1942

MARS - AVRIL 1942
Fascicules nos 3 - 4

P 334/42

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 (6e)

Rédacteur en chef du Bulletin :
G. CHAMPETIER,
Institut de Chimie,
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5e)

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

SIEGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE SAINT-DOMINIQUE, PARIS (7e)

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

SOMMAIRE

PAGES

CHIMIE PHYSIQUE

Structure des atomes. Radioactivité . . . . . C. P.
Propriétés des atomes. Poids atomiques . . . C. P. 25
Structure et propriétés des molécules . . . . C. P. 25
Constantes physiques des corps. . . . . C. P. 27
Physique cristalline . . . . . C. P.
Cinétique et équilibres chimiques. Thermochimie . . . . . C. P. 29
Photochimie. Photographie. . . . . C. P. 33
Solutions. Mélanges liquides . . . . . C. P. 34
Electrochimie . . . . . C. P. 35
Métaux. Alliages. Solutions solides . . . . . C. P. 38
Propriétés des surfaces. Adsorption. Colloïdes C. P. 38

CHIMIE MINÉRALE 69

Géochimie 74

CHIMIE ORGANIQUE

Généralités. Radicaux libres 75
Combinaisons organométalliques 78
Composés acycliques 79
Composés aromatiques 85
Composés à noyaux condensés. 92
Composés alicycliques 95
Composés hétérocycliques 109

PAGES

CHIMIE ORGANIQUE (*Suite*) :

Glucides 118
Polypeptides et protéides 125
Divers 126

CHIMIE BIOLOGIQUE

Chimie physique biologique 131
Biologie générale 132
Principes immédiats 133
Diastases, fermentations 134
Résultats analytiques. 137
Pharmacodynamie. Toxicologie. . . . . .
Chimie pharmaceutique. Chimie alimentaire et Chimie agronomique. 139

CHIMIE ANALYTIQUE

Chimie analytique minérale 140
Chimie analytique organique . . . . . .
Chimie analytique biologique 143

