H₂ dilué de la diazo-cétone obtenue en condensant le diazométhane avec le chlorure de l'acide acétone-d-glycérique. C'est un sirop incolore ayant $[\alpha]_D^{25} = -11.0 \pm 3.0$ en solution diluée. Au cours de cette préparation, on a isolé le sel de K de l'acide acétone-d-glycérique $[\alpha]_D^{25} = +23.7$, le chlorure $[\alpha]_D^{25} = +14.9$ et l'amide F. 72-73°, $[\alpha]_D^{25} = +39.4$ de l'acide acétone-d-glycérique.

(Anglais.)

Structure de l'anhydride III de difructose (difructofuranose-1.2'.2.3'-anhydride); MAC DONALD E. J. et JACKSON R. F. (*Bur. Stand. J. Research.*, 1940, **24, 181-204).** — La tritylation de l'anhydride III de di-

fructose, l'un des trois anhydrides isomères de difructose dérivés de l'inuline par hydrolyse acide, produit un dérivé tritrylité cristallisé qui acquiert, par méthylation, trois groupes méthoxyles. La détritrylation et l'hydrolyse de cet anhydride III de tritryltriméthylidiffructose conduit à la formation d'un diméthyl- et d'un monométhyl-fructose, que l'on sépare par distillation fractionnée de leurs fructosides. Le *diméthylfructose*, $[\alpha]_D^{20} = -60,66$, *osazone* F. = 126° C. Son oxydation en acide dibasique *diméthyl-3.4-lactol*, dont le sel de Ca est cristallisé, montre sa structure. La fraction diméthylée est le diméthyl-3.4-fructose. Le monométhylfructose forme une monométhylglucosazone, F. = 156° C, identique à celle du méthyl-4-glucose. Le dérivé monométhylé est ainsi le méthyl-4-fructose. L'anhydride III de difructose est donc constitué de deux restes fructose avec des ponts d'O reliant respectivement les C 1 et 2 du premier reste avec les 2 et 3 du second. Sa grande stabilité est due à la présence d'un noyau dioxane qui sert à relier les deux groupements fructose. Un certain nombre de nouveaux dérivés des anhydrides I et III de difructose ont été préparés et un système de nomenclature suggéré.

Une nouvelle synthèse de réductone; MICHEL F. et HAARHOFF II (*Ann.*, 1940, **545**, 28-32). — On condense en solution benzénique une molécule d'ester benzylque de l'acide benzoyl-glycolique avec une molécule d'ester éthylique d'acide benzoyl-*d.l.* lactique, puis saponifie pour obtenir la *d.l.-dioxo-3.4-méthyl-5-tétrone*, F. 174° .



La mutarotation et la dispersion rotatoire des dérivés de l'acide aldéhydo-d-galacturonique; DIMLER R. J. et LINK K. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1216-1219). — Les mutarotations des α - et β -éthyl-hémiacétals du tétracétyl-*d-galacturonate de méthyle*, F. $135-136^\circ$, indique que la transformation de l'un dans l'autre a lieu par l'intermédiaire de la forme aldéhydique. *Ethylmercaptopal du d-galacturonate d'éthyle*, F. $128-129^\circ$, dérivé tétracétylé, F. $80-81^\circ$; *aldéhydo-tétracétyl-d-galacturonate d'éthyle*, F. $95-97^\circ$; β -hémiacétal éthylique du tétracétyl-*d-galacturonate d'éthyle*, F. $105-106^\circ$. Les dispersions rotatoires des aldéhydo tétracétyl-*d-galacturonates de méthyle et d'éthyle* sont complexes, mais normales; on a calculé, pour ces dispersions, deux termes de l'équation de Drude.

Octacétate d'aldéhydo-maltose; WOLFROM M. L. et KONIGSBERG M. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1153-1154). — On a obtenu, à l'état cristallisé, l'octoacétate d'aldéhydo-maltose, F. $116-117^\circ$, *oxime*, F. $93-94^\circ$; cet octoacétate, nison alcoolate $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_{11}(\text{CO.CH}_3)_8 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, F. $66-67^\circ$, n'ont de mutarotation décelable.

Phénylméthanés cristallisés des glucosides des sucres; WOLFROM M. L. et PLETCHER D. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1151-1153). — On a préparé les tétracarbanilates de: β -méthyl-*d-galactoside*, F. 225° (déc.), α -méthyl-*d-galactoside*, F. 227° (déc.), et α -méthyl-*d-mannoside*, F. $189-190^\circ$ (d.c.); et le tricarbanilate de β -méthyl-*d-xyloside*, F. 234° (déc.).

Esters de l'acide alginique; LUCAS H. J. et STEWART W. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1070-1074). — La méthylation de l'acide alginique par le sulfate de méthyle et la soude aqueuse, à 60° , donne un produit contenant moins de 1 CH_3 par unité mannuronique, par ce qu'il y a en même temps dégradation, la méthyla-

tion par le diazométhane se produit normalement, sans dégradation; il peut ensuite y avoir aussi méthylation de l'hydroxyle. Le mélange sulfonitrique transforme l'acide alginique en un produit nitré dans lequel le rapport de groupes nitrés à l'unité mannuronique varie de 0.49 à 1,2 selon la proportion d'acide nitrique et le temps de contact; s'il ne se forme pas de produits plus nitrés cela tient probablement à la lactonisation des unités mannuroniques; la lactonisation des groupes carboxyles de l'acide alginique nitré se produit durant la dessiccation. L'acide alginique nitré peut être partiellement méthylé mais il n'y a pas de remplacement des groupes nitrés par des méthoxyles.

L'acide agarique et la théorie de Donnan sur les membranes; HARTMAN R. J., KANNING E. W. et WEBER J. E. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1302-1303). — On a mesuré la force électromotrice de la cellule: membrane de parlodion-solution d'acide agarique à 1,25 0/0 + chaux ou CaH_2 en quantités variables — solution saturée de KCl — électrode calomel, à 25° . La courbe pH final-potential de la membrane présente 2 maximum pour $\text{pH} = 3$ et 4; le second maximum est attribué à la décomposition hydrolytique de l'agar; le potentiel de la membrane est fonction de la concentration des particules osmotiquement actives.

Oxydation de l'acide alginique par l'acide periodique; LUCAS H. J. et STEWART W. T. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1792-1796). — L'oxydation de l'acide alginique par l'acide periodique fournit une substance qui est probablement le dialdéhyde acide correspondant: l'hydrolyse de ce dernier par un acide dilué donne 42 0/0 de glyoxal, et son oxydation par l'eau de Br donne 25 0/0 d'acide mésotartrique. L'oxydation de l'alginate de méthyle par l'acide periodique donne 30 0/0 de glyoxal. Ces résultats montrent que la scission des unités acide mannuronique de l'acide alginique se produit entre le 2^e et le 3^e atome de C, et par suite les oxhydriles se trouvent sur C_2 et C_3 , les liaisons pontales annulaires étant attachées à C_4 et C_5 . La présence, en petite quantité, d'unités de structure différente n'est pas exclue. Aucune conclusion ne peut être donnée sur la structure furanoside ou pyranoside, ou sur la configuration α ou β de C_1 .

Dérivés d'acides complètement acétylés dans le groupe des sucres; ROBBINS G. B. et UPSON F. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1074-1076). — Les amides et les phénylhydrazides de plusieurs acides aldoniques complètement acétylés ont été préparés par acétylation du dérivé aldonique; les amides, traitées par l'anhydride nitreux, donnent les acides acétylaldoniques. Les acides tétracétyl-*d-arabonique* et hexacétyl-*d-x-galaheptonique* ont aussi été obtenus par acétylation directe. *Acide d-arabonique*, F. $114-116^\circ$, *amide*, F. $133-139^\circ$; *acide tétracétyl-d-arabonique*, F. $135-136^\circ$, *amide*, F. 123° , *phénylhydrazide*, F. $140-141^\circ$, *ester méthylique*, F. 136° , *lactone triacétyl-d-arabonique*, F. $68-69^\circ$, *Acide pentacétyl-d-talonique*, F. $142-144^\circ$, *amide*, F. $104-106^\circ$, *phénylhydrazide*, F. $162-163^\circ$, *ester méthylique*, F. $78-79^\circ$, *Acide hexacétyl-d-x-galaheptonique*, F. $176-177^\circ$, *amide*, F. $185-187^\circ$, *phénylhydrazide*, F. 154° , *ester méthylique*, F. $96-97^\circ$, *lactone pentacétyl-d-x-galaheptonique*, F. $123-124^\circ$, *Acide pentacétyl-d-mannonique, monohydrate*, F. $75-76^\circ$, *phénylhydrazide*, F. 173° , *Acide pentacétyl-d-talonique*, F. $142-144^\circ$, *phénylhydrazide*, F. $162-163^\circ$; *pentacétyl-d-talonate de méthyle*, F. $78-79^\circ$, *Acide pentacétyl-d-gulonique, sirupeux, phénylhydrazide, sirupeuse; ester méthylique, sirupeux. Acide hexacétyl-d-x-glucoheptonique, semihydrate*, F. 94° , *phénylhydrazide*, F. 154° , *ester méthylique*, F. 93° .

Action du pentachlorure de phosphore sur le

pentacétate d'aldéhydogalactose; WOLFRAM M. I. et WEISBLAT D. I. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 4449-4451). — La réaction de PCl_5 sur le pentacétate d'aldéhydo-d-galactose, dans C_6H_6 , fournit le **pentacétate de dichloro-1.1-aldéhydo-d-galactose**, F. 148-150°. Dans l'éther, la réaction donne le **chlorophosphate de di(chloro-1-aldéhydo-d-pentacétyl-galactose)** :

$\text{POCl}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CHCl} \cdot (\text{CH}_2\text{OCOCH}_2)_4 \cdot \text{CH}_2\text{OCOCH}_2$, F. 133-135°, lequel est transformé par l'alcool absolu dans l'**éthyl-phosphate** correspondant $\text{C}_2\text{H}_5\text{OP}(\dots)_2$, F. 156-158°, et par CH_3O dans le **méthylphosphate**, F. 187-188° (déc), l'éthylphosphate est transformé par l'anhydride acétique + Cl_2Zn en **éthylphosphate de l'aldéhydo-heptacétyl-d-galactose**, F. 100-102°.

Le procédé de diffusion et l'extraction en batterie; SORGATO I. (*Chimica e industria*, 1940, **22**, 165-170). — Suite d'une étude (Id., *ibid.*, 1940, **22**, 119) sur les procédés d'extraction conduits dans un système à batterie d'éléments avec circulation continue du liquide, la phase à appauvrir étant solide ou semi-solide. L'examen porte principalement sur ce qui advient à la surface de séparation des deux phases en contact. Il a été nécessaire de déterminer expérimentalement les isothermes d'extraction pour pouvoir appliquer la théorie de la diffusion à travers les couches limitées de surface. On introduit une nouvelle fonction: la « ligne de distribution des concentrations », adaptée à l'étude des systèmes à contact continu entre les phases. Cette nouvelle fonction permet de déduire une méthode de détermination graphique du nombre de stades d'appauvrissement. La vérification expérimentale des relations trouvées est obtenue avec deux types de batteries semi-industrielles d'extraction, l'une pour betterave sucrière, l'autre, sous pression et en milieu acide, pour les tanins et les pentosanes.

Synthèse de certains trisaccharides, leur comportement en solution alcaline; NICHOLS S. H. EVANS J. W. L. et MC DOWELL H. D. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1754-1758). — La quantité d'acide lactique produite par action de HOK 2 à 6 N sur les solutions 0,125 mol. des **hendécacétates de cellobiosido-6- β -d-glucose**, F. 246°-5, et de **malto-6- β -d-glucose**, F. 242°-2-242°-7, tend vers la quantité limite d'acide lactique fournie par une solution 0,25 mol. de glucose, dans les mêmes conditions. De même la quantité d'acide lactique fournie par les solutions 0,125 mol. des **hendécacétates de cellobiosido-6-3-d-mannose**, F. 120-126°, et de **malto-6- β -d-mannose**, F. 110-115°, tend vers celle obtenue avec une solution 0,125 mol. de mannose. Les résultats montrent que dans la chaîne du trisaccharide, le 1^{er} et le 3^e hexose sont seuls dégradés en acide lactique.

Sur les caractères morphologiques de la gélatinisation des membranes celluloseuses nitrées; MANGENOT G. et RAISON M. (*C. R.*, 1940, **210**, 674-676). — Des poils ou fibres celluloseuses di- ou trinitrés du Coton ou de la Ramie ont été attaqués par divers gélatinisants (nitroglycérine, nitrate de méthyle, nitrate de diéthylène glycol, cyclonéтанone) et l'attaque suivie au microscope. Le dernier agent fournit des images particulièrement intéressantes mettant en évidence, dans les poils du Coton, un système fibrillaire superficiel, annelé ou spiralé, témoignant de la structure tubuleuse de la membrane primaire cellulose-pectique. Rien de pareil ne s'observe dans les fibres de Ramie, ce qui serait en rapport avec l'absence, autour des fibres dégommees, d'une paroi primaire.

La méthylation de la cellulose; FREUDENBERG K., PLANKENHORN E. et BOPPELT H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1938, **71**, 2435-2438). — En traitant de la fibre de ramie

dans NH_3 liquide par Na et CH_3I à -70° , on a pu pousser la méthylation jusqu'à obtenir un produit méthoxylé à 45 0/0. La méthylcellulose obtenue est peu visqueuse et le traitement à l'ammoniac d'une méthylcellulose préparée par $\text{SO}_3(\text{CH}_3)_2$ dans l'alcali à froid fait tomber la viscosité en l'espace de quelques heures, ce qui peut être dû à une séparation plus efficace des associations ou des liaisons mécaniques. L'étude des groupements terminaux a conduit à l'observation suivante: le chauffage du triméthyl-2.3.6-glucose dans $\text{CH}_3\text{O} + \text{CHI}$ donne des mélanges de méthylglucosides dont le pouvoir rotatoire tombe par dissolution dans SO_3H_2 qui reforme le sucre primitif: mais ce pouvoir rotatoire reste toujours supérieur à celui du triméthyl-2.3.6-glucose, et d'autant plus que la durée de glucosidation a été plus grande. L'ouverture des polysaccharides par $\text{CH}_3\text{O} + \text{CHI}$ doit donc être conduite avec précaution. (Allemand.)

Rétention des ions aluminium et hydrogène dans les papiers; LAUNER H. F. (*Bur. Stand. J. Research.*, 1940, **23**, 66-674). — La diminution du p_{H} , observée par chauffage et refroidissement successifs des mélanges papier-eau, est due à l'accroissement d'hydrolyse des sels d'Al dans les papiers. L'ion Al^{+++} dans les mélanges fibre-alun-eau est retenu sélectivement par les fibres, et la proportion de sels d'Al dans les papiers est ainsi beaucoup plus élevée que la quantité calculée d'après les concentrations des bains dans la fabrication du papier. Les fibres ajoutées à une solution d'alun en élèvent le p_{H} d'une quantité caractéristique du type de fibre et variable avec la concentration de l'alun en $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$. De même, la variation de p_{H} par chauffage dans de tels mélanges est fonction du type de fibre et de la concentration de l'alun. Les ions H^+ sont fortement adsorbés par les fibres, mais la quantité retenue ne varie pas par chauffage et refroidissement successifs. On étudie également l'effet de la résine sur les variations de p_{H} dans les papiers.

Sur la constitution de la lichenine; HESS K. et LAURIDSEN (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 115-126). — La lichenine a été extraite de mousses d'Islande (*Cetraria islandica*) purifiée et séchée par lavages à l'alcool et l'éther. Pour étudier la constitution du produit l'auteur a méthyli la lichenine plus ou moins complètement et déterminé le nombre de groupes $\text{O} \cdot \text{CH}_3$ dans la molécule. On a également étudié la viscosité de la méthyl-lichenine par rapport à celles des dérivés méthylés de la cellulose et de l'amidon. Par ces propriétés la lichenine se place entre la cellulose et l'amidon, et peut être considérée comme une matière de réserve que les auteurs appellent « cellulose de réserve ».

Alpha et bêta-méthyl lyxosides, mannosides, galosides et heptosides de même configuration; ISBELL H. S. et FRUSH H. L. (*Bur. Stand. J. Research.*, 1940, **24**, 125-151). — La comparaison des α et β -méthylglucosides, mannosides, galactosides et glucosides montre que la configuration de tous les C asymétriques du noyau pyranose agit sur la vitesse d'hydrolyse, et qu'il n'y a pas de relations fixes entre la configuration du C glucosidique et les vitesses relatives d'hydrolyse des modifications α et β . La configuration du C 3 a une influence marquée sur les vitesses relatives d'hydrolyse de ces deux modifications. Les aldopyranosides de configurations *trans* pour les C 1 et 3 sont hydrolysés plus lentement que les modifications correspondantes de configurations *cis*. La ressemblance entre les méthylglucosides et α -gluco-heptosides d'une part, et les méthyl-lyxosides, -mannosides et α -galactoheptosides d'autre part sert de base pour classer le lyxose dans la série du mannose. La préparation et les propriétés de dix nouveaux composés sont données: β -méthyl-d-

lyxopyranoside et β -méthyl-triacétyl-*d*-lyxopyranoside, alcoolate isopropylique de β -méthyl-*d*-mannopyranoside, β -méthyl-*d*- α -galaheptopyranoside et β -méthyl-penta-acétyl-*d*- α -galaheptopyranoside. α -méthyl-*d*- α -glucoheptopyranoside-Cl₂Ca OH₂ et (β -méthyl-*d*- α -glucoheptopyranoside)₂-Cl₂Ca 2 OH, α -méthyl-*d*- α -glucoheptopyranoside et α -méthyl-penta-acétyl-*d*- α -glucoheptopyranoside, α -méthyl-*d*- β -galaheptopyranoside.

La préparation des glucosides du cholestanol avec les quatre configurations possibles de la liaison glucoside; LINSTEAD R. P. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1766-1770). — Le cholestanol est con-

densé avec le tétracétylbromoglucose en tétracétyl- α -glucoside du cholestanol, F. 183°-5-184°, hydrolysé en α -glucoside du cholestanol, F. 253° (déc.), $\alpha_D^{26.7} = +94^\circ$ dans la pyridine ($c = 1,267$). On a aussi préparé le tétracétyl- β -glucoside du cholestanol, F. 175°, et le β -glucoside du cholestanol, F. 270°, $\alpha_D^{25.4} = -17^\circ$ dans la pyridine ($c = 1,08$), l' α -glucoside de l'épicholestanol, F. 219°, $\alpha_D^{26.5} = +106^\circ$ ($c = 0,27$), dérivé tétracétylé, F. 110-117°, dérivé triacétylé, F. 124-126°; et le β -glucoside de l'épicholestanol, F. 216-217°, $\alpha_D^{27.2} = -3^\circ$ ($c = 1,16$) dérivé tétracétylé, F. 173°. Il ne paraît pas y avoir de relation entre la configuration d'un alcool cyclique et sa capacité de formation d'un glucoside.

DIVERS

La résine de calotropis cristallisée. III. Communication sur les poisons des flèches en Afrique; HESSE G., EILBRACHT G. et REICHENFEDER F. (*Ann.*, 1941, **546**, 224-252). — Ce produit est employé par les indigènes comme colle ou empois pour fixer le poison à la pointe des flèches. Les auteurs ont pu le cristalliser dans l'alcool, c'est un mélange d'esters de la série terpénique. Par dissolution et cristallisation dans l'alcool on a isolé un produit cristallin brut et dans les eaux-mères, de l'acide isovalérianique sous forme d'ester. L'étude de la saponification du produit cristallin et la purification par chromatographie sur l'alumine permet d'isoler un produit C₃₀H₅₀O, F. 224°-5. On a en outre préparé à côté de l' α -lactucérol, l'isolactucérol, C₃₀H₅₀O, F. 201°.

Réactions du soufre avec les vapeurs des composés organiques à différentes températures; PALMER G. D., LLOYD S. I., Mc LURE W. P., LE MAISTRE N., WARING W. L. et BACHMAN L. W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1005-1006). — La réaction de C₆H₆, C₆H₅Cl, C₆H₅CH₃, C₆H₅OH, et C₆H₅NH₂, sur S à T < 300°, donne H₂S et des dérivés organiques de S. Les produits préparés à 240-260° sont des produits résineux qui sont des colorants au S; ceux obtenus à 260-300° ne sont pas résineux et ne sont pas des colorants. Une haute teneur en S est nécessaire dans les colorants pour obtenir des couleurs intenses.

La cire de Tinospora crista Miers (Menispermacées); BEAUQUESNE L. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1941, **48**, 23-28). — Elle est surtout constituée par des mélanges bien définis d'alcools et d'acides gras saturés en C₂₆, C₂₈ et C₃₀ en partie à l'état d'esters. Elle renferme, en outre, un peu d'hydrocarbure et un phytostérol.

Sur les constantes analytiques de l'essence concrète de fleurs de violette Victoria; SABETAY S. et TRABAUD L. (*Ann. Chim. anal.*, 1941 [3], **23**, 70). — Huile épaisse légèrement jaunâtre $n_D^{20} = 1,4911$; IA = 120; IE = 45,1. L'essence concrète de fleurs de violettes Victoria (*Viola odorata* L.) ne contient pas d'eugénol, contrairement à l'essence concrète de fleurs de violettes de Parme.

L'identité de l'obaculactone, de l'évodine et de la dictamnolactone avec la limonine; SCHECHTER M. S. et HALLER H. L. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1307-1309). — L'obaculactone de Fujita et Wada (*J. Pharm. Soc. Japan*, 1931, **51**, 506), l'évodine de Fujita, Kaku et Kutani (*Ibid.*, 1935, **55**, 67), et la dictamnolactone de Thoms (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1923, **33**, 68), ont été identifiées avec la limonine C₂₆H₃₀O₈, F. 297-298°.

Recherches sur les sels quaternaires du groupe de la vomicine (sur les alcaloïdes de la strychnine. XXII); WIELAND H. et MULLER O. (*Ann.*, 1940,

545, 59-71). — En faisant réagir en solution benzénique et rigoureusement anhydre la vomicine sur le diméthylsulfate les auteurs obtiennent un sel quaternaire de vomicine (F. 272°) au lieu du produit déjà connu qui est le méthyl sulfate de la vomicine. Par réduction par l'amalgamé de sodium on arrive à une base tertiaire C₂₃H₂₉O₄N₂ contenant un groupe méthoxy et un groupe méthyl-imide. Les auteurs indiquent la préparation et les propriétés de dérivés méthylés de la vomicine.

Contribution à la connaissance de la vomicine (sur les alcaloïdes de la strychnine); WIELAND H. et SCHMAUSS O. (*Ann.*, 1940, **545**, 72-85). — Les auteurs étudient les propriétés de la désoxyvomidine, obtenue par réduction de la désoxyvomicine; et ont préparé 2 bases nouvelles: C₁₀H₂₀ON₂ et C₁₆H₂₄N₂; ils signalent l'existence de deux isomères de la désoxyvomicine: une variété jaune, F. 198° et une variété incolore, F. 207°.

L'oxydation de dérivés de la vomidine (sur les alcaloïdes de la strychnine. XXIV); WIELAND H. et JENNEN R. C. (*Ann.*, 1940, **545**, 86-98). — Préparation et étude de dérivés obtenus par oxydation et par réduction de la dihydro-vomicidine et de désoxy-dihydro-vomicidine.

Sur le comportement des alcaloïdes de la strychnine envers l'acide bromhydrique (sur les alcaloïdes de la strychnine. XXV); WIELAND H. et JENNEN R. G. (*Ann.*, 1940, **545**, 99-112). — Étude de l'action de HBr sur divers alcaloïdes et dérivés de ce groupe. La dihydrodésoxyvomicine donne C₁₁H₁₆O₃N₂, F. 210° à partir de la bromo-dihydrodésoxyvomicine (bromhydrate) on obtient l'isodihydrovomicine C₂₁H₂₆N₂O F. 185°. La dihydrovomicine conduit à une base C₂₂H₂₅O₃N₂Br, F. 243°; ont été préparés également: la bromo-dihydrodésoxy-strychnine C₂₂H₂₃ON₂Br, la dihydrodésoxy-strychnine, F. 180°, la bis-desméthyle-dihydrodésoxy-brucine C₂₇H₂₄N₂O₄HBr; l'isovomicine C₂₂H₂₄O₄N₂ F. 256°, l'isostrychnine C₂₁H₂₂O₂N₂, F. 225°.

Contribution à l'étude de la base C₁₆H₂₇O₃N₂ (sur les alcaloïdes de la strychnine. XXVI); WIELAND H. et HORNER L. (*Ann.*, 1940, **545**, 112-123). — Produit obtenu par oxydation chromique de la vomidine. Par hydrogénation catalytique de la base on obtient la base: C₁₆H₂₈ON₂, F. 300°, par déshydrogénation on arrive à la base C₁₆H₁₈ON₂ identique à la vomipyrine, F. 105°. L'oxydation par MnO₄K de la base C₁₆H₂₈O₂N₂ conduit à l'acide-amino C₁₄H₂₀O₄N₂. Point de décomposition: 245°.

Sur la formation de cétones à partir des alcaloïdes de l'aconit, Communication sur les alcaloïdes de l'aconit; MAJIMA R. et TAMURA K. (*Ann.*, 1940, **545**, 1-21). — Complément d'études déjà faites sur ces alcaloïdes, à partir de la mésoaconitine

$C_{33}H_{45}O_{11}N$; ils préparent par oxydation avec l'acide chromique la mésaconitine, $C_{33}H_{45}O_{11}N$ dont ils mettent en évidence la fonction cétonique. D'autre part ils oxydent l'aconitine $C_{33}H_{47}O_{11}N$ par le même procédé et obtiennent un corps à fonction cétonique qu'ils appellent *aconitinone* $C_{33}H_{45}O_{11}N$; ils indiquent la préparation et les caractéristiques de ces nouveaux corps, point de décomposition mésaconitine: 175°, aconitine: 220°.

Sur la kobusine, un nouvel alcaloïde de l'aconit (communication sur les alcaloïdes de l'aconit; SUGIMONE H. et SHIMANOUTI F. (*Ann.*, 1940, 545, 220-228). — Au cours de leur étude sur la jesaconitine, $C_{35}H_{49}O_{12}N$, les auteurs ont pu isoler un nouvel alcaloïde cristallisant en prismes, soluble dans l'acétone, F. 268°, $[\alpha]_D^{25} = 83,61$ (dans le chloroforme); l'analyse de ce corps appelé *kobusine*, fait admettre la formule: $C_{20}H_{27}O_2N$. Ont également été préparés: la *diacétyl-kobusine* $C_{26}H_{35}O_4N$, F. 139-140° et la *triacétyl-tétrahydro-kobusine* $C_{20}H_{28}(OCOCH_3)_3N$, F. 183-184°.

Recherches sur la constitution chimique de la strychnine. IX. Sur la pseudo-strychnine et ses dérivés; KOTAKE M., SAKAN T. et KUSUMOTO S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, 35, 115-118). — En oxydant la strychnine en solution dans $CHCl_3$ par O_3 , on obtient la pseudo-strychnine F. 262° (décomposition). Les spectres d'absorption de la pseudo-strychnine, de la N-méthyl-chano-pseudo-strychnine, de la strychnine, de la néostrychnine et de l'acétyl-carbazoline ont été déterminés. Les résultats obtenus montrent que la strychnine et ses dérivés possèdent un noyau acyl-carbazoline qui n'ont pas la pseudo-strychnine et ses dérivés. Traitée par un alcali, la N-méthyl-chano-pseudo-strychnine donne la N-méthyl-tryptamine et la pseudo-strychnine, l'indol-éthylamine. (Allemand.)

Les alcaloïdes des fumariacées. XXVI. — Corydalis claviculata; MANSKE R. H. F. (*Canadian J. Research*, 1940, 18 B, 97-99). — *Corydalis claviculata* (L.) DC. contient de la protopine, de la l-stylopine partiellement racémisée et de la cularine, ainsi qu'une base ou un mélange de bases phénoliques, l'alcaloïde F. 52, qui donne de la cularine par méthylation.

Les alcaloïdes des fumariacées. XXVII. — Un nouvel alcaloïde, la cheilanthifoline, et sa constitution; MANSKE R. H. F. (*Canadian J. Research*, 1940, 18 B, 100-102). — La cheilanthifoline est le nom donné à l'alcaloïde F. 43. Par méthylation il donne de la sinactine $C_{20}H_{21}O_4N$ et par éthylation un O-éthylester F = 141° C. qui par oxydation par MnO_4K donne naissance à la corydaline correspondante, ou méthoxy-6-éthoxy-7-céto-4-tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoline. La cheilanthifoline est ainsi la 2-O-desméthyl-sinactine. D'autre part, l'alcaloïde F. 36 n'est en fait qu'une sinactine partiellement racémique.

Sur la crossoptine; HAMET R. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, 47, 194-202). — La *crossoptine* est identique à l'alcaloïde extrait par Larrieu (Thèse Doct. Pharmacie, Paris, 1930) de *Mitragyna stipulosa* O. Kuntze.

Recherches sur la constitution de l'érythramine et de l'érythraline; FOLKERS K. et KONIUSZY F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1940, 1673-1677). — L'érythraline $C_{18}H_{19}NO_3$, contient un groupe $OC(=O)H$ et un groupe CH_2O_2 ; l'atome de N est tertiaire et, en toute probabilité est commun aux deux noyaux de la molécule; il est en effet montré que son dérivé tétrahydrogéné est identique avec la dihydroérythramine, F. 89-90°, *iodhydrate*, F. 215-216°. La non saturation correspond à deux liaisons éthyléniques et un noyau benzénique. L'érythramine et l'érythraline paraissent contenir 4 noyaux sans compter le pont CH_2O_2 . Les spectres d'absorption

ultraviolet de ces 2 alcaloïdes et de la dihydroérythramine ont été déterminés, le spectre de cette dernière ressemble beaucoup à celui de la *méthylènedioxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoléine, bromhydrate*, F. 255-256°, obtenue en hydrogénant la *méthylènedioxy-6.7-dihydro-3.4-isoquinoléine*, non purifiée, qui résulte de la condensation de l'homopipéronylamine avec l'acide formique. L'oxydation de l'oxyméthylate, de l'érythraline par MnO_4K donne de l'acide hydratistique. L'aminopipéronylate de méthyle a été transformé en *cyano-6-pipéronylate de méthyle*, F. 135-136°.

Extraction et caractérisation de l'érysodine, de l'érysopine, de l'érysocine et de l'érysovine; FOLKERS K. et KONIUSZY F. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1677-1683). — La fraction de l'extrait des graines de diverses espèces d'*Erythrina*, généralement considérée comme ne contenant plus d'alcaloïdes, contient en réalité des alcaloïdes combinés qui peuvent en être retirés après hydrolyse acide (de préférence) ou alcaline. De 8 espèces d'*Erythrina* on a retiré de cette fraction 4 alcaloïdes nouveaux, qui ont été nommés: *Erysodine*, $C_{18}H_{11}NO_3$, F. 204-205°, $[\alpha]_D^{25} = +248$, ($c = 0,311$ dans l'alcool); *Erysopine* $C_{17}H_{19}NO_3$, F. 241-242°, $[\alpha]_D^{25} = +265,6$ ($c = 0,191$ dans alcool + glycérine à 3/2); *Erysocine*, $C_{18}H_{21}NO_3$, F. 160-161°, $[\alpha]_D^{25} = +238,1$; et *Erysovine*, $C_{18}H_{21}NO_3$, F. 178°, $[\alpha]_D^{25} = +253,3$. Ces 4 alcaloïdes sont doués d'une activité physiologique analogue à celle du curare.

Sur le méthanol contenu dans le bois et les tissus lignifiés; BERTRAND G. et BROOKS G. (*C. R.*, 1940, 210, 773-776). — Dans le but de doser le méthanol estérifié dans les bois et autres tissus végétaux lignifiés (pailles, coques de fruits, etc.) les auteurs ont effectué une hydrolyse par l'eau bouillante en présence de baryte, l'oxydation en aldéhyde et le dosage de celui-ci par une méthode voisine de celle de Denigès. Les résultats montrent l'existence dans tous les tissus de petites quantités de CH_4O , dont les proportions varient de 0,11 g à 1,30 g pour 100 g de matière sèche dans les bois d'arbres indigènes, et de 0,03 à 0,22 0/0 dans les autres tissus examinés. L'origine de ce méthanol, qui ne provient ni de la cellulose, ni du lignol, ni de la vasculose, doit être cherchée dans la persistance de composés pectiques plus ou moins transformés. On signale comme conséquence pratique la présence de 5 à 50 g de CH_4O par kilogramme de C_2H_6O préparé à partir du bois.

Dérivés mercuriels et iodés de la lignine de pin; FREUDENBERG K. et MULLER H. (*Ber. dt. chem. Ges.*, 1938, 71, 2500-2504). — 1° L'action de l'acétate de Hg en solution dans l'alcool absolu sur la méthyllignine de pin (29/30 0/0 de $OC(=O)H$) a fourni des produits dont la teneur en Hg s'est élevée avec la durée de cuisson jusqu'à 43,1 0/0, alors que la teneur théorique correspondant à la fixation d'un groupe acétate de Hg par unité de méthyllignine serait de 45,5 0/0. L'ébullition du produit mercuriel avec ClH concentré n'élimine pas entièrement Hg de la lignine. Des opérations parallèles faites sur la vanilline et l'homovératrol ont donné de même un dérivé de la vanilline à 57 0/0 de Hg, et un dérivé cristallisé du vératrol $C_{11}H_{14}O_4Hg$, F. 165-166°, donnant par décomposition par ClH et nitration le nitrohomovératrol, F. 120°. 2° L'action de I et IK sur la combinaison mercurielle de la méthyllignine a donné des dérivés iodés dont la teneur en I était un peu inférieure à celle qui correspondrait à I iode par unité de méthyllignine. L'iode y est fixé si solidement aux noyaux benzéniques que leur décomposition ne fournit, à de rares exceptions près, que des dérivés du iodobenzène: les différentes méthodes de dégradation, en détruisant ces noyaux, n'ont permis d'obtenir aucun produit de dégradation iodé. (Allemand.)

CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Structure des protéides; DERYVICHIAN D. (*C. R.*, 1940, 211, 792-794). — La molécule de protéide serait constituée par deux couches d'acides aminés, accolées l'une à l'autre par leur face hydrophobe et tournant vers l'eau leur face hydrophile. La particule aurait la forme d'un objet aplati, le rapport de dissymétrie croissant avec le poids moléculaire. Dans chacune des couches, l'ensemble des différents aminoacides constituerait un véritable cristal mixte à deux dimensions, les têtes aminoacides α étant maintenues aux sommets d'un réseau hexagonal. L'auteur développe les arguments qui plaident en faveur d'une telle hypothèse.

Action des électrolytes forts sur l'oxyhémoglobine cristallisée; PIETTRE M. (*C. R.*, 1940, 211, 608-611). — L'étude a été faite par ionométrie. Elle conduit à la conclusion que, contrairement à l'opinion actuelle, HbO_2 n'est pas un acide. En présence des électrolytes acides et basiques, les pigments se comportent différemment suivant leur concentration et leur nature: les cristaux restent insolubles dans $SO_4H_2 N$, sont partiellement peptisés par SO_4H_2 et ClH 0,5 N, complètement peptisés par ces acides à des concentrations inférieures à 0,1 N, les acides organiques provoquent la peptisation de N à 0,004 N et les bases fortes l'effectuent totalement à toutes concentrations.

Influence des électrolytes sur la tension superficielle des solutions de lécithine; BOUTARIC A. et

BERTHIER P. (*C. R.*, 1940, 211, 100-101). — Des lécithines de provenances diverses ont été mises en solution aqueuse soit directement, soit par dilution de leur solution éthérée; les solutions ont été préparées et conservées à 0° et leurs tensions superficielles ont été mesurées par la méthode d'arrachement. Les résultats montrent que la présence de sels ($ClNa$, Cl_2Ba , Cl_3Al , Cl_4Th) diminue légèrement la tension superficielle des solutions, et n'agit sur elles que comme sur toutes les solutions de substances à poids moléculaire élevé.

Contribution à l'étude des colorants antiseptiques; DOLADILIE M. et GUY A. (*C. R.*, 1940, 211, 675-676). — Les germes microbiens étudiés (Staphylocoque blanc et doré, Streptocoque, Enterocoque, *B. coli*, *B. pyocyaneus*, *B. de Loëfller*, *B. typhique* et paratyphique A et B) se comportent vis-à-vis des colorants (vert malachite, violet de gentiane, bleu Victoria, auramine OO, jaune et orangé d'acridine, Trypallavine, Phosphine solide, Safranine, Rhodanine) comme des colloïdes électronégatifs. La teinture directe des germes rompt l'équilibre de leurs suspensions: les germes teints flocculent et perdent peu à peu leur vitalité en un temps qui diminue avec la concentration croissante du colorant. Les milieux organiques exercent sur les germes teints une désorption qui peut leur faire retrouver leur vitalité, et les colorants les plus solides sont ceux vis-à-vis desquels cette action désorbante par les milieux organiques est la plus lente.

BIOLOGIE GÉNÉRALE

L'influence d'une absorption supplémentaire de glucose dans la respiration de la cellule vivante et la fonction glycogénique; JOYET-LAVERGNE P. (*C. R.*, 1940, 211, 412-414). — La présence d'un supplément de glucose mis à la disposition d'une cellule vivante peut entraîner soit une augmentation, soit une diminution de la respiration (action positive ou négative); la cellule peut aussi ne pas l'utiliser (action nulle). D'où il ressort qu'une teneur en glucose constante, relativement faible, dans le milieu intérieur, est une des conditions de l'utilisation de ce glucide; les phénomènes cytologiques de déséquilibre mis en évidence éclairent par analogie les phénomènes de déséquilibre alimentaire glucidique et l'importance de la fonction glycogénique.

Action cancérogène de la fraction insaponifiable de foies humains; SANNIÉ C., TRUHAUT R., GUÉRIN M. et P. (*C. R.*, 1940, 211, 365-368). — On a injecté à des Souris des solutions huileuses de la fraction insaponifiable extraite de foie de sujets morts de cancer. On a constaté l'apparition de kystes hémorragiques, de tumeurs hémoplasiques diverses et enfin de sarcomes sous-cutanés. Si l'extrait de foie de sujets cancéreux semble favoriser l'apparition des tumeurs spontanées, il paraît certain qu'on doit lui attribuer l'existence des sarcomes, habituellement rares chez la Souris, aucune autre substance cancérogène n'ayant pu se développer au cours de ces expériences.

Sur la cinétique de la coagulation plasmatique. Son étude par photométrie; MEUNIER P. (*C. R.*, 1940,

211, 668-670). — Déterminer le temps de coagulation d'un plasma citraté ou oxalaté, puis recalcifié, c'est mesurer la vitesse de la transformation diastasiqne de la prothrombine en thrombine. Les équations usuelles relatives aux réactions monomoléculaires s'appliquent. L'auteur a cherché à les appliquer aussi à la formation progressive de la fibrine telle qu'on peut l'observer par photométrie, et déterminer un rapport $R = \frac{\Delta t}{t}$ (t = temps d'opacité constante, Δt = temps nécessaire à l'obtention d'un accroissement petit et donné de l'opacité, qui apparaît comme caractéristique du taux de prothrombine du sang. Ce coefficient semble avoir ainsi le même intérêt pratique que le temps de Quick, et sa détermination ne nécessite pas l'emploi des solutions de prothrombine, délicates à préparer et à conserver.

Recherches biochimiques sur les organes sexuels du ver à soie, Bombyx Mori L.; NAKASONE T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, 15, 141-142). — Étude des variations de la teneur en eau, matière sèche, azote, glycogène et cendres des glandes sexuelles (ovaire et testicule) du Bombyx Mori L. au cours de son développement après la 4^e mue. Les résultats sont résumés dans des tableaux. (Anglais.)

L'apparition de substances iodophiles dans les leucocytes au cours de la narcose et des opérations chirurgicales; HABELMANN G. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 517-520). — La substance iodophile qui apparaît dans les leucocytes au cours de la narcose et l'opération chirurgicale semble être du glycogène ou une substance analogue à celui-ci.

Observations cliniques sur l'influence de l'acétylcholine sur la moelle osseuse; OKINAKA S., ASAI I. et IINO S. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 292-295). — Sous l'influence de l'injection de l'acétylcholine, le nombre des éléments figurés dans le sang augmente; cette augmentation, dans laquelle les formes juvéniles prédominent, étant constatée 18 heures après la dernière injection, l'influence des centres vasomoteurs et des organes de réserve sanguine se trouve éliminée. Elle est due à l'intervention des organes hématopoïétiques dans la moelle osseuse et à la modification du mécanisme de décharge de ces centres de régénération sanguine. L'influence favorable de la choline dans diverses anémies a été signalée déjà par plusieurs auteurs, et les expériences actuelles, qui mettent en évidence l'existence d'une relation entre le parasymphatique et la fonction hématopoïétique de la moelle osseuse, indiquent de nouvelles possibilités dans le traitement des anémies.

Action de la nicotine sur la température cutanée et l'influence des hormones sexuelles sur cette température; ALTENBURGER E. et PETZOLD H. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 394). — Après avoir fumé une cigarette, la température cutanée des extrémités des doigts diminue de 3-7,5°. Cette chute de la température peut être empêchée par une administration préalable d'hormone folliculaire.

Sur la mise en évidence de substances cancérigènes produites par l'organisme; GUMMEL H. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 448-449). — Les extraits benzéniques du foie chez les porteurs de carcinome sont nette-

ment plus toxiques que ceux des sujets non malades. Toutefois ces extraits ne possèdent aucune action cancérigène.

Sur la nature de la diathèse hémorragique dans la cholémie; DYCKERHOFF H. et MARX R. (*Biochem. Z.*, 1940, **307**, 35-48). — L'existence de lésions hépatiques, l'écoulement biliaire étant intact, peuvent amener des troubles de la coagulation du sang. Ce fait ne doit pas être oublié dans l'explication de la genèse de la diathèse hémorragique dans la cholémie, d'autant plus que l'obstruction du canal cholédoque peut souvent provoquer des lésions du foie. L'augmentation du temps de coagulation, par rapport au temps normal, du système plasma oxalate-thrombokinasé ne doit pas être interprétée comme un manque de prothrombine, cette augmentation pouvant aussi être provoquée par des inhibiteurs, dont l'action ne peut pas éliminer la thrombokinasé. Dans le sérum du Lapin cholémique on trouve une forte augmentation de la sérum antithrombine. Le trouble de la coagulation sanguine dans la cholémie n'est pas dû uniquement à l'avitaminose K; il a aussi pour cause les lésions hépatiques et la présence d'inhibiteurs.

Substances cancérigènes. Irradiation et substances chimiques cancérigènes; ENGEL P. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 101-110). — Essais pour déceler les substances cancérigènes dans les tissus cancéreux. Observations sur la production du cancer des yeux chez les Chats vivants dans le haut-plateau de Bogota, où ils subissent l'action d'une irradiation ultraviolette intense.

PRINCIPES IMMÉDIATS

LIPIDES-STEROLS ET APPARENTÉS.

Teneur en acétyle de la marinobufagine, de l'arénobufagine et de l'acétyl-marinobufagine; DEULOFEU V., DUPRAT E. et LABRIOLA R. (*Nature*, 1940, **145**, 671). — Pour la marinobufagine, principe actif du venin du *Bufo marinus*, on confirme la formule $C_{24}H_{32}O_5$ proposée par Jensen, mais son dérivé acétylé, tenu jusqu'alors pour un composé mono-acétylé, donne des teneurs en acétyle qui conduisent à la formule d'un composé di-acétylé. On a isolé de la sécrétion du *Bufo arenarum* une substance fondant à 231-233° C, de formule brute $C_{24}H_{32}O_6$, qui ne contient aucun groupement acétyle, et qui est différente de l'arénobufagine de Chen, Jensen et Chen (*J. Pharm. Exp. Therap.*, 1933, **49**, 1), qui fondait à 220° et était acétylée.

Recherches chimiques sur le venin de crapaud. X. Constitution chimique de la bufaline; KOTAKE M. et KUWADA K. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 106-111). — Les constituants du « Ch'an Su » (Senso) ont été extraits par l'alcool. Après séparation et purification par la méthode chromatographique, on a pu isoler la bufaline $C_{24}H_{34}O_6$ F. 235-236° (dérivé monoacétylé F. 229-231°). La bufaline oxydée par CrO_3 donne une monocétone $C_{24}H_{32}O_6$ F. 226-227°. L'hydrogénation de la mono-acétylbufaline en présence de noir de Pd donne la tétrahydroacétylbufaline F. 182-185°. En trai-

tant la bufaline par ClH concentré, on obtient l'anhydrobufaline F. 204°, 5-206° qui acétylée donne l'acétylanhydrobufaline F. 141-152°. Ces résultats permettent d'attribuer à la bufaline, la formule (1).

(Allemand.)

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

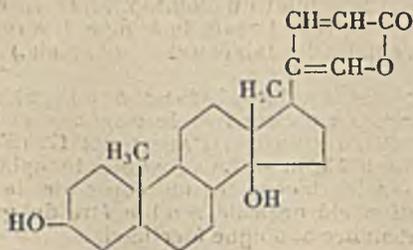
L'hypothèse cyclolique; WRINCH D. (*Nature*, 1940, **145**, 669-670). — On montre que cinq expériences données par différents auteurs comme infirmant la théorie cyclolique des protides n'ont aucun lien avec cette théorie, tandis qu'au contraire Langmuir (*Proc. Phys. Soc.*, 1939, **51**, 542) a déjà donné un moyen d'expliquer de façon satisfaisante plusieurs propriétés connues des protéïdes naturels par la théorie des cyclols de Wrinch.

Sur la préparation d'une nouvelle fraction des protéïdes plasmatiques, l'haptoglobine; POLONOVSKI M. et JAYLE M. F. (*C. R.*, 1940, **211**, 517-519). — Le plasma sanguin, mélangé à une solution de Hb de titre connu, active le pouvoir qu'a cette Hb d'accélérer l'oxydation de IH par un hydroperoxyde d'alcoyle selon la réaction :



A pH 4,4, l'action peroxydasique de HbO_2 est éphémère par suite de sa destruction par le peroxyde et de l'inhibition de la catalyse par I_2 libéré. L'addition de plasma sanguin augmente la résistance de HbO_2 , supprime l'action de I_2 et l'activité de HbO_2 devient alors rigoureusement proportionnelle à sa concentration. Les auteurs ont isolé par précipitation fractionnée par $SO_4(NH_4)_2$ l'activateur plasmatique, véritable coperoxydase qu'ils ont nommée « haptoglobine » et qui forme un complexe avec HbO_2 à un $pH > 7$. Ce protide activateur semble responsable de nombreuses modifications physicochimiques du plasma.

Evaluation moléculaire de l'haptoglobine par



une réaction enzymatique de peroxydation; JAYLE M. F. (*C. R.*, 1940, 211, 574-576). — Dans l'application de la précédente technique de mise en évidence de l'haptoglobine (*Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1939, 21, p. 66), on a substitué l'ib cristallisée de cheval à l'ib d'homme, et réalisé ainsi une véritable titration moléculaire de l'haptoglobine. L'auteur expose la technique de saturation qui permet ce dosage. Les résultats transposés en indices d'haptoglobinémie fournissent une échelle de mesure simple et proportionnelle des variations cliniques. Le microdosage du protide spécifique atteint la précision de 5 0/0.

PIGMENTS.

Nature et propriétés de l'acridioxanthine; CHAUVIN R. (*C. R.*, 1940, 211, 339-341). — L'*acridioxanthine*, pigment hypodermique du Criquet et autres Orthoptères, se range d'après ses propriétés parmi les pigments anthocyaniques. Elle provient probablement de la nourriture et est transmise à l'œuf par la mère; mais l'anthocyane des végétaux dont se nourrit l'insecte est une anthocyanine. Le Criquet brise donc les molécules du glucoside pour n'emmagasiner que l'aglucone.

VITAMINES-HORMONES.

Sur la chimie de la vitamine B₆; ICHIBA A. et MICHU K. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, 36, 1-5). — Le dérivé N-méthylé obtenu au cours de la méthylation de l'adérmine (vitamine B₆) par le diazométhane donne une coloration rouge avec Cl₃Fe. L'oxydation à froid de ce composé par MnO₄K en solution alcaline donne l'acide N-méthyl-oxamique F. 150-152°. La décarboxylation de l'acide C₉H₉NO₅ donne 2 composés l'un C₈H₉NO₃ F. 230° et l'autre C₈H₁₁NO₄ F. 197-200°.

(Anglais.)

Sur la chimie de la vitamine B₆. Synthèse de l'acide méthyl-2-méthoxy-3-pyridine-dicarboxylique-4.5; ICHIBA A. et MICHU K. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, 36, 173-177). — La synthèse de l'acide méthyl-2-méthoxy-3-pyridine-dicarboxylique-4.5 a été réalisée de la façon suivante : la méthyl-2-méthoxy-3-chloro-1-isoquinoléine a été réduite par Sn et ClII en *méthyl-2-méthoxy-3-isoquinoléine (chlorhydrate)* F. 179-180° avec décomposition. L'oxydation de ce composé par MnO₄K donne l'acide *méthyl-2-méthoxy-3-pyridine-dicarboxylique-4.5* F. 218-220° (décomposition).