APPAREILS 145

Abraham (E.-P.). 136
Adam (K.) 129
Adell (B.) C.P.32
Adler (E.) 136
Adova (A.-N.) . . . 133
Ajtai (N.) 91
Akiyama (K.) . . . C.P.28
Alekseevsky (N.-E.) C.P.39
Allgood (R.-W.). C.P.36
Anderson (A.-J.).
Angelescu (E.) . 77, C.P.42
Annau (E.) 137
Argument (C.) . . C.P.39
Arimori (T.) 71
Arndt (F.) . . 76, 82
Arnold (H.) 79
Arragon (G.) . . . 119
Arx (E.) 108
Asahina (Y.) 126,100
Ashtcheulov (A.-T.) C.P.39
Asmus (E.) 140
Astrup (T.) 133
Aten (A.-H.-W.). C.P.37
Auer (G.) C.P.27
Auerbach (M.-E.) 144
Aulin-Erdtman (G.) 90
Backer (E.) 144
Bagghi (P.) C.P.73
Bak (B.) C.P.25
Balanescu (G.) . 142
Balarew (D.) . . . 140, C.P.128
Balenovic (K.) . . 82
Baljekar (N.) . . C.P.28
Banga (I.) 132
Barat (T.-P.) . . . C.P.26
Barbier (H.) 97, 98
Barve (P.-M.) . . . C.P.41
Basinski (A.) . . . C.P.41
Basu (K.) 138,139
Batuecas (T.) . . . C.P.25
Baumgarten (P.). 69
Baur (E.) 82
Bayliss (N.-S.) . . C.P.26
Beardsley (C.-(L.) . . . . . .
Beck (W.) C.P.38
Benedetti-Pichler (A.-A.) . 140
Benedicks (C.) . . C.P.38
Benton (A.-F.) . . C.P.28
Berger (E.) 120
Berger (W.-E.). C.P.35
Bernfeld (P.) . . 122
Bernouilli (A.-L.). 119, 121, C.P.35
Bernstein (H.-J.)
Beyer (H.) 92,93,94
Bhagwat (W.-V.) C.P.26
Bhatuagar (S.-S.) C.P.32
Bhattacharya (H.-P.) 71
Bhattacharya (R.) 126
Bielenberg (W.). 94
Bieler (A.) C.P.34
Bielig (H.-J.) . . . 88
Biltz (W.) 69
Birkofer (L.) . . .
Birkenbach (L.). 80
Birkhaüser (H.). 136
Biro (K.) 141
Blanc (P.) 74
Blas (L.) 78
Blasco (E.) 80
Blumenfeld (G.). 94
Bobrov (P.-A.) . . 129
Bock (H.) 120
Boerlage (L.) . . . C.P.37
Böhme (H.) 81
Boissonnas (C.-(G. C.P.33
Boit (H.-G.) 127
Bolz (A.) 69
Böning (P.) C.P.29
Bonner (H.) C.P.26
Borsche (W.) . . . 114
Bose (P.-K.) 111,126
Boutaric (A.) . . . C.P.39, C.P.44
Boyol (F.-M.) . . . 137
Brancker (A.-V.) C.P.33
Braücker (H.) . .
Braun (J.-V.) . . . 83, 88
Bredereck (H.). 120,117
Brenner (M.) . . . 103
Brentano (W.) . . 122
Bretschneider (H.) 91
Brewer (C.-R.). 135
Briner (E.). 69, 81, 141, C.P.26, C.P.31, C.P.33, C.P.40
Brintzeiger (H.) 73
Brintzinger (H.) 142
Briscoe (H.-V.-A.) C.P.38
Brockmann (H.). 108
Bruins (E.-M.) . . C.P.29
Brüll (W.) 92
Bruni (G.) 75
Bruns (W.) 69
Büchner (E.-H.). C.P.43
Bungenberg De Jong (H.-G.) . . 131
Bursian (H.) 116
Burtsell (A.-T.).
Busch (M.) 93
Bussmann (G.) . . 110
Buswell (A.-M.). C.P.27
Butenandt (A.). 108
Cambar (R.) 144
Capus (L.-J.) 143
Cayard (M.) 143
Chaix (P.) 136
Chakravarti (D.) 111
Chakravarty (K.-M.) C.P.32
Chambers (H.-H.) C.P.40
Chardonnens (L.) 85
Chatterjee (B.). C.P.43
Chorower (Ch.). 130
Chu (J.-H.) 96
Chû (P.-C.) 72
Chuang (C.-K.) . . 96
Claranfi (E.) . . . 136
Clarke (E.-L.) . . 137
Clatafski (E.) . . 128
Cobb (J.-W.) C.P.40
Collet (A.) C.P.28
Coppoc (W.-J.) . .
Corcaran (A.-C.). 133
Csokan (P.) 142
Dachs (R.) 73
Dahl (O.) C.P.40
Dalma (G.) 128
Daltroff (L.) . . . 100
Dam (H.) 138
Dane (E.) 133
Dann (O.) 89
Das-Gupta (S.-J.) 115
Datta (N.P.) . . . .
De Boer (J.-H.). C.P.28
De Diesbach (H.) 94
Deffner (M.) 134,137
De Jonge-Brestoheider (A.).
Delépierre (M.). 73
De Minjer (C.-H.) C.P.35
Deniges (G.) 141
Denzil-James (J.-E.) C.P.30
Derjaguin (B.) . C.P.39
Dervichian (D.-G.) 131, C.P.39
Desai (B.-N.) . . . C.P.41
Desbaillets (J.). 69
Deshapande (S.-S.) 110
Desmaroux (J.). 120
Desseigne (G.) . . 120
De Sousa (A.) . . . C.P.36
Deux (Y.) 80
Dhar (N.-R.) 139
Dijksman (A.-J.). C.P.30
Dimroth (K.) 96, 108
Dobrovolny (E.) 110
Dodonowa (E.-W.) 136
Dorrinskaja (A.-A.) C.P.37
Doudaroff (M.). 135
Dougall (F.-H.). C.P.33
Dubaux (M.) C.P.36
Duchateau-Bosson (G.) . . . . . .
Duclaux (J.) . . . C.P.44
Dufait (R.-P.) . . 135
Dull (R.-B.) C.P.27
Dunken (H.) C.P.28
Dutt (N.-K.) 111
Dutt (P.) 111
Dutt (S.-N.) 111
Dutta (N.) 111
Dutta (P.-C.) . . . 82
Ebbecke (V.) . . . 132
Eddy (C.-R.) C.P.34
Egloff (G.) C.P.27
Eigeles (M.-A.). C.P.40
Eigenberger (E.) 71
Eigenberger-Bitter (A.) 71
Einsele (B.) 120
Eistert (B.) 76
Ekwall (P.) C.P.44
Ellas (P.-G.) . . . C.P.30
Elöd (E.) . . 132, C.P.29
Enning (W.) 143
Erdtman (H.) . . . 90
Erényi (E.) C.P.41
Erlenmeyer (H.) 118
Ernst (E.) 132,133
Faltis (F.) 126
Feigl (F.) 116
Feitknecht (W.). 71, C.P.28
Feldt (A.-M.) . . . 133
Ferber (E.) 112
Fichter (Fr.) . . . 97
Fierz-David (H.-E.) 94
Filitti-Wurmser (S.) 132
Fischer (J.) 143
Flarkin (M.) 144
Földi (Z.) 91
Foote (P.-A.) . . . 134
Frahm (H.) 121
Francke (W.) . . . 137
Frank (H.) 137
Fredrich (A.) . . . 115
French (R.-B.) . . 144
Freudenberg (K.) 118,128,129
Fricke (H.) C.P.44
Fricke (R.) 73
Friend (J.-N.) . . C.P.34
Friese (H.) 128,129
Fritsch (H.) 93
Fromageot (C.) . . 136,144
Fuchs (H.) 105
Fuhrmann (G.) . . 90
Fujise (S.) 111
Fukunaga (S.) . . 83
Fuld (M.) . . . . . .
Funasaka (W.) . . 129
Fürth (P.) 135
Fuseya (G.) C.P.37
Garcia Marquina (J.-M.) 126
Garssen (J.-E.) . .
Gatzi-Fichter (M.) 84
Gautier (J.-A.) . 112
Gehlen (H.) 69
Geiger (A.) 92
Gerendas (M.) . . 132
Gergely (G.) . . . 86
Gerrattet (F.) . . 141
Geyer (R.) 73
Ghosh (B.-N.) . . . C.P.38
Ghosh (S.-K.) . . . 97
Gibby (G.-W.) . . . C.P.39
Giesecke (F.) . . . 71
Gisvald (O.) 134
Glavind (J.) 138
Glen (K.) 114
Glotov (V.) 139
Gniurkin (V.-L.). C.P.37
Go (Y.) 125
Goldberg (M.-W.) 107,106
Goldhahn (H.) . .
Goldstein (H.) . . 93
Gordon (A.-R.) . C.P.36
Goto (K.) 74
Goubeau (J.) . . . 84
Gramling (L.-G.) 134
Grob (L.) 107
Grochowska (A.) C.P.31
Gross (W.) C.P.25
Grosser (A.) 96
Grote (F.) 143
Gruber (M.) 135
Grünert (H.) 84
Grüssner (A.) . . . 84
Guha (P.-C.) 101