(Anglais.)

Oxydations partielles par les aluminates. Sur les constituants de la corticosurrénale et les substances apparentées. 33^e article; REICH H. et REICHSTEIN T. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, 65, 415-422). — Le traitement de l'allopregnane-triol-3.17.20 (substance J. de la corticosurrénale) par le phénate d'Al et l'acétone dans le benzène donne l'allopregnane-diol-17.20 one-3, F. 181-182° corr. (après une fusion partielle à 170° et solidification). Acétate, F. 189-190°, ($\alpha_D^{25} = +48,7 \pm 2^\circ$ ($c = 2,548$ dans l'acétone)). Sous l'action de l'acide périodique, celle-ci se transforme en androstanedione, F. 131-132°. Le phénate d'Al peut être remplacé par le tert-n-butylate, de même que l'acétone par la cyclohexanone. L'androstane-diol-3.11-one-17 (F. 231-234°) donne dans le traitement par le phénate d'Al et d'acétone l'androstane-dione-3.17 ol-11, dioxime F. 254° (déc.).

CHIMIE VEGETALE.

Sur l'essence des fleurs de Daphne Mezereum L.; SOLACOLU T. et CIONGA E. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 100-101). — De l'extrait obtenu par traitement des fleurs à l'éther de pétrole, les auteurs ont isolé 2 substances cristallisées : l'une, F. 182-183°, formule provi-soire C₂₉H₅₀O; l'autre, F. 123-124°.

Recherches sur la teneur en saponine des es-

pèces de Primula et ses variations; SCHUMANN G. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 67-99). — La teneur en saponine de 70 espèces de Primula a été déterminée par un procédé hémolytique. On a examiné principalement les racines et les feuilles, puis les fleurs et les tiges. La totalité des 70 espèces étudiées renferme de la saponine à l'époque de la floraison, mais les teneurs sont très variables. Les plus riches sont les racines, puis viennent en ligne décroissante : feuilles, fleurs et tiges. Le chiffre le plus élevé a été fourni par les racines de *Primula sibirica*. Les variations de la teneur en saponine ont été étudiées sur 19 espèces, toutes les 4 semaines pendant 15 mois. Les racines présentent, au cours de l'année, 2 maxima : le 1^{er} avant la floraison ou au moment de la floraison; le 2^e en automne ou dans les premiers mois d'hiver. Pour les feuilles, le phénomène n'est pas aussi net, mais en général les variations sont parallèles à celles des racines.

La matière uronique de la moelle d'Helianthus; COLIN H. et LEMOYNE S. (*C. R.*, 1940, 211, 44-47). — La moelle de Soleil annuel traitée par ClH à 18 0/0 à l'ébullition donne un dégagement de CO₂ allant de 8 à 10 0/0 du poids sec et qui ne peut être imputé qu'à des acides uroniques qui ne sont pas, en majeure partie du moins, de nature pectique. Il s'agit en réalité d'un complexe galacturonique beaucoup plus simple et plus riche en CO₂ que la pectine classique et qui constitue chez le Soleil annuel la partie non cellulosique de la moelle. Ce type de membrane ne se rencontre d'ailleurs pas dans toutes les plantes du groupe *Helianthus*.

Sur le glucide lévogyre du genre Bromus; BELVAL H. et de CUGNAC A. (*C. R.*, 1940, 211, 568-570). — On trouve dans les tiges et les grains des Bromes un glucide lévogyre qui peut en être extrait par l'alcool. Après dessiccation dans le vide sur SO₄H₂, il se présente sous forme d'une poudre blanche hygroscopique. Son pouvoir rotatoire est voisin de -37°; il s'abaisse après hydrolyse à -83° environ; ce, à cause de la présence à ce moment de 6 à 70,0 de glucose. L'hydrolyse diastasique est totale quelle que soit l'origine de la sucrose, mais extrêmement lente. Le P. M. fourni par cryoscopie est 1368. Ces caractères diffèrent de ceux des principes lévogyres des Graminées actuellement connus, on doit les attribuer à une substance caractéristique du genre *Bromus*. Cette étude du contenu glucidique permet de différencier les Bromes des Fétuques et de prouver par exemple que l'espèce *B. giganteus* L. ou *Festuca gigantea* Vill. est bien en réalité une Fétuque.

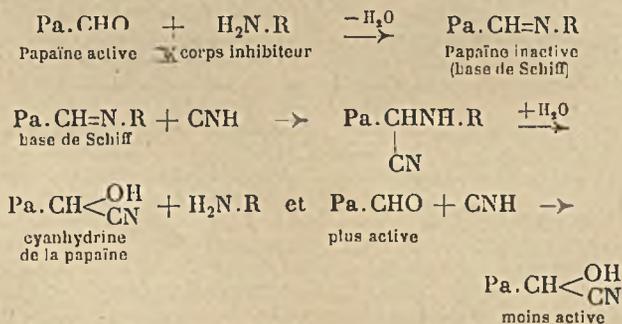
Sur les caroténoïdes de l'huile de palme (Elaeis guineensis Jack); YAMAMOTO R., ISII M. et ITO H. (*Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1939, 15, 97). — La pulpe de fruits frais d'*Elaeis guineensis* Jack, provenant de Sumatra a été extraite par l'éther de pétrole et l'huile a été saponifiée par la méthode de Strain (*J. biol. Chem.*, 1934, 105, 523). — Les caroténoïdes obtenus ont été séparés par chromatographie. La principale matière colorante est un mélange d' α - et de β -carotènes. La séparation de ces 2 isomères a été réalisée à l'aide de MgO. La présence de lycopène a été confirmée. Les auteurs ont essayé de séparer les caroténoïdes des fruits de Yusurayasi (*Seafortia elegans* R. Br.) et ont trouvé une grande quantité de lycopène (F. 171°) à côté d'une petite quantité de carotène. (Anglais.)

Recherches sur les tanins végétaux de Formose; OSIMA Y. et ITO H. (*Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1939, 15, 108-109). — La teneur en tanins d'un certain nombre de végétaux de Formose a été déterminée. Une nouvelle catéchine a été isolée de l'écorce de *Casuarina equisetifolia* Linn. On a montré que cette

la dégradation du glucose. Le rapport moyen est de 0,15 dans l'air et de 1,63 dans le vide. Les résultats sont encore plus nets si on remplace le glucose par l'acide pyruvique. L'air gêne donc la formation des corps en C₄ en entravant d'une part l'action de la carboligase, diastase synthétisante, et d'autre part les hydrogénations conduisant aux alcools.

Influence de quelques anticoagulants sur la glycolyse hématique; INDA C. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, 14, 7-13). — Série d'essais sur le même échantillon de sang humain divisé en quatre portions rendues incoagulables par : FNa, FNa + C₂O₄Na₂, « liquid » Roche, et perles de verre agitées. Chaque portion est partagée en deux fractions égales, dont l'une est maintenue à la température ambiante et l'autre conservée à 0° C. On mesure les variations de la glycémie en fonction du temps et de la température, sur les différentes fractions. Les résultats obtenus montrent que le polyanétholsulfonate de sodium, ou liquido Roche, ne possède aucun pouvoir antiglycolytique. FNa est l'antiglycolytique par excellence, et, dans tous les cas, la température basse augmente cette action antiglycolytique.

Sur la nature chimique de la papaïne. III. Sur l'action de l'acide cyanhydrique sur la papaïne; OKUMURA S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, 14, 161-166). — En comparant l'action de la papaïne purifiée par la taka-amylase sur la gélatine seule et sur la gélatine en présence de CNH, on voit que la digestion de la gélatine est très accélérée en présence de CNH. Si on fait agir les produits de digestion de la gélatine sur la papaïne avant de la mélanger avec la gélatine, l'action de la papaïne est très fortement inhibée mais en présence de CNH, elle retrouve toute son activité. La glycy-l-leucine a également un effet inhibiteur sur la papaïne qui disparaît en présence de CNH. Il semble donc que CNH empêcherait l'action d'un corps inhibiteur qui pourrait être un peptide particulier. Cette action de CNH pourrait être exprimée par les équations suivantes :



L'activité de la cyanhydrine de la papaïne est plus faible

au début que celle de la papaïne, mais son action protéolytique dure plus longtemps. L'auteur a essayé d'isoler le corps inhibiteur. La papaïne en solution dans H₂O a été activée par CNH, puis la solution a été dialysée dans un sac en collodion contre H₂O distillée. La solution extérieure évaporée dans le vide donne une masse brun foncé qui n'a plus aucune action protéolytique. Après la dialyse, l'activité de la papaïne est augmentée. Le composé brun inhibe l'action de la papaïne, mais celle-ci retrouve son activité après addition de CNH. (Allemand.)

Sur les protéases des bactéries. XVI. Étude des aminopolypeptidases des bactéries anaérobies; MASCHMANN E. (*Biochem. Z.*, 1940, 307, 1-34). — Il est probable que Fe divalent fasse partie intégrante des aminopolypeptidases des bactéries anaérobies. L'auteur démontre en outre que cette anaéro-aminopolypeptidase, suivant son origine, se compose de plusieurs enzymes bien spécifiques pour leurs substrats. Les anaérodi- et aminopolypeptidases ont une constitution identique, possèdent le même coferment mais elles se différencient par leurs apoenzymes.

Phénolases et indophénolase chez les Champignons; COLIN H. et LEGRAND G. (*C. R.*, 1940, 211, 450-453). — Il suffit d'immerger quelques minutes, à la température ordinaire, des tranches minces de *Russula cyanoxantha* ou de *Lactarius piperatus*, pour obtenir des liqueurs diastasiques très actives. Ce sont les Champignons les plus oxydants à l'égard des phénols qui donnent avec le plus d'intensité la réaction du bleu de naphthol. Ce bleuissement du nadi est entravé ou retardé dans le cas où le Champignon possède un chromogène spécial s'oxydant à l'air. Le pouvoir fermentaire à l'égard du nadi s'affaiblit au bout d'un temps variable selon la nature de la préparation, sans que disparaisse pour cela le pouvoir oxydant vis-à-vis des phénols. Mais le pyrocatechol en dose infime, le phénol et les crésols, tous tributaires de la monophénolase ou tyrosinase, rendent à ces milieux affaiblis la faculté de bleuir à nouveau le nadi. Ce bleuissement apparaîtrait ainsi comme une action secondaire, dont l'absence dans certains cas s'expliquerait par la défaillance de l'intermédiaire phénolique. Il n'est pourtant pas vraisemblable que l'indophénol-oxydase des Champignons se ramène à un mélange de phénolase et de phénol libre. En tout cas, quelle que soit l'espèce d'où elle provient, et contrairement aux préparations d'origine animale, elle est toujours paralysée par CNH et SH₂.

Les modifications de la teneur en oxydase des leucocytes par l'anesthésie et par les opérations; HABELMANN G. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 423-425). — Sous l'influence de la narcose et de l'opération chirurgicale, on observe un changement qualitatif et quantitatif de la réaction oxydasique des leucocytes, caractérisé par une diminution de la teneur en ferment qui persiste 1/2-1 heure après l'intervention.

RÉSULTATS ANALYTIQUES

ÉLÉMENTS.

Libération de potassium par contraction musculaire après adrénalectomie; SOMOGYI J. C. et VERZAR F. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, 65, 17-31). — Le muscle gastrocnémien normal d'un Chat, après un travail de 4000 g. cm/min., libère 1,5 g. de K. Cette libération commence dès le début de la contraction et amène l'augmentation de 10 mg. 0/0 du K plasmatique dans le sang veineux du muscle. Elle cesse dès que la contraction est terminée. La formation de l'acide lactique commence simultanément avec la

libération de K, mais se poursuit bien longtemps après la fin de celle-ci. Chez l'animal adrénalectomisé, il ne se produit plus d'élimination de K ou très peu, pour une contraction identique, mais la formation de l'acide lactique se poursuit normalement. Une asphyxie provoquée par interruption de la circulation, asphyxie d'une durée bien supérieure à celle due à l'excitation musculaire, ne produit aucune libération importante de K chez l'animal normal. Les auteurs cherchent à trouver les rapports existant entre les métabolismes des glucides et de K et les phénomènes signalés chez l'animal adrénalectomisé.

Action de l'acétylcholine sur le potassium du muscle strié chez l'animal normal ou adrénalec-tomisé; SOMOGYI J. C. et VERZAR F. (*Arch. int. Phar-macodyn.*, 1941, **65**, 221-248). — Chez le Chat normal l'injection de 5-20 γ d'acétylcholine dans une artère du muscle provoque une libération momentanée de K. L'im-portance et la vitesse de cette libération sont analogues à celles qu'on observe pendant la contraction du muscle excité. Chez l'animal adrénalec-tomisé, 2-5 jours après l'extirpation et alors que les animaux sont devenus déjà asthéniques, cette libération de K sous l'influence de l'injection d'acétylcholine manque totalement. Ainsi qu'il a été démontré, cette absence de la mise en liberté de K chez l'animal adrénalec-tomisé est en rapport avec le trouble de la synthèse de glycogène dû à l'enlèvement des surrénales. L'aneurine n'a aucune influence sur le K musculaire.

Nouvelles contributions à l'étude de la teneur du corps humain en mercure; SZEP O. (*Biochem Z.* 1940, **307**, 79-81). Le sang contient normalement 0,10-0,51 γ 0/0 de Hg. Les valeurs trouvées pour les autres organes sont également concordantes avec celles de Stock.

LIPIDES.

Sur la distribution de l'acétal-phosphatide (plasmalogène) dans l'organisme animal; PIS-CHINGER A. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 25). — La cellule hépatique ne contient pas de plasmalogène. Le tissu nerveux est au contraire très riche de ce produit. Les cellules mésenchymateuses en contiennent une quan-tité variable. Dans le muscle le plasmalogène se localise dans le sarcoplasme. Tandis que l'épithélium de l'intestin grêle ne donne aucune réaction du plasmalogène, celui du gros intestin manifeste une réaction fortement positive.

Cholestérolémie et réactions de Kahn et de Wassermann; SAGASTUME C. A. et ROVIRA L. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 159-162). — Détermination de la cholestérolémie sur des sérums positifs ou négatifs aux réactions de Kahn et de Was-sermann. La teneur en cholestérol total et les résultats des réactions de Kahn et de Wassermann sont indépen-dants.

PROTIDES.

Variations produites par le dinitrophénol-1.2.4 dans la concentration des protides séri-ques; NICO R. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 119-136). — L'ingestion, à des lapins, de dini-trophénol-1.2.4 à doses fortes et répétées, produit une diminution des protides sériques totaux, des albumines et des globulines. Aucune variation définie et notable du rapport N protidique soluble/N protidique insoluble dans une solution de SO_3Na , anhydre à 21,5 0/0. N non protidique du sérum est augmenté, ce qui, avec la diminution de concentration des protides totaux serait une preuve indirecte de la possibilité pour les protides sériques d'être métabolisés par l'organisme.

Protides sériques et système réticulo-endothé-rial; NICO R. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 173-192). — Chez le Lapin, l'injection intra-veineuse de petites quantités d'encre de Chine produit une diminu-tion des protides totaux et de l'albumine du sang; au contraire, elle élève la concentration en globulines et en N non protidique. Il y a en même temps diminution de la valeur du quotient azoté protidique. Si, chez le même animal, on continue à injecter de l'encre de Chine jusqu'à ce que la quantité injectée permette de considérer le système réticulo-endothélial comme blo-qué, il y a augmentation des protides totaux, de la

fraction albumines et de N non protidique; tandis que les globulines diminuent.

Diagnostic de la grossesse par dosage de l'am-moniacque. III. Sur le diagnostic chimique de la grossesse; ZELLER E. A. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 220-221). — L'auteur ayant montré que le sérum des femmes enceintes est plusieurs fois plus riche en diaminoxy-dase que le sérum des sujets normaux, indique main-tenant une méthode chimique de diagnostic de la grossesse basée sur le dosage de ce ferment. Pour cela il suffit de faire agir la diaminoxydase sur la caclavé-rine et de doser ensuite NH_3 mis en liberté en distillant ce gaz d'après la technique de Parnas ou de Conway et en appliquant la réaction de Nessler dans le photo-mètre à échelon.

PIGMENTS.

L'origine et l'importance de la coproporphyrine I dans l'organisme humain; MALLINCKRODT-HAUPT A. St. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 190-193). — A côté de la porphyrine endogène, dont la production a lieu surtout dans la moelle osseuse, le foie et le rein, il existe aussi une porphyrine exogène, qui se forme principalement dans l'intestin et c'est là que la coproporphyrine I prend son origine. En effet, en dehors de la porphyrine absorbée avec la nourriture, il y a dans l'intestin à l'état normal une formation de porphyrine aux dépens des produits alimentaires. La coproporphyrine se forme ainsi dans l'intestin sous l'influence de l'activité de la flore intestinale. La pré-sence de la chlorophylle active considérablement la synthèse de la coproporphyrine I par les actinomy-cètes et celle de l'hémoglobine agit dans le même sens pour les bactéries. La porphyrine joue un rôle impor-tant dans l'organisme comme un constituant du fer-ment respiratoire ainsi que par son influence sur le métabolisme calcique, la formation de Hb, etc.

RATIONS-VITAMINES.

Essais sur l'anémie lactique du Rat, provo-quée surtout par le lait de brebis; VOLLMER H. et MELDE G.-L. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 17-19). — L'alimen-tation prolongée du Rat par le lait de Brebis, de Vache ou de Chèvre produit une anémie hypochrome. Cette anémie peut être évitée si les animaux producteurs du lait reçoivent de la Carotte avec leur nourriture.

Action vitaminique des acides gras non saturés; SCHNEIDER E. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 437-440). — La nature vitaminique des acides gras à plusieurs liaisons éthyléniques, qu'on englobe sous le nom général de vitamines F, n'est pas admise par tous les auteurs. L'avitaminose F se caractérise chez le Rat, par l'aspect de la queue rappelant la préle (*Schachtelalmstruktur*). Les acides gras considérés comme vitamines F ont la propriété de faire disparaître cet aspect. L'unité Shepherd-Linn est la quantité minima en mmg. qui, appliquée sur la queue d'un Rat en régime avitaminé F, suffit à prévenir les symptômes au bout de 10 jours d'emploi. L'acide octadécadiénique (vitamine F₀) est un corps très actif à ce point de vue.

Sur les pyrimidines à substituant monocarboné sur C5, permettant à *Polytomella caeca* (Flagellé) de réaliser la synthèse partielle de la vitamine B₁; JAVILLIER M. et EYÉRIER-BLUM L. (*C. R.*, 1940, **211**, 374-377). — Certains microorganismes sont capables de réaliser la synthèse partielle de la vitamine B₁ ou aneurine nécessaire à leur croissance, à partir de ses deux fragments, pyrimidique et thiazolique. Les auteurs ont expérimenté en présence de méthyl-4- β -hydroxy-éthyl-5-thiazol l'action d'une protozoaire, *Polytomella caeca*, sur les méthyl-2 amino-6 pyrimidines présentant

sur C(5) les substituants $-CH_3$, $-CH_2OH$, $-CHO$, $-CO_2H$, $-CONH_2$, $-CH_2NH_2$, $-CN$. Les substituants $-CH_2OH$, $-CHO$, $-CH_2NH_2$, $-CN$ sont actifs et provoquant la multiplication de *Polytomella*. Le dernier cependant avec retard. Les substituants $-CH_3$, $-CO_2H$, $-CONH_2$, ne permettent aucune culture. L'union biologique des deux cycles n'est donc possible que si le Protozoaire trouve sur C(5) un groupement alcool ou un groupement qui puisse être transformé en groupement alcool.

Prébenzénisme et hypovitaminose; HEIM de BALZAC H., PERRAULT M. et ROUBINET R. (*C. R.*, 1940, 211, 363-365). — Le prébenzénisme est lié à une carence en acide ascorbique, facteur de prédisposition individuelle aux accidents du benzénisme grave. L'hypovitaminose C, qui peut être décelée à l'usine même, prend donc une importance capitale dans la surveillance médicale des industries à benzol.

L'absorption du carotène chez l'homme; ERIKSEN B. et HOYGAARD A. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 200-201). — L'Homme absorbe 10/0 du carotène de la Carotte crue, 19 0/0 de la Carotte cuite, 45 0/0 du carotène de l'épinard cru et 45 0/0 de l'épinard cuit.

Sur la teneur du foie en vitamine A après irradiation par les rayons X; RECHENBERGER J., PATZELT K. et SCHAIERER E. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 361-362). — Contrairement aux résultats de Ouerner, les auteurs du présent travail n'ont pu constater aucune action des rayons X sur la teneur du foie en vitamine A.

Nicotine et vitamine B₁; GAEDE D. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 520). — A propos d'une expérience de Inoue et d'Ako, l'auteur fait observer que l'action favorable de la nicotine sur la croissance des jeunes Souris est due, non pas à sa transformation en acide nicotinique, mais à son influence sur la thyroïde. L'auteur a constaté d'autre part que la toxicité de cet alcaloïde, administré *per os* chez le Rat, diminue dans l'avitaminose B₁.

Action de la vitamine B₁ sur la sécrétion gastrique; PAPP J. V. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, 66, 711-713). — Chez les sujets atteints d'hypoacidité ou d'anacidité gastriques, l'administration d'aneurine produit une forte augmentation de la sécrétion et de la concentration du suc gastrique. L'action est maxima 1/2 h. après l'administration. Chez les sujets à acidité normale, l'action de l'aneurine est moins prononcée. Elle est nulle dans le cas de l'hyperacidité ou d'ulcère. Cette activité de la vitamine B₁ dépend du bon fonctionnement hépatique.

Teneur en lactoflavine et respiration tissulaire du cerveau; LEMANN H. et PICHLER E. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 36-40). — Les auteurs ont effectué des dosages de lactoflavine dans les différentes parties du cerveau humain. Le corps strié est la région la plus riche en vitamine B₂. L'intensité de la respiration cellulaire de ces différentes régions semble être en rapport direct avec la teneur en lactoflavine.

L'importance biologique et clinique de la lactoflavine; VANNOTTI A. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 113-115). — Le foie est l'organe de réserve principal de la vitamine B₂. La phosphorylation de la lactoflavine injectée a lieu dans le système réticulo-endothélial de cet organe, dont le blocage amène la diminution de la quantité de la forme phosphorylée. L'excitation du système réticuloendothélial du foie par l'administration d'or augmente au contraire la phosphorylation de la vitamine B₂. Le myocarde et le muscle strié sont les parties les plus riches en

acide lactoflavinephosphorique. Le rein par contre est l'organe principal d'excrétion de la vitamine B₂ dont l'élimination se fait toujours à l'état libre. Le rein semble être ainsi l'organe qui assure la déphosphorylation de la lactoflavine. Celle-ci joue probablement un rôle important dans la formation de la porphyrine. L'auteur a constaté l'amélioration de l'état dans quelques cas de porphyrinurie grave sous l'influence de l'administration de la vitamine B₂. La porphyrinurie serait une des manifestations de l'avitaminose B₂.

La vitamine B₁ dans l'urine après administration de fortes doses; MAGYAR I. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 425). — L'élimination de la vitamine B₁ par l'urine, après administration de fortes doses, se fait de la même manière que dans le cas d'une administration de faibles doses (*Klin. Woch.*, 1939, p. 1157).

Teneur en acide ascorbique de quelques variétés de Piment, de Tomate et de leurs hybrides; SOSA-BOURDOUIL C. (*C. R.*, 1940, 211, 485-487). — Deux variétés de Tomate, Jaune grosse d'Italie et Cerise, ainsi que leurs hybrides de la sixième génération, ont été analysées au point de vue teneur en acide ascorbique par la méthode photochimique basée sur la réduction du bleu de méthylène. Cette teneur apparaît liée non à la couleur jaune ou rouge du fruit mûr, mais à l'état de maturité du fruit; elle apparaît souvent plus forte chez les variétés à petits fruits. La même étude faite sur le Piment rouge doux donne des résultats tout à fait parallèles.

Observations sur l'influence de l'insomnie continue sur la teneur en vitamine C et sur le pouvoir bactéricide du sang; PFÄNNENSTIEL W. et DOTZER W. (*Z. Immunitätsforsch.*, 1941, 99, 66-94). — Les auteurs ont suivi l'état du pouvoir bactéricide et de la teneur en vitamine C du sang sous l'influence des insomnies prolongées provoquées par les alertes de nuit. D'une façon générale, il n'y a pas de parallélisme entre le pouvoir bactéricide et la richesse du sang en acide ascorbique. La résistance de l'organisme à l'infection dépend, non pas du taux de l'acide ascorbique dans le sang, mais du pouvoir d'utilisation de l'organisme de cet acide. Toujours est-il que le pouvoir bactéricide du sang diminue d'une façon régulière sous l'influence de l'insomnie.

Traitement de la leucémie chronique par la vitamine C; VOGR A. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, 66, 369-372). — La vitamine C améliore l'état général dans la leucémie chronique; elle est indiquée en outre lorsque le malade a des tendances à l'hémorragie.

Sur la présence de la vitamine C dans le fécès humain; MARTIN H. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 287-28). — Les renseignements donnés par la littérature sur la présence de la vitamine C dans le fécès humain ne sont pas concordants. D'après l'auteur, la recherche faite par la méthode de Chinn et Farmer indique l'élimination quotidienne de 3,8 à 4,4 mg. en moyenne de vitamine par les fécès chez l'homme sain. L'absorption *per os* de l'acide ascorbique n'agit que peu ou pas du tout sur ce taux d'élimination, qui augmente par contre nettement lorsque l'administration est faite par voie intraveineuse.

Influence de la sensibilisation et du choc anaphylactique sur la teneur en vitamine C des organes; DIEHL F. et BERGER O. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 388-399). — Chez le Cobaye en hypovitaminose C, la teneur des organes en acide ascorbique subit une forte diminution sous l'action de la sensibilisation par

des protides hétérogènes. Le rein fait exception à cette règle. Au cours de la sensibilisation, l'utilisation de l'acide ascorbique dans l'organisme augmente par conséquent. Par contre, dans le choc anaphylactique, il n'y a aucune modification dans le métabolisme de la vitamine C.

Vitamine K; ALTER (*Munch. med. Woch.*, 1941, 88, 277). — Les vitamines K sont indispensables pour la formation de la prothrombine; elles sont donc absolument nécessaires pour arrêter les hémorragies, mais leur activité se trouve liée à la présence de la bile. La plus active de ces vitamines, la vitamine K₁, est produite chez l'homme dans les conditions habituelles par les colibacilles en quantités suffisantes et, en présence de la bile, elle est absorbée en majeure partie. L'avitaminose K apparaît dans tous les cas où il existe une insuffisance biliaire. Elle s'observe également vers la fin de la grossesse et après la naissance de l'enfant. Le nouveau-né, qui ne possède pas encore la flore colibacillaire, prend sa vitamine K à sa mère, qui elle-même se trouve déjà en état de carence sous ce rapport à cause de son état de grossesse. 30 à 40 0/0 des morts des nouveau-nés sont provoquées par de l'hémorragie intracérébrale, que l'on peut éviter, selon l'auteur, par administration de la vitamine K aux femmes enceintes dans les derniers mois de leur grossesse.

Action de la vitamine K sur la résistance des capillaires dans l'ictère par rétention; FRANKE H. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 212-216). — L'administration de fortes doses de vitamine K augmente la résistance capillaire chez les ictériques par rétention.

Hypovitaminose fruste par manque d'acide nicotinique surtout dans les maladies du tube digestif; GUEFFROY W. et LUCE F. (*Munch. Med. Woch.*, 1941, 88, 159-162). — L'hypovitaminose par carence en acide nicotinique est fréquente dans le cas de maladies chroniques du tube digestif. L'administration de cet acide dans les cas pareils guérit les troubles digestifs tout en stimulant l'appétit et l'activité en général.

Le traitement du rachitisme par la vitamine D; HOLTZ F. (*Deutsche med. Woch.*, 1940, 66, 687-688). — L'emploi des doses élevées de la vitamine D ne présente aucun danger pour les enfants. L'auteur détermine les conditions de la prophylaxie du rachitisme chez les enfants par l'usage de la vitamine D pure.

Influence de la vitamine E synthétique (tocophérol) sur l'action de l'hormone ovarienne; STAHLER F. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 356-361). L'administration quotidienne de 3 mg. d'acétate de α -tocophérol racémique pendant 13 jours renforce de 1 à 10 l'activité morphogénique de la folliculine sur la muqueuse utérine de jeunes Rats femelles impubères. On constate en même temps une forte augmentation du glycogène dans la muqueuse de cet organe. La vitamine E synthétique renforce également la réaction de Clauberg chez la Lapine impubère en avitaminose E. L'auteur signale encore d'autres actions de la folliculine qui sont très fortement influencées par la *dl*-tocophérol α .

HORMONES-ANTIGÈNES-ANTICORPS.

Effets d'un mélange de dipropionate d'oestradiol et de propionate de testostérone sur la différenciation sexuelle de l'embryon mâle du Poulet; RAYNAUD A. (*C. R.*, 1940, 211, 489-492). — En injectant dans l'œuf du Poulet une solution de propionate de testostérone et de dipropionate d'oestradiol dans l'huile d'olive pure, les auteurs ont observé des modifications des gonades et une action sur les voies génitales de l'embryon.

Sur l'action amphisexuelle de la dihydrofolliculine dans la différenciation du sexe chez les Batraciens; GALLIEN L. (*C. R.*, 1940, 211, 665-667). — En solution huileuse, les hormones sexuelles ont une action homologue: l'hormone mâle est masculinisante, l'hormone femelle est féminisante. En solution aqueuse ou hydroalcoolique, l'hormone mâle a une action univoque, tandis que l'action de l'hormone femelle est complexe et d'analyse difficile. Une nouvelle série d'expériences a montré que si cette hormone femelle est injectée en solution huileuse, les gonades de tous les animaux sont femelles, alors que si la solution est aqueuse, le plus grand nombre deviennent mâles. C'est donc le mode d'administration de l'hormone qui est le facteur déterminant de son action, le solvant aqueux modifiant directement ou indirectement la propriété normalement féminisante de la dihydrofolliculine et lui conférant une action amphisexuelle.

Observations des mitoses dans le tissu du jabot de pigeon par la méthode de la colchicine, sous l'action d'injections sous-cutanée et intramusculaire de prolactine; LAHR E. L., ELWELL L. H. et RIDDLE O. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, 65, 278-282). — Cette étude montre que la prolactine, administrée par voie sous-cutanée, stimule la division cellulaire dans l'épithélium du jabot de Pigeon d'une façon plus intense et plus durable que la même dose de cette hormone, injectée dans le muscle.

Sur un « phénomène d'oxygène »; contribution à l'analyse de l'action de l'adrénaline et des mouvements des organes à musculatures lisses « in vitro »; STARKENSTEIN E. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, 65, 423-466). — L'adrénaline inhibe les mouvements péristaltiques et abaisse le tonus d'un segment de l'intestin grêle de Lapin dans l'appareil de Magnus. Cette inhibition cesse dès qu'on supprime le courant d'O₂ dans le liquide de perfusion et elle reparait lorsqu'on rétablit le courant. L'action tonique de l'acétylcholine est diminuée par le manque d'O₂ et renforcée par sa présence. Cette action de l'O₂ se manifeste également sur l'intestin normal. Elle est l'expression dynamique des processus statiques qui ont lieu dans la respiration tissulaire et qui sont sous l'influence de O₂.

Sur les modifications histologiques provoquées chez les animaux traités par diverses fractions d'extraits de lobe post-hypophysaire; v. VEGH L., v. PALLOS K. et ENGEL M. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, 65, 357-364).

Influence de l'hormone thyroïdienne antéhypophysaire sur les organes lympho-épithéliaux de l'Oiseau (thymus, bourse de Fabricius); GRÉGOIRE Ch. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, 65, 32-51, 393-406). — La grande sensibilité du corps thyroïde du Poussin à l'hormone thyroïdienne antéhypophysaire a été utilisée par l'auteur pour observer les répercussions sur les organes lymphoépithéliaux du Poussin de l'hyperthyroïdie déclenchée par cette hormone.

Les propriétés antigéniques de l'insuline; WASSERMAN P., BROH-KAHN R. H. et MIRSKY I. A. (*J. Immunol.*, 1940, 38, 213-219). — Les propriétés antigéniques de l'insuline sont démontrées par la réaction positive de la fixation du complément chez le Lapin sensibilisé.

Etudes expérimentales sur le pouvoir destructeur du sang de l'insuline et son importance pour le diabète; KOHL H. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 71-76). — Le pouvoir destructeur du sang de l'insuline

semble être d'origine diastasique et localisé dans les globules blancs. Dans le diabète ce pouvoir est fortement augmenté.

Action de l'acétate de désoxycorticostérone sur l'hypertrophie des glandes surrénales sous l'influence de l'exercice; BEZNAK M. et KORENYI Z. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 321-328). — L'acétate de désoxycorticostérone administré à la dose quotidienne de 100 γ en solution dans 0,05 cm³ d'huile d'arachide, chez des Rats pesant 165 g., réduit de 1/3 l'hypertrophie du cortex surrénal provoquée par l'exercice. L'hypertrophie de la partie médullaire est influencée d'une façon moins importante. L'huile d'Arachide, administrée à la même dose, provoque une hypertrophie de 20 0/0 de la médullosurrénale des Rats au repos et que le propionate de testostérone n'arrive pas à empêcher. Tandis que l'acétate de désoxycorticostérone arrête la mortalité chez les animaux soumis à un exercice intense, l'huile d'Arachide au contraire augmente cette mortalité. L'hormone corticosurrénalienne peut cependant empêcher la mort des Rats soumis à la course et traités par l'huile d'Arachide. La toxicité de l'huile d'Arachide est due à sa haute teneur en acides gras.

Etudes sur les relations entre les hormones sexuelles et l'infection. III. Etude quantitative de l'augmentation de la résistance à l'infection vaccinale sous l'action de l'hormone œstrogène et de la pseudogravité; SPRUNT D. H. et Mc DEARMAN S. (*J. Immunol.*, 1940, **38**, 81-95).

Action du propionate de testostérone sur les canaux embryonnaires; MOORE C. R. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 365-371). — L'injection sous-cutanée de propionate de testostérone chez le Rat femelle pleine provoque la mort de la plupart des fœtus. Chez la femelle, le 20^e jour de la fécondation, on constate la rétention partielle ou totale des canaux de Wolff.

Elimination par l'urine de substances qui provoquent la croissance de la crête, à la suite d'injections de propionate de testostérone, d'androstérone et de déhydroandrostérone; DINGEMANSE E. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 259-267).

Influence du propionate de testostérone sur l'hypophyse et les testicules des Rats mâles; GAARENSTROOM J. H. et DE JONGH S. E. (*Arch. int. Pharmacodyn.*, 1941, **65**, 206-215). — Le propionate de testostérone diminue le poids de l'hypophyse, surtout du Rat mâle castré. L'inhibition de l'action antitesticulaire de la folliculine par le propionate de testostérone est basée sur la propriété de cette dernière substance de maintenir l'état des tubes séminifères, et ainsi le poids de l'organe, à un niveau déterminé.

Sur une production économique des toxines microbiennes au moyen de bouillon à base de viande de Cheval impropre à la consommation; RAMON G. et AMOUREUX G. (*C. R.*, 1940, **211**, 304-306). — Les auteurs ont mis au point une technique permettant la préparation d'un bouillon pour la culture du germe tétanique, à partir de muscle et de foie de Cheval impropres à la consommation. La production de toxine

tétanique est de même ordre que celle qu'on obtient à partir des bouillons de Bœuf et reste aussi abondante si les tissus sont pathologiquement altérés.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Importance du molybdène comme oligoélément pour les Légumineuses; BERTRAND D. (*C. R.*, 1940, **211**, 512-514). — Des expériences de germination de Pois en milieu liquide et en présence de sels de Mo établissent que le développement des Légumineuses se fait normalement pour des teneurs en métal variant dans d'assez larges limites. Mais le rendement en matière sèche est nettement influencé et on retrouve pour cet élément la loi de l'optimum de concentration nutritive, la quantité de 0,4 mg par litre de milieu étant déjà trop forte.

Variations et caractérisation chez les microbes d'un produit de polymérisation de l'acide β -hydroxybutyrique; LEMOIGNE M. et ROUKHELMAN N. (*C. R.*, 1940, **211**, 673-675). — Le produit de déshydratation et de polymérisation de l'acide β -hydroxybutyrique en (C₄H₆O₂)_n, qui constitue jusqu'à 26 0/0 de la matière sèche de certains bacilles voisins du *B. megatherium*, a été étudié au point de vue de ses propriétés et de sa caractérisation. Le développement sur moût de bière à 30° montre que le produit n'est pas un déchet inutilisable : il disparaît brusquement après le deuxième jour alors que le poids sec des microbes augmente. La présence du polymère est caractéristique de certaines espèces microbiennes et la réaction très nette mise au point par les auteurs est susceptible d'être utilisée en bactériologie pour l'étude des bacilles aérobies.

Sur le molybdène des nodosités de légumineuses; BERTRAND D. (*C. R.*, 1940, **211**, 670-672). — Une étude de la teneur relative en Mo des nodosités et des racines de Fève, Lupin, Soja et Haricot montre que, si les chiffres sont rapportés au poids de matière sèche, les nodosités sont, sauf pour la Fève, beaucoup plus riches en Mo que les racines, et celles-ci beaucoup plus que la partie aérienne de la plante. Cette richesse des nodosités par rapport aux racines ne tient plus si l'on rapporte les chiffres au poids de cendres.

Sur la répartition du bore parmi les espèces végétales; BERTRAND G. et SILBERSTEIN L. (*C. R.*, 1940, **211**, 624-625). — Les très nombreuses analyses microcolorimétriques faites sur des plantes récoltées au moment de la floraison confirment la relation entre la capacité de fixation du B par les espèces végétales et la position de celles-ci dans la classification naturelle. Les Monocotylédones contiennent en général moins de B (2,3 mg à 11,4 mg par kg de matière sèche) que les Dicotylédones (8 à 95 mg). En outre, les Graminées sont, parmi les Monocotylédones, la famille la plus pauvre en ce métal (2,3 mg à 5 mg), tandis que les Légumineuses et les Crucifères, parmi les Dicotylédones, comptent de nombreuses espèces particulièrement riches.

Recherches sur les constituants des parois cellulaires du soja; SASAKI S. et To S. (*Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 105-106). — La graine de soja est constituée par 85,90 0/0 d'embryon et 5,10 0/0 de membrane. Les principaux constituants de la membrane sont la cellulose et la pectine. (Anglais.)

PHARMACODYNAMIE-TOXICOLOGIE

Action œstrogène des dérivés fluoréniques; NOVELLI A. et GIUNTI M. H. (*Rev. Fac. Ciencias Quím., La Plata*, 1939, **14**, 87-89). — L'analogie entre le diphényle et le fluorène a amené à l'étude de l'action œstro-

gène de quelques dérivés hydroxylés de ce dernier et des produits de condensation du fluorène avec l'aldéhyde benzoïque. Les dérivés fluoréniques sont beaucoup moins œstrogènes que le diphényle, ce qui indique que

la présence du noyau pentagonal du fluorène influe défavorablement sur l'effet œstrogène.

Le traitement antimonié du Kala-azar; HORGAN E. S. et KIRK R. (*Nature*, 1940, **145**, 228). — Le traitement du kala-azar par Sb, qui donne de très bons résultats aux Indes, en Chine et dans la Méditerranée, n'est pas un spécifique satisfaisant de ce mal dans le Soudan anglo égyptien. Les résultats immédiats, quoique apparemment pleins de succès dans beaucoup de cas, ne sont pas un signe de guérison, et une grande proportion de ces cas sont atteints, dans les deux ans, de rechutes très résistantes à un second traitement antimonié.

Sur la présence de corps antisulfamides dans l'urine humaine; NITTI F. et PALAZZOLI M. (*C. R.*, 1940, **211**, 613-615). — Les échecs cliniques rencontrés dans l'emploi du *p*-aminophénylsulfamide (1162 F.) peuvent expliquer en partie par la présence dans l'urine de certains blennorragiques de composés antisulfamides en quantités très faibles mais suffisantes pour en faire des facteurs possibles de résistance à cette chimiothérapie.

Action de la nicotine chez le Chien traité par la cocaïne; RAYMOND-HAMET (*C. R.*, 1940, **211**, 810-812). — La cocaïne renforce la hausse de pression carotidienne produite par la nicotine (accrue de 48 0/0) et davantage encore l'hypertension adrénalinique (accrue de 89 0/0). D'autre part, la cocaïnisation n'agit pas sur l'animal entier comme sur les organes isolés puisqu'elle augmente l'action de la nicotine sur le premier alors qu'elle la supprime sur les seconds.

Contribution à l'étude pharmacodynamique du camphre et de divers camphosulfonates; RÉGNIER J. et LAMBIN S. (*Bull. Sc. Pharmacol.*, 1941, **48**, 5-16).

Sur la signification des acides et alcools cycliques dans la chimiothérapie de la lèpre. I. Esters de l'acide Δ_2 -cyclopenténylacétique et du β - Δ_2 -cyclopentényléthanol; BURSCHKIES K. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, **279**, 45-51). — L'acide Δ_2 -cyclopenténylacétique a été estérifié par l'alcool oléique, le *p*-crésol, le gaïacol, l'alcool benzylique, le cholestérol et l'alcool chaulmoogrylique. De même, le β - Δ_2 -cyclopentényléthanol a été estérifié par les acides oléique, cinnamique et chaulmoogrylique. Les esters obtenus sont des lipides huileux incolores, qui distillent sans décomposition dans le vide profond. L'expérimentation sur des Souris blanches et des Rats infectés de lèpre murine (Bac. de Stefansky) a montré que ces esters, adminis-

trés en suspension dans l'eau lécithinée, par voie sous cutanée, présentent une forte toxicité, mais ne possèdent aucune action thérapeutique sensible.

Action pharmacodynamique de la folinérine sur le cœur du « Bufo arenarum »; BALDASSARRI E. C. (*Rev. Fac. Ciencias Quim.*, *La Plata*, 1939, **14**, 71-86). — La folinérine exerce sur le cœur de *Bufo arenarum* à peu près les mêmes actions cardiodynamiques et cardiotoxiques propres aux glucosides digitaux. Sa fixation, son temps d'action, sa destruction et son élimination sont relativement rapides, de moindre durée que les temps correspondants pour les glucosides digitaux, paraissant occuper, dans ce sens, une place intermédiaire entre ces derniers et les strophanthines. Il est difficile d'obtenir des effets d'accumulation.

L'action du glutathion sur la fièvre et la glycolyse; OGAWA M. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 122-123). — Etude de l'action du glutathion sur la fièvre et la glycolyse chez les lapins rendus fiévreux par une hyperglycémie produite par des injections intraveineuses de glucose. Chez les témoins, la glycémie et la température augmentent et atteignent leur maximum respectivement 2 et 3 heures après l'injection de glucose et elles reprennent leur valeur normale au bout de 5 à 6 heures. Chez les animaux auxquels on a administré par voie intraveineuse 0,1, 0,5, 1,5 et 5,0 mg de glutathion par kg, la glycémie baisse respectivement au bout de 5 h, 3 h 1/2, 3 h et 2 h 1/2 tandis que la température ne reprend sa valeur normale qu'au bout de 6 h 1/2, 4 h 1/2, 4 h et 3 h. Dans ces expériences, on n'a pas observé de variations de la glutathionémie. (Anglais.)

Les substances actives du Gui; leur importance pharmacologique et clinique; ENDERS A., FEUCHTINGER O. et JANSSEN S. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 311-314). — Les auteurs arrivent à cette conclusion que le Gui n'a aucune vertu thérapeutique.

Traitement des plaies fortement purulentes; LIEBOLD G. (*Munch. Med. Woch.*, 1941, **88**, 164-165). — L'auteur a pu traiter avec succès les plaies très purulentes par l'urée et la thiourée.

Etude pharmacologique du Fatsia horrida; PICCOLI L. J., SPINAPOLICE M. E. et MORRIS HECHT B. S. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 11-12). — L'extrait aqueux de la racine massue du Diable (Devils Club Root) — *Fatsia horrida* — administré par voie buccale n'a pas eu d'action hypoglycémiant.

CHIMIE ALIMENTAIRE — CHIMIE AGRONOMIQUE — CHIMIE PHARMACEUTIQUE

Action de l'acide nitrique sur les capsules des graines végétales; KRÜGER W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 494-498). — On a déterminé les proportions des parties solubles et insolubles dans NO_2H ($d = 1,52$), à -10° après 12 heures de contact, des capsules de diverses graines végétales, café, noix, châtaigne, noyau de cerise, faine du hêtre, etc... Il y a nitration des deux fractions: la partie insoluble contient, selon la plante, de 0,7 à 4 0/0 de CH_2O , 26,4 à 28,4 0/0 de C, 2,6 à 3,2 0/0 de H, 11,3 à 12,2 0/0 de N: la partie soluble, reprécipitée par l'eau (13 à 29 0/0) contient 3,1 à 10,3 0/0 de CH_2O , 31,6 à 36,5 0/0 de C, 2,9 à 3,1 0/0 de H, et 8,5 à 9,9 0/0 de N.

Nitrification sous et après la plantation de luzerne, de brome, de fléole et d'ivraie. III. Comparaison des résidus restant après la fenaison;

NEWTON R. et YOUNG R. S. (*Canad. Journ. Research. C.*, 1940, **18**, 436). — L'analyse des racines (à portée de charrue) et des chaumes de plantation d'herbes ayant 1, 2, 3 et 5 ans, considérée en fonction des effets de séquence et jugée d'après l'absorption de N_2 dans les 2 premières moissons de blé suivant chaque plantation, montre que la teneur en N_2 des résidus restant après fenaison a une importance dominante. La luzerne est beaucoup meilleure que les autres herbes, car la quantité de N_2 qui revient dans le sol est plus grande et le rapport C/N dans les résidus d'après la fenaison est plus faible. La fléole donne la plus grande quantité de N_2 dans les résidus avec le plus faible pourcentage de fibre brute et le plus faible rapport de la fibre brute par rapport à l'extrait d'azote libre. Le brome donne une plus grande quantité de N, résiduel que l'ivraie. — **Id. IV. Potentiel d'oxydoréduction et production**

de gaz carbonique; MALLOCH J. G. et YOUNG R. S. (*Ibid.*, p. 142-150). — Les variations du potentiel d'oxydo-réduction des sols et des résidus de moisson sont dus principalement à l'action des microorganismes. On n'a pas observé de relation entre les mesures de potentiel et le rendement ou la composition des moissons dans le champ étudié. La différence entre les diverses plantes fourragères n'intervient plus dès que la décomposition a commencé. La plus grande production de CO_2 a lieu dans les sols sous les moissons de foin et spécialement après une plantation de luzerne suivie de brome. Il existe un rapport constant entre la production de CO_2 et la production de NO_3^- dans les résidus de moisson.

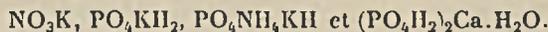
Propagation végétative des conifères. V. L'effet de l'acide indolyacétique et de solutions nutritives sur la pousse des racines de boutures de sapin de Norvège; GRACE N. H. et THISTLE M. W. (*Canad. Journ. Research. C.*, 1940, 18, 122-128). — Des boutures de sapin de Norvège ont été traitées par une série de solutions contenant de 1/729 à 400 parties p. 10⁶ d'acide indolyacétique. Ce traitement a pour résultat, quelle que soit la concentration, de réduire la pousse des racines et d'augmenter la mortalité des boutures. L'addition de sels nutritifs a le même effet. Cet effet est contraire à celui qui est observé lorsque les boutures sont traitées par de la poudre de talc contenant 4000 parties pour 10⁶ d'acide indolyacétique.

Action des microorganismes sur les graisses. II. Observation des globules non inoculés de triglycérides et d'acides gras et de la matière grasse du beurre dans un milieu d'agar-agar; CASTELL C. H. et GARRARD E. H. (*Canad. Journ. Research. C.*, 1940, 18, 158-168). — A la température ordinaire, il se forme plus ou moins vite des cristaux dans tous les globules de la matière grasse du beurre. La rapidité avec laquelle les cristaux se forment, leur conformation générale et leur texture varient considérablement suivant l'histoire antérieure du beurre, la température et les caractéristiques physiques et chimiques de l'agar-agar dans lequel la graisse est en suspension. Entre autres substances, CINa apporte des changements rapides dans la forme des globules et la texture des cristaux. Les cristaux de graisses pures en suspension dans l'agar-agar sont très différents des globules de graisse de beurre, mais la différence disparaît quand la graisse est en suspension dans une huile. La différence principale entre les graisses pures (trioleïde, trilauride, trimyristide, tripalmitide, tristéaride et leurs mélanges) et les acides gras correspondants, en suspension dans l'huile, est la tendance des acides gras à cristalliser à l'interface huile-graisse, alors que les graisses n'ont pas cette tendance. En dehors du sulfate de cuivre et du sulfate de bleu de Nil, on a utilisé un grand nombre d'autres matières colorantes pour distinguer les acides gras des graisses. Il semble que l'opacité observée dans les globules gras surmontant les colonies lipolytiques dans les émulsions de graisse dans l'agar-agar est due au moins autant à la formation rapide de cristaux de graisse qu'à la formation d'acides gras.