Guha-Sircar (S.-S.) .....
Gulland (J.-M.). 117
Gupta (K.) 138
Gutzeit (G.)..... 140
Guyer (A.)..... c.p.34
Gwathmey (A.-T.)..... c.p.28
Hackl (O.) 142
Hagen (G.)..... 113
Hahn (G.)..... 112
Halasz (A.)..... 76
Hale (R.-N.)..... c.p.34
Haller (R.)..... 94, 122
Hammerle (W.). 84
Hanns (F.) 86
Hansen (H.-W.). 135
Harada (T.)..... 78
Haraldsen c.p.38
Hartmann (H.).. 114
Hartshorne (N.-H.) c.p.30
Haurowitz (F.). 132,133
Havinga (E.)... c.p.38
Hayes (F.-R.)... 134
Hazra (G.-D.)... 101
Hecht (F.)..... 143
Heeres (H.)..... 142
Hegedüss (M.).. 143
Heimbach-Jurasz (S.)..... 113
Hein (F.)..... 80
Heineman (S.-D.)
Helferich (B.).. 84, 120
Henrich (P.)..... 85
Hermann (E.)... 72
Hess (K.)... 121, 122
Hesse (B.)..... 142
Hieber (W.)..... 74, 78
Hielscher (M.).. 124
Hilber (J.)..... 81
Hilberath (F.).. 79
Hilpert (R.-S.). 72
Hinterer (H.-M.-R.) c.p.41
Hippchen (H.).. 79
Hirasawa (N.).. 86
Hirwe (N.-W.).. 89
Hnevskovsky (O.) 72
Hoefer (H.)..... 81
Hoffmann (A.).. 72
Hoffmann (O.).. 109
Holett (A.)....
Hollingshead (E.-A.) c.p.30
Höltje (R.). 73, c.p.37
Holzen (H.)..... 92
Holzinger (L.).. 126
Hönigschmid (O.) c.p.25
Horiuchi (R.)... 98
Huber (K.)..... c.p.38
Hückel (W.). 99, 92, 116
Hudemann (S.).. 133
Hüll (G.)..... 118
Hume-Nothery (W.) c.p.27
Hunter (T.-G.).. c.p.33
Hunziker (F.).. 107
Hurka (W.)..... 140
Husimann (E.).. 120
Hüttig (G.-F.)72, c.p.29
Hynes (W.-A.).. 142
Ikeda (T.)..... 127
Inagaki (H.)..... 115
Inhoffen (H.-H.) 108
Inoue (S.)..... 70
Inukai (F.)..... 138
Ishidate (M.)... 125
Ita (P.)..... 126
Ivanov (K.-I.)... 92
Jaeger (F.-M.).. c.p.27
Jahnentz (W.).. 116
Jakob (W.)..... 118
Jalota (R.-S.)... 128
Jander (W.)..... 70, 73
Jap (K.-S.)..... 110
Jerchel (D.)..... 89
Jochinke (H.)... 120
John (W.)..... 87
Johnson (H.-C.). 143
Johnson (L.-R.). 139
Jolibois (P.)..... c.p.37
Jonsson (O.)..... 108
Jung (K.-P.)..... 122
Jurany (H.)..... 143
Juyanez (I.)..... 143
Kakemi (K.)..... 114
Kambara (S.)... c.p.26
Kameyama (N.). c.p.37
Kamminga (C.-E.) 138
Kamuzi (H.)..... 114
Kanaiev (N.)... 85
Kao (Y.-S.)..... 36
Kappel (H.)..... c.p.29
Karrer (H.)..... 110
Karrer (P.). 92, 108, 109, 110, 137
Katheder (F.).. c.p.31
Kauffmann (H.). c.p.41
Kaufmann (St.). 102
Kaushal (R.)... 110
Kawai (S.). 109, 124
Kemp (A.-R.)..... 125
Ketelaar (J.-A.-A.)..... c.p.26
Khan (A.-Q.)..... 113
Khouvine (Y.).. 119
Kies (H.-L.)..... 70
Kimura (W.)..... c.p.35
Kindler (K.)... 88, 96
Kindmann (L.).. 116
King (A.)..... c.p.40
Kinoshita (K.)... c.p.37
Kirk (P.-L.)..... 143
Kiss (A.)..... c.p.27
Kitazawa (Y.).. 109
Klages (F.)..... c.p.34
Klapproth (H.). c.p.28
Klar (R.)..... 83
Klemm (O.)..... 125
Klemm (W.)..... c.p.26
Knop (J.)..... 140
Koch (H.)..... 79
Koch (W.-M.)... 121
Kocsis (E.-A.)... 141
Kodama (K.)..... 115
Koenjoj (E.)..... 112
Kögl (F.)..... c.p.38
Koide (H.)..... 130
Koizumi (M.)..... 77
Kolarow (N.)... 69, 141
Kolotova (L.-I.). 129
Komatsu (K.)... 109
Kondo (H.)..... 127
Kooijman (P.-L.). c.p.30
Koppe (H.)..... c.p.25
Koppers (H.-H.). 70
Korkisch (F.)... 143