Différences de variétés dans les orges et les malts. IX. Teneurs en glucides de l'orge et leur rapport avec l'azote total et le poids pour 1000 de grain; AYRE C. A., SALLANS H. R. et ANDERSON J. A. (*Canad. Journ. Research. C.*, 1940, 18, 169-177). — En vue de pouvoir peut-être ensuite préciser les propriétés des malts obtenus, on a analysé 12 variétés d'orge obtenues dans différentes stations expérimentales du Canada en déterminant la teneur en amidon, l'extrait, la cellulose brute et la lignine: les résultats obtenus sont très divers. Le coefficient reliant la teneur en glu-

cide et N total n'est pas spécifique de la variété, mais sa valeur a un sens en ce qui concerne la quantité d'amidon obtenue; les coefficients partiels, indépendants de N total, entre l'amidon et le poids pour 1000 de grain sont significatifs de la variété, mais ceux qui font intervenir la cellulose brute et la lignine n'ont pas de sens. L'amidon et l'extrait caractérisent la variété.

L'effet de sels nutritifs contenus dans les désinfectants au mercure pour les graines sur la germination et la croissance hâtive du blé; GRACE N. H. (*Canad. Journ. Research.*, 1940, 18, 151-157). — On a traité les graines de blé en les pulvérisant avec du talc contenant 5 0 0 d'un mélange de chlorure et de bromure d'éthylmercure et 3 concentrations des sels suivants :



Cette méthode n'a donné aucun résultat en ce qui concerne la germination et la croissance hâtive des graines. Avec une seule espèce, NO_3K a accéléré la germination, cependant sans augmenter la valeur finale: mais tous ces sels sauf PO_4KH_2 ont augmenté le poids de la racine trois semaines après que les graines aient été plantées. Dans d'autres expériences, dans lesquelles on a ajouté simplement NO_3K au sel mercurique et où l'on a traité 4 espèces de graines, à diverses températures, on n'a observé aucune stimulation de la croissance de la racine.

Le bacon du Wiltshire canadien. II. Teneur en chlorure, nitrate et nitrite du bacon et de la saumure; COOK W. H. et WHITE W. H. (*Canad. Journ. Research. D.*, 1940, 18, 135-148). — Les analyses de différentes parties du bacon montrent que la teneur en Cl^- , NO_3^- et NO_2^- varie suivant le côté où l'on a prélevé l'échantillon; malgré ces différences, la qualité du produit n'est pas altérée. Suivant les installations, la composition des saumures est variable ainsi que le nombre et l'emplacement des injections de saumure. La teneur en Cl^- et NO_2^- dans les côtés du bacon dépend du nombre d'injections et la teneur en NO_3^- dépend de la concentration en NO_3^- de la saumure. Cependant les différences observées entre les échantillons peuvent être dues à la manière dont a été fait l'échantillonnage. — **III. p_{H} , potentiel d'oxydo-réduction et mesures diverses effectuées sur le bacon et la saumure;** COOK W. H. et CHADDERTON A. E. (*Ibid.*, p. 149-158). — Le p_{H} du bacon est relativement uniforme; cependant on a observé des différences avant une importance statistique entre les différents côtés de bacon quelle que soit la provenance. Il semble toutefois que le p_{H} du bacon varie légèrement avec le p_{H} de la saumure injectée, diminue avec la durée de contact avec la saumure et augmente à mesure que le temps s'écoule depuis la salaison. Les potentiels d'oxydo-réduction absolus sont douteux et cette propriété semble être fonction de la manière dont la salaison est pratiquée. La teneur en humidité du bacon est relativement constante, mais elle diminue pendant la maturation et le fumage. La teneur en protéine de la salaison employée varie suivant les établissements, mais il existe un rapport entre celle-ci et le p_{H} . — **IV. Corrélation entre les constituants et les propriétés du bacon;** COOK W. H. et WHITE W. H. (*Ibid.*, p. 159-163). — On remarque que les propriétés suivantes sont liées: teneurs en Cl^- et NO_3^- , teneurs en NO_3^- et Cl^- , teneurs en NO_3^- et p_{H} , teneurs en humidité et en Cl^- . Les deux premiers rapports tiennent sans doute à la composition de la saumure et à la manière dont la salaison est faite. Les deux derniers correspondent à une réelle corrélation entre les propriétés correspondantes: augmentation avec le p_{H} de la teneur en NO_3^- de la viande, diminution de la teneur en H_2O lorsque Cl^- augmente.

Différence avec la variété de la relation établie entre la teneur en protéides de la farine et le volume de la miché de pain; Mc CALLA A. G. (*Canad. Journ. Research. C.*, 1940, **18**, 111-121). — La farine étant traitée dans des conditions identiques, la teneur et la nature de la levure chimique étant les mêmes, on n'observe pas de rapport constant entre le volume de la miché obtenue et la teneur en protéides du pain. Ce rapport varie avec la variété de farine utilisée et les autres caractéristiques de celle-ci.

Sur la préparation et la conservation des extraits de légumes; MOREAU L. et VINET E. (*C. R.*, 1940, **211**, 187-189). — Des extraits de feuilles tonnées et de trognons de Choux ont été préparés par chauffage de 20 à 30 minutes à 60-65° avec addition ménagée de SO₂. Dans le cas du chou-pomme 63,8, 0/0 des matières minérales, 92,5 0/0 des matières réductrices et 23,0 0/0 des protéides passent dans les extraits. Il est probable que ceux-ci contiennent aussi une grande partie de l'acide ascorbique contenu dans la plante fraîche. La méthode est applicable à d'autres légumes : pissenlit, épinard, oseille, tomate. Les extraits se conservent 4 à 5 mois sans altération microbienne et communiquent le goût du légume aux potages neutres auxquels ils sont ajoutés.

La vitamine C dans quelques fruits; SAGASTUME C. A., MARANO I. et MENENDEZ B. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 193-196). — Détermination de l'acide ascorbique dans quelques fruits (oranges et citrons) et dans leur jus, soumis à différentes températures, et étude de la stabilité de l'acide ascorbique en solution aqueuse à différents pH, exposé à l'air, à la lumière, sous vide, dans l'obscurité, en atmosphère de CO₂, etc... Dans les jus d'orange et de citron, à 0° C et à la température ambiante, en atmosphère de CO₂, à la lumière solaire diffuse, la teneur en acide ascorbique ne varie que très peu au cours d'un essai de 25 jours.

Extraits de rhubarbe; ESTEVEZ T. A. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 49-59). — Après avoir passé en revue quelques méthodes officielles de préparation de divers types d'extraits de rhubarbe, on propose une nouvelle méthode qui a permis de préparer un extrait sans grandes difficultés et d'obtenir un bon produit. Parmi les procédés rencontrés dans les pharmacopées, pour la préparation d'extraits de rhubarbe, celui qui réunit le plus d'avantages est celui de la pharmacopée helvétique, 5^e édition.

La conservation des ferments lactiques pour usage thérapeutique; SAGASTUME C. A. et RIVERA V. (*Rev. Fac. Ciencias Quim.*, 1939 **14**, 111-114). — Une culture de bacille acidophile conservée dans un milieu constitué par une décoction de foie peptoné et de sérum de lait additionné d'amidon soluble a été maintenue en vie pendant plus de cinq ans.

Le sirop de Jaccoud, étude de sa formule; MACHADO J. E. et SONOL J. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 21-29). — Après avoir passé en revue les différentes formules données dans les diverses pharmacopées de ce sirop tonique stimulant et d'administration facile, on propose une nouvelle formule simplifiée tant au point de vue de sa composition qu'à celui de sa préparation.

Extraits fluides aromatiques d'écorce sacrée; ESTEVEZ T. A. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 141-151). — Étude des propriétés thérapeutiques de l'écorce sacrée, des recherches réalisées pour en obtenir les préparations pharmaceutiques, et des formules diverses inscrites dans les pharmacopées. La

formule officielle la plus satisfaisante est celle proposée par la pharmacopée argentine. On propose une nouvelle formule et un nouveau procédé pour préparer un extrait fluide d'écorce sacrée dépourvu de sa saveur amère et d'ingestion facile.

Alimentation des nourrissons et des enfants au moyen de jus pressé de pommes de terre crue; CATEL W. (*Deutsche med. Woch.*, 1941, **67**, 203-205). — A partir de 5 kg de pommes de terre on peut obtenir environ deux litres de jus de presse crû, dont la composition est la suivante : protéides 1,89 g 0/0, lipides 0,05 g 0/0, glucides 6,76 g 0/0, cendres totales 1,20 g 0/0, Cl 0,09 0/0, P 0,07 0/0, Ca 0,009 0/0, K 0,56 g 0/0, Na 0,014 g 0/0. A l'état frais, le jus contient 18,9 mg 0/0 d'acide ascorbique, dont la quantité tombe au bout de 24 h à 10,8-11,9 mg 0/0. La pomme de terre contient en outre 0,093 mg 0/0 d'aneurine et 0 05 mg 0/0 de vitamine B₂, qui doivent aussi passer dans le suc pressé. Ces vitamines ne sont d'ailleurs pas détruites par la conservation. De toute façon, par suite de la perte de la vitamine C, le suc de pomme de terre doit être absorbé le jour même.

Sur la teneur en graisse du lait et sur son augmentation par administration de vitamines; LUCADOU W. v. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 115-119). — L'administration de 5 g de Levure fraîche aux Vaches augmente la teneur du lait en substances grasses au cours de l'été. La lactoflavine, à la dose de 6 mg par jour et l'aneurine à celle de 50 mg n'ont aucune influence sur la teneur en beurre du lait pendant la même saison. Par contre, si l'on donne en une seule fois 20 mg d'aneurine et 0,6 mg de lactoflavine en même temps, le lait s'enrichit de beurre de 25 0/0. En hiver, il est possible d'avoir une augmentation moyenne du beurre de 13 0/0 pendant 3 semaines avec une dose de 0,2 g. du vitamine B₁ et de 0,02 g de vitamine B₂.

Recherches sur l'huile de foie de morue allemande et les préparations d'huile de foie de morue; KERN W. et HEESCH A. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 313-326). — Expériences sur des Rats et des Poussins dont la ration alimentaire a été additionnée d'huile de foie de morue. Les huiles étudiées étaient de qualités diverses, conservées sous azote ou exposées à l'air et à la lumière pendant plusieurs mois. Aucun des animaux en expérience n'a présenté de signes d'intoxication.

Etude sur la préparation et l'utilité de l'eau distillée stérile; KNÖLL H. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 212-225).

Préparation de saccharates alcalins de bismuth; DOAK G. O. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 108-111). — Le saccharate de K en solution faiblement potassique est agité avec une suspension d'hydroxyde de Bi, il se forme un saccharate-dipotassique-dibismuthique C₆H₈O₁₀Bi₂K₂H₂O. Préparation à partir de ce corps, ou en utilisant la même technique, de l'acide dibismuthyl saccharique, des saccharates disodique-dibismuthique et mono-sodique-mono-potassique-dibismuthique. Le saccharate de K et Bi est un complexe plus stable que les tartrate et gluconate correspondants.

Essai biologique de l'Aconit; CHRISTENSEN B. W. et NELSON J. W. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 97-101). — L'aconitine est le principe actif analgésique de l'Aconit. Elle est probablement la seule substance émétique de cette plante. La détermination de la dose émétique minima peut servir à fixer la teneur en aconitine : cette méthode appliquée au Pigeon se révèle simple, rapide, économique.

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

Microgramme et millimicrogramme; (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 359). — Le comité de nomenclature américain recommande de désigner par « microgramme » 0.001 mg que l'on représente par μ et de désigner par millimicrogramme 0,001 μ que l'on représente par $m\mu$. On doit éviter l'emploi des termes gamma et milliganima.

Vase à pesée pour le dosage de précision des alcalis concentrés en l'absence d'anhydride carbonique; NAHINSKY P. et LAITINEN H. A. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 417). — Erlenmeyer de 125 cm³ en pyrex bouché par un double bouchon rodé et comportant sur les côtés deux tubulures munies de robinets, l'une affleurant à la partie supérieure du vase, l'autre prolongée à l'intérieur par un tube plongeant au fond du vase. On décrit la méthode de titrage utilisée avec cet appareil.

Erreur due aux différences de température dans les pesées; BLADE E. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 331-331). — Lorsqu'il existe une différence de température entre l'objet à peser et la balance, il se produit une erreur de pesée en relation linéaire et de signe opposé à cette différence, prise par rapport à la température de la balance. Un morceau d'acier inoxydable poli de 17,376 g donne une erreur maxima de 0,05 mg par degré C., pour des différences allant jusqu'à 15° dans les deux sens. Un creuset de porcelaine ordinaire pesant 16,486 g donne une erreur maxima de 0,19 mg par degré C., mais cet effet disparaît plus rapidement que dans le cas de l'acier, et en général en moins de 15 minutes. Le zéro de la balance se déplace temporairement quand on pèse un objet chaud ou froid, d'où erreurs de pesée. La balance à amortisseur magnétique est particulièrement adaptée à l'étude des problèmes de pesée en fonction du temps.

Filtrations et cristallisations chaudes simples; DAWSON J. W. et DEHN W. M. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 317). — Appareil construit à l'aide de matériel courant de laboratoire et permettant d'effectuer, dans des conditions pratiques, des filtrations ou des cristallisations à chaud.

Appareil à filtration; KING J. F. et PRIEST H. F. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 418-419). — Appareil mécanique permettant de maintenir un bécher au-dessus d'un entonnoir à filtration, et un agitateur contre la bec de ce bécher pour guider le liquide. Un système démultiplicateur fait pencher lentement le bécher, ce qui permet de décanter complètement jusqu'à la dernière goutte de liquide, puis de filtrer le précipité contenu dans ce bécher. L'utilité de cet appareil se fait sentir surtout pour les précipités gélatineux.

Élimination du soufre de la verrerie de laboratoire; WILSON H. S. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 415). — Pour enlever S de la verrerie de laboratoire, il n'est besoin que d'eau, chaude ou froide. Laisser séjourner l'eau dans la verrerie pendant au moins 24 heures, puis gratter les parois à l'aide d'un canif ou d'un agitateur. Dans les cas les plus difficiles, chauffer S qui coulera le long des parois, puis refroidir et traiter à l'eau. S se détache et tombe au fond du récipient.

Réactifs pour analyse minérale qualitative. Caractérisation microscopique du potassium; FREDIANI H. A. et GAMBLE L. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 22-43). — Etude critique de 30 réactifs pour l'identification de K. 1° *Groupe I*: Réactifs dont le comportement a déjà été décrit avec exactitude dans la bibliographie. Les auteurs ont contrôlé leur sensibilité et déterminé certaines valeurs manquantes: (NO₃)₃Bi, acide chloroplatinique, nitrite de Cu^{II} et Pb, dipicrylamine, jaune de naphthol S, acide phosphomolybdique, cobaltonitrite de Na, MnO₄Na: 2° *Groupe II*: Réactifs dont la sensibilité et la spécificité n'ont pas encore été étudiées. La limite de sensibilité et la limite de dilution ont été déterminées en prenant des gouttes de 0,03 cm³ de la solution d'essai et de la solution du réactif; la réaction est considérée comme négative s'il ne se produit rien après 3 minutes. Les réactions caractéristiques sont présentées par 15 microphotographies. Réactifs: diinitro-2,4-phénol, diène ou hymotal (=réactif de Wildman; mélange d'une solution de sulfates d'alcoyles et de Na dans lequel les radicaux alcoyle sont ceux des alcools formés par la réduction des acides gras du beurre de coco), acide fluoborique, acide nitrobarbiturique, ClO₂H, acide phosphotungstique, acide picrique, acide picrolonique, acide silicotungstique, hexanitrite de Pb, Na et Co, hexanitrite de Pb, Na et Ni, nitro-5-chloro-6-m-toluènesulfonate de Na, acide tartrique, trinitro-2,4,6-m-crésol, trinitro-2,4,6-résorcine, réactif de Wikul (=modification du réactif de Fischer), sulfate de Zr: 3° *Groupe III*: Réactifs inutilisables pour identifier K: rouge d'alizarine S, molybdate d'au monium, dinitro-2,6-phénol, p-nitrophénol, tungstate de sodium.

Solutions stables de dichloro-2,6-benzénone-indophénol; STONE I. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 415). — Les solutions aqueuses du sel de Na du dichloro-2,6-phénol-indophénol, utilisées comme indicateur d'oxydo-réduction, sont relativement instables. Des solutions stables ont été obtenues par dissolution de ce sel dans le dioxane acidifié par CH₂ClCO₂H glacial. La vitesse d'évaporation du dioxane n'est pas sensiblement plus élevée que celle de l'eau; cependant, au cours du titrage de la vitamine C en utilisant cet indicateur, ne pas ajouter plus de 10 0/0 du volume total de solution dioxanique, car la présence de quantités excessives de dioxane peut diminuer la sensibilité du virage.

Le papier photographique gélatine-argent, réactif dans l'analyse à la goutte; SCHWANZ G. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 369-372). — Le papier photographique à base de gélatine et d'un sel d'Ag développé jusqu'au noir complet voit son pouvoir réflecteur accru par immersion dans l'eau chaude. Ce phénomène est empêché par tous les mercaptans et sélénomercaptans, par certaines substances hétérocycliques contenant des groupes imines, par les sels des métaux plus nobles que Ag, par les iodures et par les substances qui perdent facilement Se ou Te. Sur cette réaction est basée une méthode microanalytique de détection de ces substances qui permet de détecter des concentrations de l'ordre de 1 pour 100.000. Placer une goutte de la solution à étudier sur le papier réactif bien exposé à la lumière, développé, lavé et séché. Laisser sécher et plonger dans l'eau à 70-90° C. La réaction est

positive si l'emplacement de la goutte est noir sur fond gris. Le papier, séché ensuite, peut être conservé comme preuve de la réaction.

Détection systématique des thiocyanates, iodures, bromures et chlorures; HART D. et MEYROWITZ R. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 318-320). — Nouvelle méthode de détection systématique des thiocyanates, iodures, bromures et chlorures n'utilisant pas l'ion Ag comme réactif de groupe. On a sélectionné des méthodes d'identification de chacun de ces ions par action de Fe^{+++} par SCN^- ; O_2H_2 pour libérer I_2 qui est alors extrait à l'aide de Cl_4C ; MnO_4K pour libérer Br_2 , qui est également extrait à l'aide de Cl_4C ; et Ag^{+++} pour détecter Cl^- qui reste. Pour ces réactions d'identification, les anions gênants sont $\text{Fe}(\text{CN})_6^{---}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{----}$, S^{--} , CN^- , AsO_3^{---} , $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$, SO_3^{--} , $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$ et $(\text{CO}_2, \text{CHOH}, \text{CHOH}, \text{CO}_2)^{--}$. Cette méthode permet de déceler 1 mg de thiocyanate, d'iode ou de chlorure, et 3 mg de bromure dans 3 cm^3 de solution.

Contribution à la microanalyse minérale; HECHT F., KROUPA E. et KOSS-ROSENGVIST I. T. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 91-99). — Analyse de quelques minéraux radioactifs au moyen de l'analyse microchimique.

Dispositifs simples pour les analyses au moyen d'indicateurs fluorescents; DÉRIBÉRE M. (*Ann. Chim. Anal.* (2), 1941, **23**, 123-125). — Description de deux dispositifs simples s'adressant aux débutants qui s'engagent dans cette voie analytique.

Sur la sensibilité des réactions chimiques I; SCHLEICHER A. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **121**, 86-90). — Pour déterminer qualitativement la sensibilité des réactions chimiques, la limite de dilution (Verdünnungsgrenze) est préférable à la concentration limite (Grenzkonzentration); elle sera exprimée par le quotient cm^3/γ — (II et III); Id. *Ibid.* 1941, **121**, 183-189). — L'auteur complète sa précédente communication (*id.*, 1941, **121**, 86) relative à la sensibilité des réactions exprimée par le quotient cm^3/γ . — IV. Réactions des composés organiques; KARAOGLANOV Z. *Ibid.*, 1941, **121**, 92-127). — 1° Composés étudiés : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, HCHO , CH_3CHO , CCl_3CHO , furfural, $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$, HCOOH , $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$, acide tartrique, carbamide, glucose, lactose, saccharose, amidon : 2° Principaux réactifs utilisés : I + HOK, réactif de Tollens ($\text{NO}_2\text{Ag} + \text{HOK} + \text{NH}_3$), liqueur de Fehling, réactif de Schiff (fuchsine bisulfite), chlorhydrate de diphenylhydrazine, réactif de Nessler, réactif de Nylander; 3° Influence des facteurs : temps, chaleur, dilution des solutions, concentration des réactifs. Nombreux tableaux récapitulatifs.

Sensibilité des réactions organiques; KARAOGLANOV Z. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **121**, 190-209). — (4^{me} partie) (*cf. id.*, 1941, **121**, 92; 1^{re} *Combinaisons étudiées* : phénol, aniline, résorcine, pyrogallol, acide salicylique; 2^o *Principaux réactifs utilisés* : eau de Br, I_2 , Cl_3Fe , NO_2H , NO_2Ag , liqueur de Fehling, HOK; 3^o *Facteurs* : temps, dilution, concentration, température, acidité, alcalinité.

Analyse indirecte systématique II. Développement de l'analyse volumétrique indirecte; FUCHS P. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **121**, 305-347).

Influence de la concentration sur l'intensité des lignes des spectres d'étincelle; DE BOER F. (*Z.*

Elektrochemie, 1940, **46**, 591-594). — On a étudié les variations d'intensité des raies de Sn et Pb avec la dilution. La formule générale $\log I = a \log C + b$ ($I =$ intensité, $C =$ concentration, a et b étant des constantes) peut se simplifier, pour les faibles concentrations, en faisant $a = 1$. L'écart entre a et 1 est attribuable à une absorption par la vapeur.

Répartition des intensités des lignes spectrales sur le parcours de l'étincelle; DE BOER F. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 594-595). — Les électrodes étaient l'une en Sn pur, l'autre en un alliage Sn + 70/0 d'atomes de Pb, chacune d'elles, étant, à tour de rôle, anode ou cathode. Les intensités des raies varient, sur le trajet de l'étincelle, d'une façon différente suivant que l'électrode contenant du plomb est anode ou cathode.

Correction d'une formule de calcul dans le livre de Robert Bunsen : Méthodes gazométriques (1); KOELSCH H. (*Z. anal. Chem.*, 1941 **121**, 84-86). — Correction d'une formule permettant de déterminer la combustion d'un mélange de 4 substances gazeuses combustibles (ex : $\text{CO} + \text{H}_2 + \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$). L'ouvrage (2^{me} et dernière édition) date de 1877.

Sur la thermodiffusion (séparation thermique de mélanges de gaz. II); SCHMAL N. G. et SCHEWE J. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 203-212). — Un mélange de 2 gaz étant contenu dans deux tubes communicants, si on établit une différence de température entre les deux tubes, le mélange s'enrichit en gaz lourd dans le tube froid et en gaz léger dans le tube chaud. Le pourcentage de séparation (différence des pourcentages en un des gaz dans les deux tubes) tend vers un équilibre dont la valeur et la durée d'obtention dépendent de la nature des gaz, de la température du tube chaud (le tube froid étant à la température ordinaire), de la concentration relative des gaz, et de la pression. La vitesse d'obtention de l'équilibre augmente avec le rapport des vitesses moléculaires moyennes des 2 gaz. Le pourcentage de séparation est proportionnel à $\log T_2/T_1$. La relation entre $\log (P_A/P_B)_{T_2}$ et $\log (P_A/P_B)_{T_1}$ est linéaire. (P_A et P_B sont les pressions partielles des 2 gaz dans chacun des 2 tubes, dont les températures sont T_1 et T_2). Le pourcentage de séparation décroît quand la pression augmente, cette décroissance étant d'ailleurs peu importante, surtout pour les pressions inférieures où égales à 1,5 atm.

Séparation par diffusion thermique de différents gaz de même poids moléculaire; WALL F. T. et HOLLEY C. E. Jr. (*J. Chem. Physics*, 1940, **8**, 348). — Premiers essais en vue de déterminer expérimentalement l'influence de facteurs autres que la masse sur cette méthode de séparation, sur les mélanges $\text{CO}_2\text{-C}_2\text{H}_6$, $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{O}$, CO-N_2 , $\text{CO-C}_2\text{H}_4$, et $\text{N}_2\text{-C}_2\text{H}_4$. Saut pour CO-N_2 la séparation est notable.