Korolew (A.-J.). 125
Kortüm(G) 75
Korvezee (A.-E.) c.p.)29
Koschara (W.).. 133
Koshtojauz (Ch.-S.)..... 138
Köthnig (M.)... 120
Kraft (H.)..... 80
Krajno (B.)..... 121
Krause (A.)..... c.p.31
Kromp (K.)..... 91
Kruber (O.).... 86, 89, 92, 111
Krumholz (P.).. 116
Kruyt (H.-R.).. c.p.40, c.p.41
Kubelkova-Knopova (O.). 140
Kuhn (R.)..... 84, 88, 89, 91, 99, 125
Kuhn (W.)..... 91
Kulchar (G..).. 139
Küntzel (A.)... c.p.44
Kuroda (K.)..... 74
Kuroya (K.)..... c.p.27
Kussakov (M.).. c.p.39
Kwintkiowczowna (L.) ... c.p.31
Lagally (H.)... 74
Laine (T.)..... 136
Laki (E.)..... 136
Laki (K.)..... 136
La Lande (W.-A.-Jr.) 102
Lamberton (A.-H.). 103
Langseth (A.) c.p.25, c.p.26
Lantsch (W.)... 128
Laszlo (E.)..... 118
Lebedeva (L.).. c.p.39
Lecoq (R.)..... 138
Legler (R.-G.).. 110
Lemartz (T.)..... 108
Lemay (L.)..... 104
Lennerstrand (A.) 135
Le Roy (D.-J.).. c.p.36
Lettré (H.)..... 88
Leuchs (H.)..... 127
Ley (H.)..... c.p.26
Lichtenstein (N.) 133
Lilic (L.)..... 129
Lillelund (H.).. 135
Linde (W.)..... 133
Lindner (J.)..... 78
Lipp (M.)..... 101
Lipp (P.)..... 100
Lobenstein (A.). c.p.35
Löbering (J.)... 81
Lock (G.)..... 85
Loewe (L.)..... 82
Lora Tamayo (M.)..... 144
Lorenz (R.) 113
Lottermoser (A.) 72
Low (I.)..... 99
Lüdecke (W.)... 120
Ludlam (E.-B.).. c.p.20
Lüning (A.)..... 84
Lüttringhaus (A.) 75
Mack (M.)..... c.p.25
Mac Lennan (I.-C.) 142
Mahl (H.)..... c.p.41
Maier (K.-H.)... 72
Major (E.)..... c.p.27
Majumdar (B.).. 111
Makarowa-Semljanskaja (N.-N.) 118
Makino (S.)..... 130
Malakar (M.-C.). 139
Mallya (M.-V.).. 82
Mannich (C.).... 96, 97
Mark (H.)..... c.p.29
Martini (A.)..... 144
Massart (L.)..... 135
Masset (E.)..... 142
Mathieu (M.)... 120
Matsuura (R.).. 71
Maugen (G.)..... 74
Maurer-Stroh (H.) 78
Maycock (R.-L.). c.p.27
Maye (A.) 74
Melink (N.)..... c.p.41
Melkonian (G.-A.) 80
Mendel (H.)..... 73
Menozzi (A.)..... 133
Mesnard (P.)..... 141
Meurice (R.)....140, 141
Meyer (F.)..... 82
Meyer (G.)..... 70
Meyer (K.-H.). 122, 125, c.p.33, c.p.34
Michaud (F.) ... 131
Michaud (P.)..... 131
Michlin (D.-M.). 135
Miescher (K.)... 107
Mikhailova (E.-G.) 92
Miller (C.-C.)... 142
Milligan (W.-O.) p.c.44
Mine (M.)..... 70
Mita (A.)..... 70
Mitter (P.-C.) .. 82, 91
Miyake (Y.)..... 74
Mohler (H.)..... 81, 84
Moktader (A.).. 126
Monnier (H.)... 107
Mookerjee (A.). 110
Moore (W.-J.-Jr.) c.p.30
Morel (M.)..... 132
Morello (M.-M.). 143
Morgan (W.-L.). 121
Morita (N.)c.p.32, c.p.40
Morita (T.)..... c.p.33
Morocz (E.)..... 133
Morton (R.-A.).. 108
Motzoc (M.-D.).. 142
Mourgue (M.)... 144
Mukherjee (H.). 91
Mukherjee (S.) . c.p.43
Müller (A.)..... 116
Müller (G.)..... 117
Müller (P.) 106
Müller (R.)..... 132
Müller (R.-H.). 143
Muller (S.) c.p.40
Mumm (O.)..... 79
Murata (Y.)..... 130
Murgulescu (J.-G.)..... 73
Myrback (K.)... 135
Nadkaruy (V.-V.)..... c.p.30
Nagata (T.)..... c.p.37
Naka (A.)..... c.p.37
Nakagawa (T.).. c.p.37
Nakai (T.)..... 74
Nakamura (T.).. 142
Nakahara (W.).. 138
Namek (M.)..... 82
Nantka (P.-L.).. 112