Microanalyse des gaz; acétylène, benzène et quelques modifications de procédés; BLACET F. E., SELLERS A. L. et BLAEDEL W. J. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 356-357). — Méthode d'analyse de l'acétylène en présence de propylène et de CO utilisant comme réactif absorbant une pâte faite à partir de $(\text{CN})_2\text{Hg}$ en poudre humecté avec une quantité juste suffisante de HOK 6n. La pâte est séchée au four électrique et placée dans le gaz étudié. Dans la microanalyse des vapeurs de benzène, SO_4H_2 fumant et le cyanure de nickel ammoniacal sont aussi satisfaisants l'un que l'autre comme réactifs d'absorption. On décrit un nouveau tube à combustion pour les gaz et une nouvelle méthode de préparation du réactif OCu-HOK pour l'absorption de H_2 .

Dosage volumétrique du fluor au moyen de la laque colorée zircone-alizarine; NÖLKE F. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **121**, 81-84). — *Principe* : Comme la signalé de BOER (*Chem. Weekbl.* 1924, **21**, 404) les ions F⁻ libèrent l'alizarine de la laque zircone-alizarine et, par suite, le virage du violet au jaune permet de les caractériser. Cette laque est insoluble dans l'alcool amylique alors que l'alizarine lui communique une coloration jaune. L'auteur propose une méthode de dosage de F⁻ basée sur ces 2 propriétés : la solution acétique du composé fluoré est versée à l'aide d'une burette dans la solution de zircone alizarine renfermant l'alcool amylique, en agitant vivement après chaque addition; le titrage est terminé quand l'alcool amylique est coloré en jaune. La solution rouge-violet de zircone-alizarine est obtenue en mélangeant une solution aqueuse et chlorhydrique de [NO₃]₂Zn avec une solution aqueuse d'alizarine sulfonate de Na.

Détermination volumétrique de l'eau par la méthode de Fischer. Application aux produits industriels; ALMY E. G., GRIFFIN W. C. et WILCOX C. S. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 392-396). — Application à la méthode volumétrique de Fischer de dosage de l'eau dans les liquides organiques et dans les solides, d'une méthode potentiométrique permettant d'apprécier plus aisément le point de virage. Avec l'aide de deux électrodes, l'une de Pt, l'autre de W, on arrive à réaliser un montage permettant le dosage de l'eau dans les substances les plus diverses, telles que huiles, graisses, collés, produits volatils, avec rapidité et une précision supérieure à 0,5 0/0 d'erreurs.

Nouvelle réaction très sensible de l'eau oxygénée; DENIGES G. (*Ann. Chim. anal.*, 1910 [3], **22**, 248-249). — *Réactif*: solution ammoniacale de Fe(CN)₆Ag₃. *Réaction*: formation (louche ou précipité) de Fe(CN)₆Ag₄, microcristaux ayant l'aspect de rhombes ou de prismes pyramidaux allongés et insolubles dans NH₃. *Dosage*: ou par néphélométrie ou par la méthode cyanoargentimétrique de l'auteur; la décomposition de 1 mol. de O₂H₂, entraîne celle de 8 mol. d'NO₃Ag, puisque:

$$2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3 + 2\text{NH}_4\text{OH} + 8\text{NO}_3\text{Ag} + \text{O}_2\text{H}_2$$

$$\rightarrow 2\text{Fe}(\text{CN})_6\text{Ag}_3 + 6\text{NO}_3\text{K} + 2\text{NO}_3\text{NH}_4 + 2\text{OH}_2 + \text{O}_2$$
 1 cm³ NO₃Ag 0,10 N = 0 mg 425 O₂H₂.

Dosage coloré du soufre élémentaire par la pyridine et d'autres solvants; SOMMER H. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 368-369). — La pyridine est un excellent solvant pour S cristallisé ou amorphe. La matière à analyser est soumise à l'extraction avec de la pyridine chaude et la solution obtenue, filtrée, est additionnée de un dixième de son volume de HONa 2 n. Après une légère agitation à la température ordinaire on note immédiatement la couleur de la louche de pyridine. Cette couleur donne une estimation approchée de la quantité de S présente. On peut déceler des teneurs de 2 microgrammes par cm³ par une faible couleur bleue. Pour les teneurs plus élevées la teinte passe du bleu au vert puis au rouge brun.

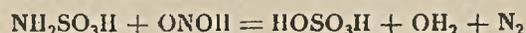
Détermination volumétrique de petites quantités de baryum et de sulfate à l'aide du rhodizonate de baryum comme indicateur; détermination du soufre dans les pyrites de fer; MILLER C. C. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 401-406). — On utilise une suspension stable de la variété écarlate du rhodizonate de baryum dans l'éthanol, en solution diluée faiblement acide dans certaines conditions standard. La précision des meilleures analyses est d'environ 1 0/0 pour 4 à 20 mg de sulfate. En présence de 10 mg de sulfate il y a des quantités équivalentes de plusieurs cations comprenant Al et des ions ferreux: les ions phosphate à concentration moitié provoquent une erreur de 2 0/0.

En appliquant la méthode au soufre sur des échantillons de 10 mg de pyrite de fer, on obtient des résultats qui sont d'accord à moins de 1 0/0 avec ceux obtenus gravimétriquement sur un décigramme.

Sur une nouvelle cause d'erreur dans le dosage du soufre à l'état de sulfate de baryum; SCHLEICHER A. (*Z. anal. Chem.*, 1911, **121**, 90-92). — 1° Le filtre retient Cl₂Ba par adsorption; ce sel ne peut être éliminé, même par de nombreux lavages à l'eau chaude; 2° Pour éviter cette adsorption, il convient, avant d'utiliser le filtre, de l'imprégner de ClH concentré, puis de le laver avec de l'eau chaude.

Contribution au dosage du soufre des sulfures dans les scories, les résidus de grillage et les blends grillées; ZRUTZIUS J. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **121**, 254-258). — *Principe*: 1° S est transformé en SH₂ au moyen de ClH + Fe en présence de Cl₂Sn, qui a pour but de réduire Cl₂Fe à l'état de Cl₂Fe lequel n'a aucune action sur SH₂; 2° titrage de SH₂ par gravimétrie ou volumétrie.

Détermination gazométrique de l'acide amido-sulfonique; MEUWSEN A. et MERKEL H. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 89-93). — Ce mémoire montre que en utilisant la réaction de décomposition de l'acide amido-sulfonique par l'acide nitreux:



on peut doser ce premier composé aussi bien par mesure volumétrique de l'azote que par gravimétrie de l'acide sulfurique résultant.

Détermination du sulfure de carbone dans l'air au moyen du cuivre et de la diéthylamine dans le méthoxy-2 éthanol; MOREHEAD F. F. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1910, **12**, 373-374). — La méthode à la diéthylamine en présence d'ions Cu⁺⁺⁺ pour la détermination de S₂C a été rendue suffisamment sensible pour déterminer les faibles concentrations dans des prises d'essai d'air assez faibles par l'emploi du méthoxy-2-éthanol comme milieu de réaction. La loi de Beer est suivie de façon satisfaisante entre 1 et 30 microgrammes, des concentrations plus fortes donnant des couleurs trop denses pour une comparaison précise. Les résultats sont comparables à ceux de la méthode au xanthate. On décrit un nouveau type de tube d'absorption très satisfaisant et très simple.

Détermination volumétrique des sélénites; SOTH G. C. et RICCI J. E. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 328-329). — Modification de la méthode directe de Gooch basée sur la réduction du séléniate en sélénite à l'aide d'un acide halogéné, la distillation de l'halogène libéré dans une solution de IK et le titrage de I₂ par une solution de S₂O₄Na₂ de titre connu. L'appareil utilisé, entièrement en verre, permet de se passer du courant de CO₂ préconisé par Gooch, la vapeur d'eau dégagée dans la distillation étant suffisante pour entraîner tout l'halogène libéré. L'ion SO₄⁻⁻⁻, qu'il faut éliminer pour le dosage gravimétrique de SeO₄⁻⁻⁻, peut être ici présent. Il n'y a que les agents oxydants qui pouvant libérer l'halogène dans la solution sont à éviter.

Analyse de l'azote nitreux; REINDOLLAR W. F. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 325). — NO₂Na d'un degré de pureté suffisamment élevé pour servir de référence primaire dans la détermination de l'azote nitreux est relativement facile à préparer. Son emploi supprime le retard fourni par l'emploi de NO₂Ag et permet la préparation de trois dilutions du réactif en un

temps très court. Comme NO_2Na est relativement bon marché et sa solution rapidement préparée, elle peut être obtenue au moment de l'emploi et on élimine ainsi la question du détitrage d'une solution ancienne.

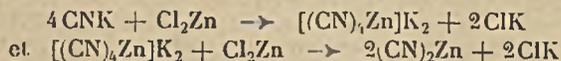
Dosage de l'acide phosphorique par pesée du phosphate ammoniaco-magnésien; LEDERLE P. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 121, 241-254). — Précipitation de P_2O_5 à l'état de PO_4MgNH_4 , lavage d'abord avec NH_3 , puis $\text{CH}_3\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ dessiccation dans le dessiccateur à vide et pesée; le poids trouvé multiplié par le facteur empirique 0,2759 (au lieu du facteur habituel 0,2894) fournit la teneur 0/0 en P_2O_5 du précipité; 2° Application au dosage de P_2O_5 dans les scories Thomas. La même méthode peut être utilisée pour doser Mg.

Contribution au dosage volumétrique de l'acide borique; SCHÄFER H. et SIEVERTS A. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 121, 161-169). — On peut titrer volumétriquement $\text{B}(\text{OH})_3$ en présence de Zn, Pb, Al, Fe et Ni à condition d'éliminer ces derniers par précipitation à l'état de combinaison avec l'o oxyquinoléine (oxine) puis filtration.

Contribution au dosage volumétrique de l'acide borique; SCHÄFER H. et SIEVERTS A. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 121, 170-183). — Principe : 1° Élimination des métaux lourds à l'état d'o-quinoléinates, filtration, puis dosage volumétrique de $\text{B}(\text{OH})_3$ dans le filtrat après activation au moyen du sucre inverti ou du mannitol, en présence de pourpre de bromo-crésol, à l'aide d'une solution de HONa 0,10 n. Inutilité d'éliminer Zn, Ni, Cd, Co, Mn, les sels ammoniacaux, As_2O_3 et même, s'ils existent en petites quantités, SiO_2 , PO_4H_3 , As_2O_5 . — Méthode pour titrer $\text{B}(\text{OH})_3$ dans les bains de Ni et les silicates.

Nouvelle réaction spécifique de l'acide borique; MICHEL F. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 63-72). — Principe : addition, au cours de la réaction $(\text{HO})_3\text{B} + \text{curcuma}$ (réaction de Robin), d'un acide organique, de préférence acide salicylique ou acide β -naphthoïque : formation de couleurs ayant une certaine ressemblance avec les anthocyanes ou les cyanines des fleurs bleues; par action de NH_3 diluée ou de CO_3Na_2 , les teintes obtenues deviennent bleues ou bleu-vert; on obtient les mêmes colorations sous l'action de HONa ou HOK en solution diluée, mais les teintes sont moins stables. Plusieurs de ces matières colorantes peuvent être utilisées comme indicateurs. Possibilité de caractériser à l'aide de cette réaction certains acides organiques.

Dosage volumétrique du cyanure libre dans les bains pour la séparation électrolytique du zinc et du laiton; NÖLKE F. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 122, 6-11). — Principe : séparation des bases et des carbonates alcalins avec $\text{Cl}_2\text{Ba} + \text{Cl}_2\text{Mg}$, puis titrage avec une solution de Cl_2Zn 0,10 n ajoutée jusqu'à trouble persistant :



Dosage pouvant être effectué en 10 minutes avec une approximation de 0,20 à 0,30 g CNK 0/00.

Détermination rapide du quartz dans le feldspath; MAC INTYRE G. H. et BOZSIN M. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 326-328). — Méthode rapide basée sur le fait que le quartz non fondu est anisotrope et que lorsqu'un mélange vitreux pulvérisé est examiné au microscope polarisant entre nicols croisés, le nombre de grains de quartz dans une surface définie peut

être compté, ceux-ci apparaissant brillants ou colorés, tandis que le verre reste obscur. Dans cet examen les grains de quartz en position d'extinction restent sombres, mais comme les étalons de comparaison sont examinés de la même manière, l'erreur s'annule.

Détermination des matières non volatiles contenues dans les précipités de silice; BILLHEIMER J. S., FAUST P. H. et SWIFT E. H. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 409-411). — Étude expérimentale des différentes méthodes de détermination du résidu non-volatil dans les précipités de SiO_2 calcinée par volatilisation de SiO_2 avec FH Pour toutes ces méthodes on peut substituer avantageusement un traitement à ClO_4H et à $(\text{CO}_2\text{H})_2$ à celui à SO_4H_2 communément utilisé. Des essais effectués avec des acides organiques à haut point d'ébullition n'ont montré aucun avantage à leur emploi.

L'acide p-oxyphénylarsinique comme réactif spécifique pour précipiter le titane dans l'analyse des minerais de titane; RICHTER F. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 121, 1-16). — Étude critique du réactif de SIMPSON et CHANDLEE (*Ind. Eng. Chem.*, 1938, 10, 642); 1° quantité de réactif à utiliser : 8 à 10 fois la quantité d'oxalate présent (soit 3 à 4 g de p-oxyphénylarsinate de Na pour 64 mg de O_2Ti); 2° Acidité de la solution : 1,2n pour un volume de 140 cm^3 , et pour une quantité de 20 à 100 mg de O_2Ti , soit 2 à 4 g de p-oxyphénylarsinate de Na; 3° On doit éviter un excès de SNCNH_4 ; pour séparer Fe d'avec Ti, soit 1 g de SNCNH_4 pour 64 mg O_2Ti .

Sensibilité de la précipitation de la zirconite par un phosphate ou par l'acide phénylarsinique; HACKL O. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 122, 1-3). — L'acide phénylarsinique est un réactif beaucoup moins sensible pour précipiter ZrO_2 que PO_4HNa_2 , d'où l'impossibilité de l'utiliser pour caractériser des traces de Zr dans les roches.

Décomposition de la cassitérite par fusion avec le borax. Détails sur son analyse chimique complète; BORNEMAN-STARIKKEVITCH I. D. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, 24, 353-356). — On fond 3-4 g de borax dans un creuset de platine; on ajoute 0,2 à 0,3 g de cassitérite; on chauffe à 900°. La fusion est difficile, il est nécessaire d'agiter par moments avec une spatule de platine et le couvercle du creuset doit être agencé de façon à fermer complètement malgré la présence de la spatule. Après fusion complète et refroidissement, on ajoute de l'eau. 5-10 cm^3 SO_4H_2 et 50 cm^3 ClH , on dissout à chaud, réduit par Al et titre l'étain iodométriquement. On dose Si, Ti, Zr, Nb, Ta, Fe, Mn sur une autre portion de matière, après réduction par l'hydrogène. (Anglais.)

Détermination du sodium en présence d'autres métaux; ELLIOTT E. C. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 416-417). — La méthode de détermination de petites quantités de Na par l'acétate double de magnésium et d'uranyle peut être utilisée avec succès en présence de Gl, Ce, La, Nd, Ti, Th, V et Zr. On peut éliminer SiO_2 présente par FH et SO_4H_2 , Cb et Ta précipitent dans le réactif acide, mais on peut éliminer ces deux éléments avant la détermination de Na.

Extraction des alcalis dans les roches. Modification de l'extraction de Smith J. L. consistant à utiliser le chlorure de baryum comme fondant; STRUVENS R. E. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 413-415). — Modification de la méthode de Smith J. L. (*Ann. J. Sc.*, 1871, 1, 269) d'extraction des alcalis des roches et minéraux silicatés, dans laquelle on remplace CaNH_2 ,

habituellement utilisé dans les mélanges pour fusions par Cl_2Ba . Les deux méthodes sont de valeur équivalente pour l'extraction des alcalis, mais cette modification conduit à un gain net de temps par suppression du chauffage lent préliminaire destiné à l'élimination de NH_3 . De plus, les sulfates sont séparés automatiquement de la solution en SO_4Ba , ce qui permet de l'employer avantageusement dans l'analyse des alunites riches en sulfates. La présence de Mg^{++} ne semble pas affecter les résultats.

Dosage iodométrique des hydroxydes alcalino-terreux en présence des carbonates; KOSZEGI D. et SOLT A. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 12, 52-56). — 1° Addition d'un excès d'une solution de Cl_2Mn , en présence de saccharose pour dissoudre les hydroxydes alcalino-terreux : $2\text{OH}^- + \text{Mn}^{II} = (\text{HO})_2\text{Mn}$; 2° oxydation de $(\text{HO})_2\text{Mn}$ au moyen de O_2H_2 : $2(\text{HO})_2\text{Mn} + \text{O}_2\text{H}_2 + \text{O} = 2(\text{HO})_3\text{Mn}$; 3° addition de CIII : $6(\text{HO})_3\text{Mn} + 6\text{CIII} = 6\text{Cl}_2\text{Mn} + 8\text{OH}^- + \text{Cl}_2$; 4° addition de IK et titrage de I_2 libéré avec une solution de $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$, 0,05 n en présence d'empois d'amidon; $1\text{ cm}^3 \text{ S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$ 0,05 n = 0,00856 $(\text{HO})_2\text{Ba}$, 0,00608 $(\text{HO})_2\text{Sr}$ et 0,0030 $(\text{HO})_2\text{Ca}$.

Dosage rapide de la magnésie dans les dolomies; FOUQUET R. et CAPDECOMME L. (*Ann. Chim. anal.*, 1940 [3], 22, 303-303). — Méthode basée sur : 1° la grande différence de solubilité entre SO_4Ca et SO_4Mg ; 2° l'accroissement des conductivités électriques des solutions saturées en SO_4Ca en fonction de leur teneur en SO_4Mg .

Sur le dosage spectroscopique de petites quantités de glucinium dans les alliages de magnésium; BEERWALD A. (*Z. Elektrochemie*, 1939, 45, 833-835). — On dissout les alliages dans CIII dilué, évapore partiellement et dépose $0,01\text{ cm}^3$ de solution (contenant 1 g de métal dans 40 cm^3) sur charbon spectroscopiquement pur, sur lequel on produit des étincelles électriques. On compare l'intensité du doublet 3131,06 Å — 3130,42 Å du glucinium avec celles que donnent des alliages étalons. On peut doser à 0,001 0/0 près des teneurs en Gl comprises entre 0,001 0/0 et 0,01 0/0 dans des alliages contenant de fortes proportions d'Al.

Note sur la précipitation de l'aluminium sous forme d'hydroxyde; KOENIG E. W. (*Chem. Anal.*, 1941, 30, 15). — On opère la précipitation en présence de pourpre de bromaresol comme indicateur de pH .

Détermination de l'indium par les microméthodes; ROYER G. L. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 439-440). — Description d'une méthode micro-électrolytique de dosage de In basée sur le principe des méthodes de Sand et de Fischer et Schleicher. On opère sur une quantité de solution représentant environ 2 mg de In . L'électrolyse, effectuée dans l'appareil de Clarke et Hermance, dure une trentaine de minutes sous 3 volts à 70-80° C. On décrit aussi une seconde micro-méthode de dosage de In basée sur le principe de la méthode de Benedetti-Pichler pour la détermination de Al . On précipite In par l'hydroxy-8-quinoléine en solution acétique en présence d'acétate d'ammonium.

Méthode générale de recherche fine des terres rares par luminescence; SERVIGNE M. (*Ann. Chim. anal.*, 1940 [3], 22, 273-280). — L'auteur emploie comme substance solide diluante le tungstate de Ca impur et l'excitation par la lumière ultra-violet pour l'obtention de spectre d'émission. Mode opératoire détaillé des deux dispositifs utilisés.

Séparation de terres rares à partir d'apatite, au

cours du traitement acide; VOIFKOVITCH S. L. et LOGINOVA A. I. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, 25, 123-125). — Dans le traitement industriel des apatites par SO_4H_2 , 20 à 40 0/0 des éléments rares passent dans la solution de PO_4H_3 , les 80 à 60 0/0 restants précipitent avec SO_4Ca . La neutralisation fractionnée de PO_4H_3 brut par OCa , CO_3Ca , ammoniacale, CO_3Na_2 , permet d'obtenir un précipité de tête contenant, suivant les neutralisants, 50 à 90 0/0 des oxydes d'éléments rares présents dans l'acide, leur teneur dans ce précipité variant de 6 à 24 0/0. Elle peut être augmentée par dissolution dans CIII , précipitation par NH_3 , CO_3Na_2 ou HONa titration et lavage. La récupération des éléments rares du précipité de SO_4Ca est envisagée au cours de la transformation : $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{CO}_3(\text{NH}_4)_2 = \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + \text{CO}_3\text{Ca}$, ces éléments se retrouvant dans le précipité de CO_3Ca . (Anglais.)

Oxydimétrie des cérates. Préparation et stabilité des solutions; SMITH G. F. et GETZ C. A. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 339-340). — On a préparé 18 solutions des ions nitrate- et perchlorate-cérate ($\text{NO}_3)_2\text{Ce}^{++}$ et $(\text{ClO}_4)_2\text{Ce}^{++}$ avec différentes concentrations de NO_3H et de ClO_4H , et on a déterminé leur stabilité dans diverses conditions et pour des intervalles de temps étendus. Il se produit une décomposition photochimique faible mais décelable dans le cas des solutions conservées à la lumière diffuse du jour. Les solutions montrant la plus haute stabilité sont les solutions dans NO_3H et dans ClO_4H de $(\text{NO}_3)_2\text{Ce}(\text{NH}_4)_2$ entre 1 et 3 molécules-grammes au litre. Les solutions dans ClO_4H de $(\text{ClO}_4)_2\text{CeH}_2$ doivent être retirées à intervalles rapprochés. La stabilité de toutes ces solutions s'accroît avec le temps, ce qui montre l'influence de l'accumulation d'ions Ce^{+++} dans l'abaissement des potentiels d'oxydation. La présence de 5 à 10 0/0 d'autres terres rares du groupe de Ce n'affecte pas la stabilité des solutions.

Spectre d'arc avec électrodes de charbon du cérium, du néodyme et du praséodyme entre 2200 et 5000 Å; LOPEZ DE AZCONA J. M. (*An. esp. Física y Química*, 1940, 36, 151-164). — Etude de la persistance des raies spectrales des terres rares pour différentes teneurs de l'élément entre 2200 et 5000 Å, à l'aide de l'arc à électrodes de carbone. Pour Ce , on observe 202 raies pour 2×10^{-4} g, 130 pour 2×10^{-5} g et 24 pour 2×10^{-6} g. Pour Nd , on observe 249 raies pour 2×10^{-4} g, 19 pour 2×10^{-5} g et 3 pour 2×10^{-6} g, et pour Pr , 179 raies pour 2×10^{-4} g, 33 pour 2×10^{-5} g et 6 pour 2×10^{-6} g.

Etude sur l'application des sels de cations complexes à la détection microscopique des anions. X Comparaison des résultats ainsi obtenus; YANOWSKI L. K. et HYNES W. A. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, 29, 1-21). — Résumé d'une série de recherches sur l'utilisation de complexes de Co pour l'identification des anions. Complexes utilisés : chlorure de lutécobaltamine $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_7]$, chlorure de purpuréocobaltamine $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]$, chlorure de xanthocobaltamine $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]$, chlorure d'isoxanthocobaltamine $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]$, chlorure de roséocobaltamine $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}_2]\text{Cl}$, chlorure 1.2-chloro-aquo-tétrammino-cobaltique $\text{Cl}_2[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{OH}_2)\text{Cl}]$, chlorure de 1.6-crocéocobaltamine $\text{Cl}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{ONO})_2]$, nitrate de 1.2-carbonatocobaltamine $\text{NO}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{CO}_3)]$, nitrate de 1.2-flavocobaltamine $\text{NO}_3[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{ONO})_2]$. Tableau général indiquant les résultats obtenus.

Dosage des sels de nickel avec un réfractomètre à dispersion de Zeiss; CSOKAN P. (*Z. anal.*

Chem., 1941, **121**, 29-38). — Mesure de la réfraction de solutions aqueuses de Cl_2Ni et $(\text{NO}_3)_2\text{Ni}$ et détermination, en se basant sur ces mesures, de la teneur 0/0 en Ni de ces solutions.

Détermination colorimétrique du cobalt par le béta-nitroso-alpha-naphtol; YOE J. H. et BARTON C. J. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 405-409). — Etude spectrophotométrique de la détermination colorimétrique de Co par le β -nitroso- α -naphtol. On a déterminé les conditions optima pour les mesures. La différence la plus forte entre la transmission de la solution réactive et celle de la solution de nitrosonaphtolate se produit à 525 ou 550 $m\mu$ selon que Co est bi- ou trivalent. On a étudié les ions qui gênaient la détermination et la validité de la loi de Lambert-Beer aux solutions de nitrosonaphtolate de cobalt. Les principaux avantages de la méthode sont sa haute sensibilité et sa reproductibilité, et ses principaux désavantages sont la grande influence de la concentration en NH_3 et la faible solubilité du nitrosonaphtolate de cobalt.