Narang (K.-S.).. 128
Nash (A.-W.) ... c.p.33
Naves (Y.)..... 99
Nazarov (V.)... 122
Neugebauer (W.)..... 72
Neumann (M.-B.) c.p.37
Nick (H.)..... 128
Nicola (O.-F.-F.). 130
Nikolaev (A.)... 122
Nikolaeva (A.-F.)..... 79
Nishihira (M.).. 130
Noculae (U.)... 95
Nordt (E.)..... 75
Nowotny (H.) .. c.p.29
Nylén (P.)..... c.p.36
Ohle (H.) ... 80, 116, 124
Okabe (K.)..... 74
Okayama (T.)... 115
Okuda (O.)..... 98
Ono (M.)..... 79
Oomi (S.)..... c.p.33
Oosterhoff (L.-J.)..... c.p.30
Orelli (E.-V.) .. c.p.34
Ortenblad (B.). 135
Otsuki (H.) 98
Ozansoy (M) ... 82
Ozegowski (W.). 90
Page (I.-H.)..... 133
Pailer (M.)..... 86
Palomaa (M.-H.). 81
Pankratov (A.-I.)..... c.p.39
Papazian (G.)... c.p.31
Parekh (N.-B.).. 86
Parker (E.)..... c.p.44
Parkes (G.-O.).. 93
Pascal (P.)..... 120
Paulson (R.-A.). 140
Perrotet (E.)... c.p.26
Petitpas (T.) ... 120
Petrovitch (A.). 97
Pfau (A.-St.).... 99
Pfeiffer (H.-H.) c.p.43
Piazolo (G.)..... 128
Pièce (G.)..... c.p.36
Pinar Miura (J.-M.)..... 144
Pink (R.-C)..... c.p.44
Plate (A.-F.)..... 95
Plattner (Pl.-A.)103, 104
Platzer (G.).... 91
Ploetz (T.)..... 128
Pluskal (H.).... 94
Polak (S.)..... c.p.37
Poschmann (L.)..
Posternak..... 93
Pothmann (A.)... 114
Prakash (B.)..... c.p.32
Prasad (M.)..... c.p.28
Prelog (V.)..... 82, 113
Prennschütz-Schützenan (H.)..... 86
Press (J.)..... 122
Prins (D.)..... 106
Puchkov (P.-V.). 79
Pulver (R.)..... 137
Qudrat-I-Khuda (M.)..... 96, 97, 126
Quelet (R.)..... 81
Rabe (P.)..... 113
Rack (F.)..... 127
Raman (K.-S.-V.) 78
Rana (K.-N.)..... 89
Rao (C.-J.-D.)... 134
Rappen (L.)..... 89
Raschka (S.)..... 107
Rathje (W.)..... 71
Rathmann (F.-H.) 71
Ravnan (S.)..... 77
Ray (A.-K.)..... 96
Ray (J.-N.)..... 128
Ray (P.) 71, 73
Raymond-Hamet 126
Read (D.-R.)..... c.p.30
Reichel (L.)..... 87
Reichert (B.)... 91
Reichstein (T.). 84, 104, 105, 108
Reihlen (H.)..... 70
Reinders (W.)70, c.p.35
Reitz (J.)..... 101
Remy (H.)..... c.p.33
Rengert (K.)... 79
Renz 133
Resin (K.)..... 96
Ress (A.-L.-G.).. c.p.26
Rettberg (I.)... 90
Ribas (I.)..... 80
Richter (F.)..... 117
Richter (H.)..... 79
Richter (J.)..... 94
Riehl (H.)..... 70
Rintala (P.)..... 136
Ritchie (M.)..... c.p.29
Roberts (H.-L.). 144
Rodebush (W.-H.)..... c.p.34
Röder (H.-L.)... c.p.30
Roessler (H.)... 70
Rogge (G.)..... 70
Rohner (F.)..... 70
Rollett (A.)..... 79
Rondoni (P.)..... 133
Rosenbaunn (E.-J.) c.p.27
Rosenbohm (E.). c.p.27
Rosenkranz (G.) 103
Roth (W.-A.)..... c.p.33
Rouvé (A.)..... 80
Roy (P.-C.)..... c.p.88
Roy Chaudhury (P.C.) 72
Rubin (D.-J.)..... c.p.27
Rudisch (R.)..... 72
Rüegger (A.)..... 92
Ruggli (P.).. 88, 112, 117
Ruhkoph (H.). 125, 226, 227
Rumpf (P.)..... 79
Rupe (H.)..... 99
Ruska (H.)..... c.p.29
Rutishauser (M.)
Ruzicka (L.)97, 98, 101, 102, 103, 107, 128
Sabata (A.)..... 129
Sah (P.-P.-T.)... 92
Saita (K.)..... 134
Saito (Y.)..... c.p.37
Sakaguchi (T.).. 125
Sakurai (K.)..... 115
Sallans (H.-R.). 138
Salmi (E.-J.)..... 81
Samec (M.)..... 131
Sandberg (C.-R.) c.p.27
Sandermann (W.) 81
Sano (I.)..... c.p.41