Détermination de la capacité d'échange de bases des sols et autres matières à l'aide de la méthode colorimétrique au manganèse; BOWEN C. A. et TRUOG E. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 411-413). — Méthode colorimétrique rapide et sûre pour la détermination de la capacité d'échange de bases utilisant la saturation avec Mn^{++} par traitement par une solution de Cl_2Mn . Après déplacement, Mn est oxydé en MnO_4H et déterminé colorimétriquement. La comparaison des couleurs est effectuée au moyen de tubes de Nessler ou d'un colorimètre photoélectrique. Les résultats des saturations avec Ca ou avec Mn sont comparables. La saturation complète avec Mn est aisément réalisable, puisque H^+ et les autres cations communs sont rapidement déplacés par Mn^{++} . Cette méthode est bien adaptée pour le travail microchimique.

Méthode rapide d'estimation de faibles quantités de fer et de manganèse dans les alliages cuivre-nickel-zinc; ROY H. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 419-420). — On détermine d'abord Fe par réduction de la solution avec Zn métallique, puis titrage par une solution $n/50$ de MnO_4K . On dose ensuite Mn par la méthode ordinaire à AsO_3Na_3 après oxydation par NO_3Ag et le persulfate d'ammonium de la même solution. On déduit le Mn introduit sous forme de MnO_4K du résultat de Mn total.

Une méthode rapide pour la détermination de la silice contenue dans le fer et l'acier; ISHII R. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 491-496). — L'échantillon est dissous dans ClH , la solution est placée dans un tube à centrifuger conique gradué et après centrifugation, on mesure le volume du précipité qui est constitué par de la silice. Les expériences faites avec différents échantillons de fer et d'acier montrent 1° que la méthode peut être appliquée de façon satisfaisante à l'acier au charbon, au fer en gueuses, à presque tous les aciers spéciaux et à certaines sortes d'alliages ferreux; 2° que la méthode ne peut pas être appliquée lorsque la teneur en SiO_2 est inférieure à 0,1 0/0 ou quand l'échantillon renferme W et 3° qu'une détermination dure de 15 minutes (aciers au charbon) à 30 minutes (aciers spéciaux). (Anglais.)

Sur un nouvel indicateur utilisable pour le dosage de l'azote contenu dans le fer et l'acier; WADA I. et ISHII R. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 65-78). — La méthode adoptée pour le dosage de N dans le fer et l'acier est la suivante: l'échantillon est dissous dans ClH . La solution est alcalinisée par HONa

et distillée. Le distillat renfermant N sous forme de NH_3 est recueilli dans une solution titrée de SO_4H_2 et l'excès d'acide est déterminé avec une solution de HONa titrée en présence d'azirine-sulfonate de Na. Cet indicateur ne donne pas un virage très net, et les auteurs préconisent l'emploi de bleu de brou ou-crésol. Avec ce dernier le virage est très net, mais on doit opérer à l'abri de toutes traces de CO_2 car celui-ci diminue la sensibilité de l'indicateur. (Anglais.)

Sur la réaction au sulfocyanate du molybdène; UZUMASA Y. et DOI K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 331-343). — Etude avec l'aide d'un colorimètre photoélectrique des produits de réaction entre Mo et un sulfocyanate dans différentes conditions. Les changements de coloration avec le temps ont été enregistrés avec un appareil autographique construit par les auteurs. Les spectres d'absorption des produits de la réaction ont été déterminés. La coloration rouge observée dans la réaction entre Mo et un sulfocyanate est due à des complexes du Mo pentavalent avec le sulfocyanate et principalement à $[\text{Mo}(\text{O})(\text{SCN})_5]\text{K}_2$. Pour que la réaction ait son maximum de sensibilité, il faut ajouter le sulfocyanate avant le réducteur. (Anglais.)

Sur le dosage électrolytique rapide du plomb à l'état de bioxyde de plomb; HERTELINDI L. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **22**, 30-52). — Les résultats obtenus sont toujours trop élevés, d'où la nécessité d'utiliser un facteur de correction; ce facteur diminue avec la quantité de O_2Pb séparé, mais croît avec la température à laquelle est effectuée la séparation; il n'est pas influencé par l'intensité du courant ni par la concentration en acide prises séparément, mais croît quand elles augmentent l'une et l'autre.

Détermination rapide du cuivre par l' α -benzoïne-oxime dans les ferromolybdènes, le molybdate de calcium, etc.; SILVERMAN L. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 343-344). — On opère sur 1 g de l'échantillon que l'on solubilise; on amène la solution à 200 cm^3 et ajoute une solution de 15 g de sel de Seignette dans 15 cm^3 d'eau. On neutralise par HONa concentré jusqu'à alcalin au rouge Congo, mais encore acide au papier de litmus. On refroidit à la température ambiante et ajoute HONH_2 jusqu'à ce que la solution vire au bleu, puis 5 cm^3 en plus. On précipite Cu par addition lente d'une solution à 2 0/0 d' α -benzoïne-oxime, laisse reposer 15 minutes, filtre et lave avec une solution chaude de HONH_2 . On remet en solution dans un mélange de 15 cm^3 de NO_2H $d=1.4$ et de 10 cm^3 de ClO_4H à 70 0/0, chasse NO_2H à l'ébullition, dilue et chasse Cl_2 . On ajoute HONH_2 jusqu'à ce que la solution vire au bleu, décolore par NO_2H et électrolyse sous 3 volts, 0,5 ampères.

Précision de la détermination microélectrolytique du cuivre; MAC NEVIN W. M. et BOURNIEUX R. A. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 431-433). — On a estimé l'ordre de grandeur de la précision des différentes opérations d'une microélectrolyse complète effectuée à l'aide d'un appareil d'usage courant. La précision est exprimée par la moyenne des déviations d'une série de mesures par rapport à leur moyenne arithmétique. Les erreurs dues à l'emploi de microbalances prédominent sur les erreurs dues à la manipulation de la cathode et des poids, au rinçage et au séchage de la cathode, et à la prise d'échantillons moyens. La précision avec laquelle Cu peut être déposé est légèrement meilleure avec l'appareil de Clark qu'avec l'appareil de Pregl. Cependant, les erreurs dues au dépôt incomplet de Cu sont insignifiantes vis-à-vis de la somme de toutes les autres erreurs.

Contribution à la réaction à la touche de l'ion cuivrique; Kocsis E. A. et HORVAT R. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1941, **29**, 43-46). — **Réactif:** Solution aqueuse du dérivé solide de la tétrabromophénolphtaléine à 0,20 0/0. **Réaction;** tache jaune ocre. **Limite de sensibilité:** 0,25 γ Cu (dans 0,025 cm³). **Concentration limite** = 1 : 100.000.

Analyse potentiométrique de bains argentiques de galvanisation; WEINER R. et SCHMIDT S. (*Z. Elektrochemie*, 1940, **46**, 219-252). — Par titrage potentiométrique avec NO₃Ag, on peut, en une seule opération, doser le cyanure alcalin libre et Ag. dans les bains aux cyanures. La présence de carbonates,

formiates et autres cations organiques, ou de petites quantités d'alcalis ne nuit pas. La présence de Cl réduit la précision du titrage, tout en permettant son application aux analyses industrielles en série. De fortes concentrations en alcalis libres diminuent également la précision, mais permettent, même en présence de grandes quantités de chlorures, une détermination rapide de la composition du bain, à titre d'orientation. La méthode peut aussi être employée pour déceler qualitativement les halogènes à côté de l'ion CN.

Analyse spectroanalytique de l'argent; DE BOER J. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 56-63). — Dosage de Au, Cu, Sn, Bi et Zn dans Ag.

CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE

Microanalyse qualitative organique systématique. — Détermination de l'indice de réfraction des liquides; ALBER H. K. et BRYANT J. T. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 305-307). — Microréfractomètre construit sur le modèle du réfractomètre de Nichols, d'une capacité de 6 à 7 mm³, donnant une précision de $\pm 0,001$. Des liquides de différentes viscosités, pressions de vapeur, tensions de surface, ont été examinés avec succès. Les liquides retirés de l'appareil après détermination ont été utilisés ensuite pour des mesures de poids spécifique par le procédé de Alber, des mesures de point d'ébullition, des analyses élémentaires quantitatives, ou pour la préparation de dérivés servant à leur identification.

Détermination de la teneur en carbone des matières organiques. — Microméthode simple; CHRISTENSEN B. E., WONG R. et FACER J. F. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 364-365). — Méthode utilisant l'oxydation par Cr₂O₇K₂ et l'absorption du CO₂ formé par (HO)₂Ba qui est ensuite retiré par CHH de titre connu. L'appareil utilisé élimine la possibilité de contamination par le CO₂ de l'air et évite la filtration du CO₂Ba formé. Il simplifie les opérations et permet de travailler plus rapidement. La plupart des composés ternaires sont oxydables par Cr₂O₇K₂. Les composés quaternaires tels que l'acétanilide, la pyridine, l'acide nicotinique sont oxydés quantitativement, N passant à l'état de SO₄(NH₄)₂. En modifiant légèrement les conditions opératoires, on peut appliquer cette méthode à la mesure de la teneur en C des fluides physiologiques et des sols.

Exécution de la microanalyse élémentaire (carbone, hydrogène, azote); TIEDCKE C. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1939, **28**, 64-81). — Innovations apportées par l'auteur : 1° remplacement, comme absorbants, de OCa sodée par l'ascarite et la drierite (= anhydronne) combinées; 2° chauffage au four électrique; 3° remplacement de la grenade métallique par une grenade en verre d'une seule pièce et emploi d'un tube à combustion avec tubulure latérale; 4° dispositif nouveau (dosage de N) d'obturation de l'appareil de Kipp permettant l'obtention de CO₂ exempt d'air; 5° Remplacement de Cu réduit par une toile de Cu. L'auteur signale que la règle rigide de Pregl concernant le débit gazeux ne doit pas être suivie à la lettre.

Nouvelle méthode pour le dosage direct de l'oxygène dans les substances organiques; SCHÜTZE M. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **118**, 245-258). — **Principe:** Décomposition thermique de la substance (qui peut contenir N, S et des halogènes) dans un courant de N₂ exempt de O₂, transformation de O₂ en CO, puis dosage de ce dernier, après oxydation à l'état de CO₂. Description détaillée de la méthode.

Application microanalytique du dosage direct

de l'oxygène dans les substances organiques; ZIMMERMANN W. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **118**, 258-263). — Application microanalytique de la semiméthode décrite par Schütze (*Ibid.*, **118**, 245-258) dans le même fascicule.

Semiméthode de Dumas pour les composés difficiles à brûler; RONZIO A. R. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 303-304). — Procédé de détermination de N dans les composés carbonés qui donnent naissance par pyrolyse à des goudrons, à du carbone graphitique ou à CH₄. On utilise une modification de la méthode de Spies et Harris (*Ibid.*, 1937, **9**, 304) basée sur le pouvoir oxydant de MnO₂ précipité traité par un courant de CO₂ à 500-600° C. Les substances analysées demandant parfois plusieurs combustions successives, on décrit un nitromètre spécialement adapté à la méthode.

Effet du sulfate ferrique pour écourter le temps de digestion dans le Kjeldahl; STUBBLEFIELD F. M. et DE TURK E. E. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 396-399). — Méthode augmentant la surface de contact pour l'oxydation et pour la formation de bulles gazeuses, sans produire de fumées nuisibles et sans augmenter le nombre d'opérations à effectuer pour la digestion suivant la méthode de Kjeldahl. Le procédé, qui utilise 10 g de PO₄HK₂ anhydre ou 12 g du même sel hydraté, et 6 g de (SO₄)₃Fe₂ avec Hg pour catalyseur métallique, donne des résultats supérieurs en précision à ceux obtenus par la méthode officielle de Kjeldahl-Gunning-Arnold, et le temps de digestion est réduit, sur brûleurs à gaz, de 2 h. 1/2 à 30 minutes. Les à-coups durant la distillation sont évités par l'emploi de PO₄HK₂, qui donne une forme cristalline différente au précipité. Il est plus rapide que Cu comme catalyseur. Quoique le prix des réactifs soit plus élevé que pour la méthode ordinaire, le gain de temps et l'économie de gaz réalisés en font un procédé des moins onéreux.

Bombe pour la détermination du chlore organique par la méthode de fusion dans la chaux; MAC NEVIN W. M. et BAXLEY W. H. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 299-300). — Bombe de construction très simple en acier travaillé à froid pour la décomposition des chlorures organiques par la méthode de fusion dans la chaux. On décrit les déterminations satisfaisantes sur une semi-micro échelle de Cl dans quinze composés organiques dont quatre à l'état liquide. L'emploi d'un tube métallique fermé, au lieu d'un tube de verre ouvert étend l'application de la méthode aux liquides volatils. Cette méthode doit être préférée à la méthode de Carius dans l'analyse organique élémentaire, surtout lorsque le temps est un facteur important.

Sur la micro-détermination du sélénium dans les composés organiques; UMEZAWA S. (*Bull. Chem.*

Soc. Japan, 1939, **14**, 153-154). — Description d'une méthode permettant de doser Se dans les dérivés halogénés et nitrés du sélénophène et du sélénophène. Par combustion, le composé est transformé en acide sélénieux. Cet acide en solution dans ClH concentré est réduit par le sulfite de Na et Se formé est déterminé par pesée. (Allemand.)

Microdétermination du soufre dans les composés organiques. — Appareil d'absorption utilisable avec la méthode de combustion; HALLETT L. T. et KUIPERS J. W. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 357-359). — Description de deux formes d'absorbants utilisables pour la détermination de S par la méthode de combustion. L'un convient aux laboratoires moyens et permet une combustion plus rapide de l'échantillon. Il est agencé de façon à pouvoir séparer les produits de la combustion de l'absorbant par lavage sans enlever le tube du four. Le brouillard de SO₂ qui, une fois formé, ne peut plus être absorbé, est éliminé avec ce type d'absorbant sauf lors du composé brûlé très rapidement. L'autre absorbant sera utile aux laboratoires courants où un grand nombre de composés sulfurés sont analysés. Un électroprécipitateur dissipe le brouillard de SO₂ et les oxydes inférieurs de S sont oxydés en SO₃ par formation de O₃. Cela permet, en plus d'une combustion rapide, l'utilisation de OH₂ comme absorbant et le titrage de l'ion SO₄⁻ par la méthode à la tétrahydroxyquinone aussitôt après l'opération.

Microdétermination du sulfate obtenu dans la combustion des composés organiques. — La tétrahydroxyquinone, indicateur dans une méthode volumétrique; HALLETT L. T. et KUIPERS J. W. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 360-363). — Etude des conditions dans lesquelles la tétrahydroxyquinone peut être utilisée comme indicateur dans la détermination de S à l'aide de Cl₂Ba 0,01 n. On donne deux procédés, avec leurs courbes de correction pour l'indicateur: l'une utilisant Br₂ comme oxydant de SO₂ en SO₃ est moins rapide et précise que l'autre. Sa précision est de ± 0,25 0/0 dans l'analyse d'un échantillon contenant 14 0/0 de S où S est déterminé sur des quantités allant de 0,5 à 2 mg. L'autre méthode qui utilise un électroprécipitateur, ne nécessite pas d'oxydant. Sa précision est, dans les mêmes conditions, de ± 0,15 0/0 de la théorie.

Détermination des halogènes et du soufre par micro-Carius; NIEDERL J. B., BAUM H., MAC COY J. S. et KUCK J. A. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 428-431). — Par des combinaisons appropriées d'un certain nombre de facteurs favorables, il est possible d'unifier et de standardiser les méthodes de micro-Carius pour les halogènes et le soufre de façon à n'utiliser qu'un appareil et qu'une méthode de digestion, ainsi qu'un procédé de filtration identique, pour la détermination de ces deux éléments. On a remédié à quelques-unes des difficultés inhérentes à la méthode du micro-Carius. Le danger d'explosion est pratiquement éliminé par réduction de la quantité de NO₂H concentré utilisé de 0,8 cm³ à 5 ou 6 gouttes et par diminution de la période de digestion de 5 heures à une demi-heure; le danger de contamination du produit de réaction par les éclats de verre est éliminé par application de la méthode de pesée différentielle, utilisant le traitement de l'halogénure d'Ag par une solution concentrée de IK, ou dans le cas de S, en filtrant la solution de SO₄Na₂ avant précipitation par le chlorhydrate de benzidine.

Détermination microgravimétrique de l'hydrogène actif par le réactif de Grignard. — Application à l'analyse des rubans isolants de papier

imprégné; EVANS R. N., DAVENPORT J. E. et REVUKAS A. J. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 301-303). —

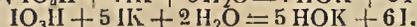
Méthode de Zerewitinoff modifiée dans laquelle CH₄ dégagé dans la réaction est brûlé pour donner CO₂ et OH₂ qui sont absorbés dans des tubes d'absorption microchimiques. Le réactif de Grignard utilisé, l'halogénure de *n*-butylmagnésium, dégageant 4 fois plus de CO₂ par unité de volume d'hydrocarbure que l'halogénure de méthylmagnésium, accroît encore la précision de la méthode. On peut obtenir la teneur en H actif d'un composé organique à 25° C. en l'absence de certains types de peroxydes. La présence d'acides rend la mesure du réactif sans dégagement de CH₄ très difficile.

Sur la conservation du réactif hydrostrychnique; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1941, **79**, 5-7). — Nouvelle formule du réactif hydrostrychnique (*Ibid.*, 1911, **51**, 145 et 204) permettant d'éviter la précipitation de chlorozincate de tétrahydrostrychnine: addition au réactif du dixième de son volume de SO₄H₂ et d'une trace de Sn.

Méthode de dosage de l'arsenic dans les composés arsenicaux cyaniques; TIOLLAIS R. et PERDREAU H. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 58-64). — Principe: Destruction de la matière organique par SO₄H₂, neutralisation par HONa et titrage de As₂O₃ formé avec une solution d'I₂ 0,1 n en présence de CO₃KH.

Poids équivalents des sels d'acides organiques. — Microdétermination par électrodialyse; DITTMER K. H. et GUSTAVSON R. G. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 297-299). — On peut déterminer les poids équivalents de sels d'acides organiques sur des prises d'essais de 0,3 mg par l'application d'une modification de la méthode d'électrodialyse de Adair et Keys (*J. Biol. Chem.*, 1936, **114**, 449-459) pour les bases totales dans les fluides biologiques. Lorsque le procédé est fidèlement suivi, les valeurs obtenues pour les équivalents sont rarement inférieures de plus de 3 0/0 aux valeurs théoriques. On donne une méthode simple pour la préparation des membranes de verre fritté et une méthode efficace pour diviser Hg en une très fine pluie.

Dosage d'une acidité organique en présence d'un mélange d'acides periodique et iodique; ARRAGON G. (*Ann. Chim. anal.*, 1941 [3], **23**, 37-40). — Principe: IO₃H + 7IK + 3H₂O = 7HOK + 8I et:



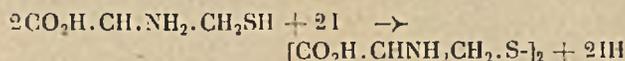
Les déterminations des quantités de I₂ libérées dans le témoin et dans les milieux en cours de réaction permettent de calculer les quantités d'IO₃H + IO₃H mises en jeu et, partant, les quantités de HOK qui neutralisent l'excès d'acide titré. On titre enfin par HOK 0,10 n cet excès d'acide. La différence entre le bilan des quantités de HOK libérées ou introduites et la quantité d'acide titré mise en jeu permet donc de connaître l'acidité organique développée au cours de la réaction d'oxydation.

Essai de chromatographie à deux dimensions; LAPP C. et ERALI K. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 49-59). — Application à la chromatographie sur lame adsorbante mince des principes de la méthode de Tswett: 1° variété de nature du substratum adsorbant; 2° flux de liquide à travers le substratum; 3° lavage et séparation des chromatogrammes sur platine chauffante; 4° observation directe des fluorescences en lumière de Wood.

Détermination du degré de non-saturation dans les mélanges d'hydrocarbures aliphatiques

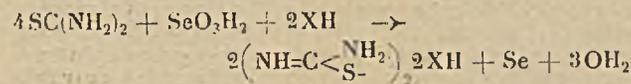
par l'absorption du brome; LEWIS J. B. et BRADSTREET R. B. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 387-390). — Méthode de Buc modifiée supprimant le titrage d'essai et la nécessité de refroidir le liquide avant titrage, et par conséquent donnant lieu à un gain appréciable de temps. Introduire dans un Erlenmeyer 20 cm³ de SO₂H₂ à 10 0/0 en volume saturé de BrK et 15 cm³ de *n*-heptane ou d'un autre solvant approprié. Ajouter ensuite 0,7 à 1,0 g de l'échantillon à l'aide d'une pipette de Lunge et boucher immédiatement. Titrer directement avec BrK.BrO₃K 0,5 *n* jusqu'à une teinte légèrement jaune, ajouter 1 cm³ de solution BrK.BrO₃K en excès et agiter 2 minutes. Ajouter enfin 5 cm³ d'une solution saturée de IK et titrer I₂ libéré à l'aide de S₂O₃Na₂ 0,1 *n*. avec de l'empois d'amidon pour indicateur. Cette méthode est applicable aux oléfines à chaîne droite, au diisobutylène et aux autres oléfines à chaînes latérales de faible poids moléculaire. Certains composés sulfurés affectent nettement le nombre de Br₂ trouvé. Les sels de Ag, Hg, Zn et U sont des catalyseurs efficaces pour détruire les effets nuisibles de ces composés sulfurés.

Note sur la méthode à l'iode d'Okuda pour le dosage de la cystine; SATO M., HIRANO T. et KAN T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 123-124). — Dans la méthode d'Okuda, la réaction entre la cystéine et l'iode a lieu suivant l'équation :



lorsque les conditions sont les suivantes : concentration en ClH comprise entre 0,5 et 1 *n*, température de la solution à titrer 0-8° et concentration en IK 0,01-0,03 *m*. Les auteurs ont examiné les diverses phases de la méthode et proposent un certain nombre de modifications. (Anglais.)

La détermination de la thiourée par oxydation avec l'acide sélénieux; WERNER A. E. A. (*Analyst.*, 1910, **65**, 286-288). — Méthode basée sur la réaction franche qui se produit en solution acide entre la thiourée et l'acide sélénieux :

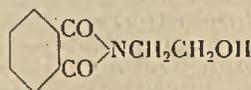


où une molécule de SeO₃H₂ oxyde quantitativement 4 molécules de S=C(NH₂)₂ dans un grand domaine de concentration de S=C(NH₂)₂. Ajouter 5 ou 10 cm³ de la solution de thiourée à déterminer à 10 cm³ de la solution M/5 de SeO₃H₂ dans SO₄H₂ N/5. Après coagulation du fin précipité de Se par addition de ClNa filtrer sur verre fritté, et amener à 100 cm³ avec OH₂. Ajouter une solution de IK en excès et titrer I₂ libéré par une solution N/10 de S₂O₃Na₂. Ne pas laisser reposer le filtrat avant titration, car le sel de bis-(amino-imino-méthyl)-disulfure se décompose lentement avec précipitation de S et régénération de thiourée.

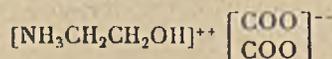
Détermination du méthylpropène au moyen d'un réactif de Denigès modifié; NEWTON A. et BUCKLER E. J. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 251-254). — La détermination du méthylpropène au moyen du réactif de Denigès est compliquée par la solubilité du précipité dans NO₃H et par la variation de poids et de composition de ce précipité au cours du lavage à l'eau. La première source d'erreur est éliminée par emploi d'un réactif neutre de Denigès obtenu par addition d'une solution de HONa à la solution de HgO dans la quantité minimum de NO₃H, jusqu'à production d'un léger, mais permanent, trouble de nitrate basique

de mercure. La seconde est évitée par l'utilisation comme mesure du méthylpropène absorbé non le poids du précipité mais le poids de Hg dans le précipité, qui reste constant dans les conditions de la détermination et correspond à sept atomes par molécule de méthylpropène dosée. Grâce à ces deux améliorations la méthode est sûre et ne demande pas un temps de travail considérable.

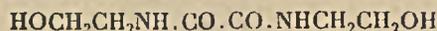
Identification de l'amino-2-éthanol; KEISER B. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 284). — En solution aqueuse l'amino-2-éthanol peut être identifié rapidement par réaction avec l'acide phtalique qui donne la 2-hydroxyéthylphtalimide F = 127° C.



On peut aussi l'identifier en solution aqueuse par réaction avec l'acide oxalique et formation du sel résultant :



dont le point de fusion, non corrigé est 199-200° C (correction, + 3,8° C). De plus, ce sel est facilement transformable en N,N'-bis-(hydroxyéthyl-2)-oxamide, F = 168° C non corrigé (correction, + 2,4° C) :



Ces réactions peuvent être utilisées aussi pour l'identification, l'une de l'acide phtalique, les deux autres de l'acide oxalique.

Détermination quantitative de certains polyalcools en présence les uns des autres; ALLEN N., CHARBONNIER H. Y. et COLEMAN R. M. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 384-387). — Etude des méthodes basées sur la réaction de IO₆H₅ sur les polyalcools pour la détermination de l'éthylène-glycol et du glycérol en présence l'un de l'autre. Par l'emploi de l'oxydation par Cr₂O₇H₂ en relation avec une oxydation par IO₆H₅, on peut analyser des solutions contenant trois polyalcools. On donne une méthode qualitative pour distinguer entre le glycérol et l'éthylène-glycol et une méthode d'analyse des solutions inconnues contenant des polyalcools. Ces méthodes donnent de bons résultats sur les solutions synthétiques de composition connue qui ont servi à les mettre au point

Analyse de mélanges d'acides aliphatiques. Détermination simultanée qualitative et quantitative approchée; SCHICKTANZ S. T., STEELE W. I. et BLAISDELL A. G. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 320-324). — Méthode d'analyses qualitative et quantitative simultanées des acides formique, acétique, propionique, isobutyrique et *n*-butyrique dans les mélanges complexes d'acides par distillation azéotropique avec C₆H₆ et C₆H₅CH₃. Les acides formique et acétique, de bas point d'ébullition, forment des azéotropes avec C₆H₆, tandis que les acides de point d'ébullition plus élevé restent inactifs vis-à-vis de C₆H₆ mais forment des azéotropes avec C₆H₅CH₃. On distille donc d'abord, en présence de C₆H₆ seulement, les acides formique et acétique qui passent l'un à la suite de l'autre. En ajoutant ensuite C₆H₅CH₃, on distille successivement les acides propionique, isobutyrique et *n*-butyrique et on peut estimer approximativement la teneur en chacun de ces acides.

Dosage par le brome en milieu bicarbonaté de

l'aldéhyde formique et de l'acide formique en présence de l'acide iodique et de l'acide périodique; FLEURY P. et COURTOIS J. (*Ann. Chim. anal.*, 1911 [2], 23, 117-123). — Application de la méthode d'Oberhausen et Hensinger (*Z. anorg. Chem.*, 1927, 160, 366): oxydation bromée en milieu bicarbonaté, au dosage de HCHO , HCOOH et du diosephosphate. Celui-ci est transformé en acide phosphoglycolique que les auteurs ont pu isoler et identifier. L'action successive de IO_3H et de Br en milieu bicarbonaté permet de réaliser à froid la combustion intégrale par voie humide des sucres et des polyols.

Sur le dosage de l'aldéhyde formique (2^e communication): Nouvelle méthode à l'ammoniaque; FOSCHINI A. et TALENTI M. (*Z. anal. Chem.*, 1910, 118, 94-97). — *Principe*: La prise d'essai est additionnée d'un excès de NH_3 , soit a ; y a formation d'hexaméthylènetétramine. On chasse alors par chauffage vers 75° sous pression réduite l'excès de NH_3 dans un excès b de SO_4H_2 ; on titre SO_4H_2 resté libre avec HONa en présence de rouge de méthyle, soit c . Calcul: $b - c =$ volume de NH_3 resté en excès soit d ; $(a-d) 2,647 =$ teneur en g de HCHO de la prise d'essai.

Contribution à l'analyse quantitative des tartrates; BERGNER K. G. (*Z. anal. Chem.*, 1910, 120, 1-6). — *Recherche*: 1^o au moyen d'une solution complexe de SO_4Pb : à 3 cm^3 de la solution faiblement acidulée avec SO_4H_2 dilué on ajoute 1 goutte d'une solution de $(\text{NO}_3)_2\text{Pb}$ à 100/0, puis, après ébullition, un léger excès d' NH_3 ; s'il se produit un précipité, on centrifuge et l'on ajoute au soluté clair, après acidulation par CH_3COOH , une solution de $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$: précipité de CrO_4Pb ; 2^o au moyen d'une solution complexe de $(\text{HO}_3\text{Fe})_2$: A 3 cm^3 de la solution on ajoute 2 gouttes de Cl_2Fe , 5 gouttes d' NH_3 on agite avec force, on porte à l'ébullition et l'on filtre: en présence d'acide tartrique le filtrat est coloré (jaune à jaune brun). Comme contrôle on acidule avec CH_3COOH et l'on ajoute quelques gouttes de solution de $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_3$: précipité bleu ou coloration bleue en présence d'acide tartrique.

Analyse quantitative à la goutte XI. Dosage de l'acide lactique; Mc CREADY R. M., MITCHELL H. K. et KIRK P. L. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1939, 28, 23). — Modification de la méthode volumétrique de dosage de l'acide lactique décrite par Friedmann, Cotonio et Shaffer (*J. biol. Chemistry*, 1933, 100, 291): oxydation de l'acide lactique à l'état de Cl_3CHO par chauffage avec MnO_2K en présence de sels manganéux; séparation par distillation de CH_3CHO que l'on reçoit dans une solution de SO_3HNa ; neutralisation de l'excès de SO_3HNa avec I_2 et titrage iodométrique de l'excès de SO_3HNa après décomposition de la combinaison bisulfurique au moyen de CO_2HK . Application au dosage de l'acide lactique dans le sang.

La séparation des oxy- et des non oxy-acides gras; KURTZ F. E. et SCHAFFER P. S. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, 62, 1304-1305). — La méthode consiste à traiter le mélange par l'anhydride maléique ou l'anhydride succinique qui forme avec l'oxyacide gras un ester acide soluble dans les alcalis; l'anhydride succinique est préférable, l'anhydride maléique a l'inconvénient de réagir aussi avec la fonction ester de l'oléate de méthyle pour former un composé saturé. Avec l'anhydride phtalique la régénération de l'acide gras est moins facile. On a ainsi séparé l'acide ricinoléique.

Sur le dosage des carbures aromatiques par extraction au sulfate de méthyle; PASCAL P. et QUINET M. L. (*C. R.*, 1941, 211, 193-196). — Le dosage rapide des dérivés aromatiques par extraction au

$\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ comporte par entraînement des autres constituants des causes d'erreur que les auteurs ont précisées en étudiant les conditions de démixtion à $17^\circ \pm 1$ dans certains mélanges synthétiques de carbures purifiés. L'erreur commise sur les aromatiques dans la méthode au $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$ peut atteindre 50 0/0 par défaut, et augmente avec le nombre et la longueur des chaînes latérales; certains mélanges très aromatiques cependant fournissent une erreur par excès, mais plus faible. En mélange binaire avec eux, les carbures paraffiniques accroissent — et d'autant plus qu'ils sont plus lourds — l'importance et l'étendue de l'erreur par défaut sur les aromatiques, tandis que les cycloparaffiniques accroissent l'erreur par excès. Pour les mélanges ternaires des trois sortes de carbures, on n'observe pas de perturbation importante tant que la proportion des cycloparaffiniques ne dépasse pas 40 0/0.

Sur une méthode d'identification des nitriles par hydrolyse au moyen de la potasse diéthylglycolique ou glycérolique; ROVIRA S. et PALFRAY L. (*C. R.*, 1910, 211, 396-398). — La potasse en solution dans le diéthylène-glycol (Eb.: 241°) se prête bien à l'identification des nitriles, par détermination du point de fusion de l'acide ou d'un de ses dérivés. La méthode s'applique également à la préparation de ces acides et à l'analyse de certaines huiles essentielles. Elle a enfin donné des résultats intéressants dans le cas de nitriles qu'on n'aurait pas encore réussi à saponifier: à savoir les cyanures de mono- et de dibutylbenzyle.

Liaisons intermoléculaires entre l'orthochlorophénol et divers composés organiques. Application au dosage de ces composés par les spectres d'absorption infra-rouge; FREYMAN R. (*C. R.*, 1940, 211, 386-388). — L'orthochlorophénol présente, dans son spectre d'absorption infra-rouge, deux bandes caractéristiques des groupements OH libres. La comparaison systématique des intensités de la bande de $0,99 \mu$ fournie par les solutions d'o chlorophénol dans divers composés organiques mesure le pouvoir d'association intermoléculaire de ces composés, et constitue pour certains d'entre eux une méthode de dosage facile et rapide. Elle est applicable aux mélanges binaires et dans certains cas aux mélanges ternaires de l'o-chlorophénol, et est susceptible d'être étendue aux solutions de composés oxygénés ou azotés dans les solvants désassociants.

Détermination des m-xylidines et du total o- et p-xylidines; SEAMAN W., NORTON A. R. et MASON R. W. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, 12, 345-348). — Méthode de détermination des m-xylidines et du total o- plus p-xylidines dans les mélanges de xylidines, basée sur la différence de consommation de Br_2 des m-xylidines d'une part et des o- et p-xylidines de l'autre. Par l'analyse de 48 mélanges d'isomères purs contenant de 0 à 100 0/0 de méta-xylidines, on a obtenu une courbe de correction pour la sous-consommation de Br_2 causée par la diméthyl-3-4-aniline et pour la sur-consommation causée principalement par la diméthyl-1-2-aniline. Avec les variations de composition isomérique qui peuvent se rencontrer dans la pratique, la méthode donne pour les isomères méta ou ortho et para des valeurs approchées à ± 1 0/0 de xylidine. Sur les 6 isomères théoriquement possibles, la diméthyl-3-5-aniline et la diméthyl-2-3-aniline n'ont pas été étudiées à cause de leur absence dans le produit commercial.

Estimation de l'o-nitrophénol dans le p-nitrophénol et de l'o-amino-phénol dans le p-amino-phénol par l'analyse de la fluorescence;

SEAMAN W., NORTON A. R. et SUNDBERG O. E. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 403-405). — Méthode permettant l'estimation de 1 0/0 ou moins d'*o*-nitro-phénol dans le *p*-aminophénol. Le nitrophénol est réduit en aminophénol par l'hydrogène naissant et l'aminophénol obtenu est amené à réagir avec l'acide benzoïque. Il se produit une fluorescence causée par un sous-produit de la formation de phénylbenzoxazole à partir de l'*o*-aminophénol. Cette substance ne se forme pas avec le *m*- et le *p*-aminophénol. Par comparaison de cette fluorescence avec des types étalonnés, on peut détecter des traces de l'ordre de 0,05 0/0 des composés ortho et jusqu'à 1 0/0.

Détection des aromatiques dans l'eau; GILBERT G. R. et TANNICH R. E. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 433-436). — Méthode analytique permettant d'estimer la teneur en aromatiques d'une atmosphère. Cette méthode consiste à refroidir un mélange de l'air suspect et de la vapeur d'un faible volume connu de CH_3OH d'un côté, et des mélanges d'air contenant des concentrations connues du distillat aromatique en question et de la vapeur d'un même volume de CH_3OH que précédemment, de l'autre, à $-56,67^\circ\text{C}$, et à comparer les indices de réfraction des liquides condensés. Cette méthode relativement simple donne une précision de l'ordre de 15 parties pour un million pour des concentrations critiques de 100 parties pour un million.

Nouvelle méthode pour le dosage de la *p*-benzoquinone et pour l'essai de la quinhydrone; SCHULEK E. et ROZSA P. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **121**, 258-264). — *Principe*: En solution alcoolique et fortement chlorhydrique (CHH à 38 0/0), la *p*-benzoquinone est réduite en dihydroquinone (disparition de la teinte bleue de la solution) en même temps que $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ passe à l'état de CH_3CHO . Il est possible de titrer volumétriquement la dihydroquinone formée, même en présence de CH_3CHO , au moyen d'une solution 0,05 *n* de sulfate cérique, en utilisant comme indicateur (virage du rouge au jaune) une solution alcoolique de *p*-éthoxychrysoïdine.

Identification de la soluseptazine; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1941, **79**, 59-62). — La « soluseptazine » est le dérivé propylbenzénique du benzylaminobenzène sulfamide. Caractérisation: *a*) sphéro-cristaux ou aiguilles entrecroisées; *b*) transformation en dérivé bromé (longues aiguilles flexueuses).

Les composés sulfamidés; CAMBAR R. (*Bull. Soc. Bordeaux*, 1941, **79**, 63-88). — Revue chimique et pharmacodynamique.

Identification, par micro-cristalloscopie, de deux médicaments sulfamidés: le « Dagénan » et la « Septazine »; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1941, **79**, 49-58). — 1° *Dagénan* (= *z-p*-aminobenzène sulfamide); *a*) modifications en sa forme cristalline typique (prismes allongés ou en lamelles) en utilisant comme dissolvants CHCl_3 ou NH_3 ; *b*) transformations, en sphéro-cristaux, du dérivé bromé; 2° *Septazine* (= benzylaminobenzène sulfamide); *a*) formation d'arêtes cristallines croisées ou de fines aiguilles en touffes en utilisant comme dissolvant NO_2H ; *b*) formation d'un dérivé nitré microcristallin (cristaux disposés en étoile).

Remarques sur le dosage des aromatiques dans les mélanges d'hydrocarbures; PASCAL P. et QUINET M. L. (*Ann. Chim. anal.*, 1941 [3], **23**, 5-15). — Etude physico-chimique du procédé Valenta (*Chem. Z.*, 1906, **30**, 266) pour le dosage des hydrocarbures aromatiques à l'aide de $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$.

Contrôle par fluorescence des composés de l'acide salicylique; DÉRIBÈNE M. (*Ann. Chim. anal.*, 1941 [3], **23**, 89-91). — L'acide salicylique possède une belle fluorescence violette blanchâtre sous l'action des rayons ultra-violet de l'ordre de 2500-3000 Å, d'où la possibilité de rechercher cet acide ou les salicylates dans les produits de parfumerie, les aliments ou les boissons.

Recherche et dosage de la β -phénylisopropylamine et de la β -phénylisopropylméthylamine; DULTZ G. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **120**, 31-88). — 1° *Caractérisation* de la β -phénylisopropylamine ou *benzédrine* et de la β -phénylisopropylméthylamine ou *pervitine* dans des mélanges complexes (anti-pyrine, phénolphtaléine, caféine, poudre de kola, etc.) à l'état de picronolates; P. F.: du picronolate: *a*) de benzédrine = $195-196^\circ$; *b*) de pervitine = 183° . 2° *Dosage* *a*) 1° *méthode*: extraction avec $\text{CHCl}_3 + \text{HONa}$, élimination de CHCl_3 , addition d'un excès de SO_3H_2 0,01 *n* et titrage de cet excès avec HONa 0,01 *n* en présence d'indicateur de Tashiro (mélange de 100 cm^3 d'une solution de rouge de méthyle à 0,03 0/0 + 15 cm^3 d'une solution de bleu de méthylène à 0,10 0/0); *b*) 2° *méthode*. Entraînement de la base par la vapeur d'eau; *c*) 3° *méthode*. Dosage de N par la méthode de Kjeldahl.

Effets de certains hydrates de carbone sur la détermination du carotène; LEASE E. J. et MITCHELL J. H. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 337-338). — Les méthodes basées sur l'emploi des solutions alcooliques de HOK comme milieu d'extraction pour la détermination du carotène sont inapplicables aux patates douces cuites, aux patates douces crues conservées, et à un certain nombre d'autres végétaux cuits par suite d'extraction incomplète du carotène. Il apparaît que la polymérisation de l'hydrate de carbone par l'alcali, formant une pellicule résineuse, empêche l'extraction du carotène par l'éthanol à 95 0/0 chaud ou froid, l'éther, l'acétone ou l'éther de pétrole. Dans les échantillons à haute teneur en hydrate de carbone, le carotène peut être déterminé par extraction avec l'éthanol, ou, si l'on utilise une solution alcoolique de HOK , il faut dissoudre les résines par ébullition avec l'eau avant extraction du carotène par les solvants.

La détermination quantitative des alcaloïdes tropéolique méthylés; REIMENS F. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 136-142). — L'auteur étudie le dosage du bromure de méthylatropine et celui du bromure de méthylhomatropine. Deux méthodes sont décrites: 1° le produit est hydrolysé par de la soude, on réacidifie légèrement, extrait par agitation avec un solvant constitué par un mélange alcool isopropylique-chloroforme (dans le cas du bromure de méthylatropine) et d'éther (dans le cas de la novatropine); on évapore au bain-marie, reprend par l'eau et dose à la soude titrée en présence de phénolphtaléine comme indicateur; 2° dans le second procédé on hydrolyse avec un excès de soude titrée et dose en retour avec HCl titré avec la phénol-phtaléine pour indicateur.

Contribution au dosage de la morphine; ПОРТИКЕ W. (*Arch. d. Pharm.*, 1940, **278**, 109-125). — Le dosage comporte 3 phases: extraction de la morphine, séparation des alcaloïdes voisins, isolement et purification de la morphine et dosage. L'auteur étudie le dosage alcalimétrique et particulièrement l'influence de la nature du solvant; mélange d'eau et d'alcool éthylique ou méthylique, ce dernier qui par ses propriétés est plus voisin de l'eau est préférable; l'influence de la nature de l'indicateur coloré employé: rouge de méthyle, bleu de bromophénol. Des tables indiquent les corrections à apporter aux résultats obtenus selon le solvant, la concentration, et la nature de l'indicateur coloré.

Détermination quantitative de l'indole. — **Modification de la réaction de Ehrlich**; CHERNOFF L. H. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 273-274). — Méthode dérivée de celle de Ehrlich, évitant l'entraînement à la vapeur, ce qui la rend plus rapide et plus sensible, A 50 cm³ de CHCl₃ contenant 1 à 10 microgr. d'indole ajouter 5 cm³ d'une solution faite à partir de 0,2 g de diméthylaminobenzaldéhyde dans 100 cm³ de PO₄H₃ à 85 0/0. Agiter 2 minutes et ajouter 25 cm³ d'acide acétique glacial exempt de formaldéhyde. Agiter encore et laisser reposer. Le mélange se sépare en deux couches incolores ou très peu colorées. Soutirer la couche d'acide phosphorique dans un tube de Nessler de 50 cm³, laver la couche chloroformique avec 2,5 cm³ de PO₄H₃ que l'on ajoute au contenu du tube. Compléter au volume avec CH₃CO₂H. Il se développe alors une couleur pourpre d'intensité proportionnelle à l'indole présent. Comparer photométriquement à des étalons colorés. On peut par cette méthode déceler 0,5 microgrammes d'indole.

Dosage de la pipérazine (III); CASTIGLIONI A. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **121**, 347-348). — **Principe**: Précipitation de la pipérazine à l'état d'oxalate C₄H₁₀N₂·2C₂H₂O₄, insoluble dans l'alcool à 95°, dessiccation à 100-105° et pesée.

Dosage bromatométrique et éventuellement essai de pureté des alcaloïdes du quinquina contenant le groupe vinyl; SCHULEK E. et KOVACS J. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **121**, 21-29). — **Principe**: Titration en solution fortement chlorhydrique en présence de KBr avec une solution de BrO₃K 0,10 n. Indicateur: Solution alcoolique et chlorhydrique de p-éthoxychrysoïdine.

Méthode simple et rapide de dosage approché de la nicotine; VERDA A. et HERZFELD E. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **118**, 9-13). — **Principe**: La nicotine est précipitée à l'état de silicotungstate en présence d'un colloïde de protection (gomme arabique): formation d'un trouble laiteux que l'on compare à ceux d'une gomme préparée dans les mêmes conditions avec des quantités croissantes de nicotine.

Méthode de caractérisation de la morpholine; MALOWAN L. S. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1940, **28**, 285-288). — Formation de cristaux blancs (aiguilles ou paillettes) par addition de réactif de Nessler à une solution aqueuse de morpholine.

Sur l'analyse des mélanges de saccharose, glucose et levulose; LANGLOIS J. (*Bull. Sc. pharmacol.*, 1940, **47**, 177-180). — L'auteur propose une méthode de calcul de G (glucose 0/0) plus aisée, plus rapide et aussi plus exacte que celle indiquée par Villiers-Moriamé, Collin et Fayolle (*Traité des falsifications et altérations des substances alimentaires*, III, p. 54-55, Paris, 1909).

Dosage bromatométrique de l'acide l-ascorbique (vitamine C); SCHULEK E., KOVACS J. et ROZOA P. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **121**, 17-20). — **Principe**: Titration de l'acide l-ascorbique en solution chlorhydrique avec une solution de BrO₃K 0,10 n en présence de BrK. Indicateur: Solution alcoolique et chlorhydrique de p-éthoxychrysoïdine.

Une méthode simple permettant le dosage rapide de la cellulose; VLADESCO R. (*C. R.*, 1940, **211**, 450-452). — La matière cellulosique est attaquée par NO₃H à 28 0/0 (d = 1,130) pendant 5 min. à 100°. On opère dans un ballon Kjeldahl en faisant passer un courant de vapeur d'eau dans la solution azotique con-

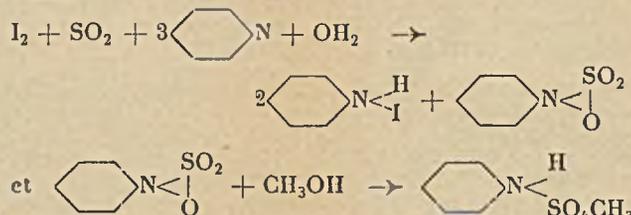
tenant la matière en suspension. Le résidu est filtré, lavé, séché puis dégraissé à l'alcool-éther. Les essais faits sur du papier-filtre et sur du son de froment ont donné des résultats satisfaisants et la méthode présente l'avantage d'être simple, facile et rapide.

Le dosage des sucres réducteurs par la micro-sédimentation; VLADESCO R. (*C. R.*, 1940, **211**, 260-261). — L'auteur a mis au point une méthode de micro-sédimentation permettant le dosage précis, direct et rapide de l'oxydure de Cu produit par ébullition d'un sucre réducteur avec le réactif cupro-tartrique en solution alcaline. La méthode a été appliquée avec succès au dosage du sucre sanguin.

Détermination de la cellulose dans les résidus agricoles fibreux. Méthode rapide utilisant la monoéthanolamine; REID J. D., NELSON G. H. et ARONOVSKY S. I. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 255-259). — Etude de l'emploi de la monoéthanolamine chaude comme réactif pour la détermination de la cellulose. Le chauffage au reflux pendant deux heures décompose la majeure partie de la lignine dans les pailles et les tiges, enlève les pentosanes les moins résistantes, mais a peu d'effet sur l'α-cellulose. La méthode d'analyse de la cellulose par la monoéthanolamine offre sur les autres méthodes l'avantage d'un gain de temps et de travail. Il est possible lorsqu'un certain nombre d'analyses sont à effectuer, de réaliser

une moyenne d'une détermination à l'heure. L'extraction est moins facile dans le cas du bois de sapin, cependant elle peut être aidée par un léger blanchissement. Les fractions de cellulose brute, corrigées des cendres, peuvent être comparées favorablement à celles obtenues par les méthodes de Cross et Bevan ou de Norman-Jenkins. Les différences sont dues surtout aux teneurs en pentosanes qui sont un peu plus fortes avec la monoéthanolamine. Par contre, la teneur en lignine est un peu faible et les valeurs d'α-cellulose sont comparables. La précision de la méthode est égale à celle de la méthode de Cross et Bevan.

Détermination de l'humidité dans la cellulose brute et régénérée. — **Détermination titrimétrique à l'aide du réactif de Karl Fischer**; MITCHELL J. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 390-391). — Méthode simple et efficace d'extraction à froid suivie d'une titrimétrie spécifique pour OH, utilisant le réactif de Karl Fischer, mélange de I₂, pyridine et SO₂ en solution dans CH₃OH. Il se produit les réactions suivantes:



Cette méthode permet d'enlever l'humidité plus complètement dans les papiers et les bois que par les méthodes de séchage à l'étuve à 100-105° C.

Augmentation de la sensibilité de la réaction de la ninhydrine par addition de traces d'acide ascorbique; TETZNER E. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1940, **28**, 141-144). — La réaction de Ruhemann dite à la ninhydrine (*Chem. Soc.*, 1910, **97**, 1438-2025) pour caractériser les produits de dégradation des protides est sensibilisée par addition d'une trace d'acide l-ascorbique: apparition d'une coloration d'un bleu pur.

XXVII

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES

RHÔNE-POULENC

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 200.000.000 DE FRANCS

Siège social : 21, rue Jean-Gonjon - 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 cellulosiques - 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.