Sano (T.)..... 100
Sauer (H.)..... 100
Savinova (V.-K.) 92
Sawai (I.)..... 70
Schaarschmidt (R.) 114
Schafer (H.)..... 141
Scharfenberg (C.) 78
Schattner (O.).. 88
Scheffer (F.-E.-C.) 70
Schendler (W.). 105
Scherrer (W.).. 98
Schetty (O.)..... 88
Schinz (H.)..... 98
Schlager (J.)... 90
Schneiser (M.).. 69
Schmidt (A.-W.). 85, 96
Schmidt (H.)..... 75
Schmidt (O.-T.).. 119
Schmied (R.)..... 72
Schmitt (G.)..... 132
Schmitz-Dumont (O.) 73
Schmolke (G.)... 112
Schneider (W).. 114
Schöberl (A.)... 117
Schodder (H.).. 108
Schoeller (V.).. 85
Schoorl (N.)..... 141
Schorigin (P.)... 118
Schubert (A.)... 114
Schule (G.-V.).. 75
Schulte (H.)..... 92
Schulze (H.-A.). 122
Schumacher (H.-J.) 79
Schwab (G.)..... 109
Schwarz (L.)..... 126
Schwarze (W.).. 133
Schwerin (P.)... 133
Scoz (G.)..... 136
Serba (K.)..... c.p.38
Seebach (F.)..... 90
Seemann (W.)... c.p.33
Seidel (C.-F.)... 97
Seiwerth (R.)... 113
Sen (H.-K.)..... 130
Sen-Gupta (S.-C.) 95
Seshacharyulu (E.-V.) 139
Sethna (S.-M.) .. 111
Sgnaitamatti (B.)..... c.p.40
Shah (H.-A.)..... 88, 111
Shah (M.-P.)..... 85
Shah (R.-C.)..... 111
Shanker (J.)..... c.p.28
Sherman (J.)..... c.p.27
Shigehara (H.)... 112
Shinkai (S.). 142, c.p.37
Shopper (C.-W.) 105, 106, 124 105, 106, 124
Sicard (G.)..... 81
Siddiqui (R.-H.).113, 127
Siddiqui (S.)..... 134
Siebenmark (T.). 90
Sieverts (A.)..... 141
Sillen (L.-G.)... c.p.28
Silov (E.)..... 85
Simamura (O.)... 90
Simazaki (K.)... c.p.37
Simon (A.)..... 69
Singh (B.-K.)... c.p.26
Singh (J.)..... c.p.32
Sinosaki (K.)... 79
Sjöberj (B.)..... 80
Skrabal (R.)..... 95
Smittenberg (J.) c.p.30
Smorodintzev(I.-A.)..... 136
Sohn (A.-W.)..... 121
Sonn (A.)..... 87
Sörensen (N.-A.) 125
Sorge (J.)..... 81
Sosa (A.)..... 122
Sowa (H.)..... 92
Spacu (G) 73
Spandau (H.)... 72, c.p.25
Spath (E.). 86, 87 90, 91, 110, 111, 113
Specker (H.)..... c.p.26
Stäuble (M.)....
Staudinger (H.). 75, 121
Stauffer (H.)... 121
Stener (H.)..... 141
Stern (K.)..... 93
Stern (P.)..... 113
Stern (V.)..... c.p.37
Steurer (E.)..... 122
Stockton (A.-B.) 139
Stock (M.)..... 117
Stock (G.)..... 128
Stoll (M.)..... 80, 98
Straitiff (W.-G.) 125
Straub (F.-B.).. 137
Straus (W.)..... c.p.34
Subnis (C.-W.)... 110
Subramanium (V. K.)..... 86
Sugasawa (S.). 112, 114, 115
Sugimoto (K.)...
Süllmann (H.).. 137
Suonpaa (T.)..... 81
Suzuki (K.)..... 141
Swarzenbach(G.) 89
Szeki (T.)..... 118
Szent-Györgyi (A.) 13
Tainter (M.-L.). 139
Takagi (S.)..... c.p.33
Takahashi (K.).. 138
Takei (S.)..... 79
Tange (U.)..... 138
Tani (H.)..... 125
Taniguchi (H.).. c.p.35
Tatsuta (H.)..... 111
Taylor (H.-S.).. c p.30
Taylor (L.-V.).. 144
Taylor (W.)..... c.p.30
Teichert (W.)35, c.p.35
Telang (M.-S.).. c.p.30
Tendeloo (H.-J.-C.)..... 142
Teunissen (P.-H.) 131
Teunissen van Cijp (L.)..... 131
Thaler (E.)..... 69
Theilacker (W.) 90
Theimer (H.)..... 72
Thévenet-Anglade (S.)..... c.p.44
Thiel (A.)..... c.p.34
Thilenius (R.).. 140
Thilo (E.)..... 70
Thomai (O.)..... 134
Thompson (F.-X.) c.p.31
Thorvaldson(T.) 139

THOSAR (V.-B.).. 85
TIFFENEAU (M.).. 80
TÖTH (G.)..... 135
TOTH (K.)..... 142
TREADWELL (W.-D.)..... 140
TROGER (H.)..... 95
TRZECIAKOWSKI (Z.)..... o.p.31
TSAUPING (L.)... 88
TSUCHIDA (R.)... o.p.27
TSUDA (H.)..... 71
TSUTUMI (S.).... 76
TSUZUKI (Y.).... 82, 86
TULUS (M.-R.)... 112
TURKIEWICZ (N.). 85
UCHINO (M.)..... 71
URBERWASSER (H.) 118
UGAMI (S.)..... 138
UHL (F.-A.)..... 141
ULMANN (M.).... 121
URUSHIBARA (Y.). 90
VALIASHKO (M.-G.)..... 74
VAN BRAAM HOUCKGEST (J.-P.-W.-A.)..... o.p.36
VAN DEN BRANDHOF (C. Jr.).... o.p.30
VAN DER BURG (A.)..... 133
VAN DINGENEN (W.)..... o.p.39
VAN DORP (D.-A.) 135
VAN HOOK (A.).. o.p.30
VAN ITTERBEEK (A.)..... o.p.39
VAN NIEUWENBURG (C.-J.)..... 70
VAN NOUHUYS (H.-L.)..... o.p.40
VAN SCHONWENBURG (K.-L.).. 133
VARMA (P.-S.)... 78, 86
VASILIU (G.)..... 77
VEIBEL (S.)..... 135
VELDMAN (H.)... 135
VEMURA (T.).... 86
VERNON (A.-A.).. o.p.31
VERZAR (F.)..... 137
VIDYARTHI (N.-L.) 82, 134
VIRTANEN (A.-I.). 136
VITTE (G.)..... 141
VLADESCO (R.)... 143
VLADIMIROV (A.-V.)..... 139
VOIGT (G.)..... 88
VON BRAUN (J.). 82, 101, 117
VON BUZAGH (A.). o.p.41
VON EUW (J.)... 104
VON FODOR (G.). 91
VON ZEERLEDER (A.)..... 140
VORA (V.-C.).... o.p.41
WADANO (M.).... o.p.42
WAGNER (H.).... 99
WAGNER-JAUREGG (T.)..... 79, 108
WALOUCH (R.)... 72
WALTI (R.)..... 140
WALTON (G.-N.). 93
WANNEMMACHER (R.)..... 78
WARSI (S.)..... 134
WEBER (W.)..... 93
WEHRLI (S.)..... 144
WEIKERT (H.)... 128
WEISER (H.-B.).. o.p.44
WENGER (P.).... 142
WENZEL (W.).... 73
WERKMAN (C.-H.) 135
WESTENBRINK (H.-G.-K.) 135, 136, 138
WERTHEIM (M.).. 122
WESTPHAL (O.).. 83
WETTSTEIN (A.)..108, 167
WEYGAND (C.)... 90
WEYGAND (F.) 84, 119, 120
WIBERG (E.)..... 69
WICKE (E.)..... o.p.30
WIELAND (H.)... 133
WIELAND (T.)...
WILCOX (L.-V.).. 144
WILENSKI (B.-A.). 125
WILENSKI (W.-A.)..... 131
WILLEBRANDS (A.-F.)..... 136
WILLEMS (F.).... 141
WILLFANG (G.)... 81
WILLIAMS (E.-R.). 117
WILLIAMS (R.-J.). 138
WINCKLER..... 140
WINTGEN (R.)... o.p.43
WIRTZ (H.)..... 141
WITTIG (G.)..... 87, 90
WAHLANN (E.)... 143
WOINAROSKY (A.) o.p.42
WOLF (K.-L.).... o.p.28
WOLF (U.)..... o.p.33
WOLFF (E.)..... o.p.33
WOOKEY (E.).... 136
WYLLIE (D.)..... o.p.29
WYSS (J.)..... 104
YAMAFUJI (K.)... 144
YAMAZAKI (S.)... 142
YANOWSKI (L.-K.) 142
YASHODA (K.-M.). 56
YOSHIDA (T.).... 144
YOSIOKA (I.)..... 126
ZAHN (H.)..... o.p.29
ZEIOHMEISRER (L.) 135
ZELLER (A.-E.)..137, 138
ZETZOH (H.)..... 96
ZETZCHE (F.). 88, 89, 115
ZHIGALOV (V.-P.). 136
ZIEGLER (E.).... 86
ZILLESSEN (D.).. 72
ZIMA (O.)..... 117
ZIMMERMANN (J.). 101
ZINK (H.)..... 93
ZINKE (A.)..... 86, 95
ZINTIL (F.)..... 70
ZÜHLSDORFF (G.). 108
ZUITHOFF (A.-J.). o.p.27
ZUMBUSCH (M.).. 69
ZWEIDLER (R.)... 99

SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES

COURRIÈRES - KUHLMANN

Usine à HARNES (Pas-de-Calais)

•

ALCOOL MÉTHYLIQUE (Méthanol)
Toutes qualités techniques
et chimiquement pur
ALCOOL PROPYLIQUE
Normal anhydre
ALCOOL ISOBUTYLIQUE
CÉKANOLS
AMMONIAC ANHYDRE
SULFATE D'AMMONIAQUE
CARBURANTS SYNTHÉTIQUES
GAS-OIL, CIRES, SOLVANTS

SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES

MARLES - KUHLMANN

Usine à CHOCQUES (Pas-de-Calais)

•

GLYCOL

OXYDE d'ÉTHYLÈNE

ÉTHANOLAMINES

DICHLORURE D'ÉTHYLÈNE

AMMONIAC ANHYDRE

SULFATE d'AMMONIAQUE

Services Commerciaux : Établissements KUHLMANN

11, rue de la Baume, PARIS (8e)

THERAPLIX

98, Rue de Sèvres, PARIS (7e)

CHIMIE MINÉRALE

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XVII. Sur la production de l'ozone par l'arc électrique en haute et basse fréquences ; Briner E., Desbaillets J. et Höfer H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 323-328). — On a constaté la présence de O_3 dans O_2 soumis à l'action de l'arc. O_3 formé a été déterminé à l'aide d'une méthode appropriée permettant de le séparer des oxydes de l'azote. La production de O_3 est favorisée par l'accroissement de fréquence de l'arc, par l'augmentation du débit et la mise en dépression des gaz. Les rendements énergétiques de production de O_3 au moyen de l'arc sont bien inférieurs à ceux que l'on a obtenus en se servant de l'effluve. (Français.)

Sur le bromure d'azote : Schmeiser M. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 284-302). — En soumettant à l'effluve électrique dans un tube refroidi par l'air liquide, un mélange de brome et d'ammoniac, l'auteur a obtenu un corps rouge intense de composition répondant à la formule ;

$$Br_3N.\ 6NH_3$$

Sa formation résulte des deux réactions :

$$4NH_3 + 3Br_2 = Br_3N + 3BrNH_4$$

$$Br_3N + 6NH_3 = Br_3N.\ 6NH_3$$

Cette substance se dissout dans l'ammoniac liquide avec production d'une solution incolore. Elle se décompose à — 67° :

$$Br_3N.\ 6NH_3 = N_2 + 3BrNH_4 + 2NH_3$$

Réaction de l'oxyde d'azote et du sodium métallique ; Geilen H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 159-161). — D'après Holt et Sims il se forme à 200° un mélange de nitrite et de nitrate. Hantzch et Kaufmann indiquent qu'un hyponitrite prend simultanément naissance : $2NO + 2Na \rightarrow N_2O_2Na_2$, par action de NO sur l'amalgame de Na (même chose pour l'amalgame de K). Par action sur le Na métallique, les auteurs ont obtenu ainsi du sodium-nitrosyle. Il faut faire passer un courant de NO à 150-160° sur Na. On n'obtient pas un produit pur car NO gazeux contient de l'azote. Le produit obtenu répond à la formule : $(NaNO)_x$. Il se dissout dans l'eau glacée avec formation d'oxydule de N. Sa solution alcaline neutralisée et traitée par NO_3Ag donne un précipité d'hyponitrite d'argent.

Sur la question de l'existence des acides pyro- et méta-arséniques ; Kolarow N. (*Z. anorg, Chem.*, 1941, **246**, 14-18). — Ni par la décomposition thermique de l'acide $3As_2O_5.5OH_2$, ni directement à partir de solutions aqueuses d'acide arsénique, on n'a pu obtenir l'acide méta-arsénique AsO_3H, même en faisant varier largement les conditions de température et de tension de vapeur d'eau. Le seul hydrate, en équilibre monovariant avec la vapeur d'eau, est l'acide $3As_2O_5.5OH_2$.

Sur la question de l'existence de l'acide pyroarsénique libre ; Simon A. et Thaler E. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 19-27). — Par évaporation de solutions aqueuses d'acide arsénique à 175-180° C, il se dépose des cristaux ayant une teneur en eau variable. Les conditions d'obtention et l'analyse montrent qu'il s'agit de l'hydrate solide $As_2O_5.1{,}67OH_2$ contenant une certaine proportion d'eaux-mères. L'étude des tensions de dissociation de cette substance aussi bien que du corps préparé par Rosenheim (*Z. anorg. Chem.*, 1930, **182**, 385) n'a pas permis de mettre en évidence l'existence de l'acide pyroarsénique libre. Celui-ci ne semble donc pas exister.

Phosphures de tantale ; Zumbusch M. et Biltz W. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 35-45). — Etude du système tantale-phosphore. On a chauffé à 950° le métal, très pur (99,6-99,8 0/0), sous la forme de limaille provenant de la firme Siemens, dans la vapeur de phosphore à l'intérieur d'un tube de quartz scellé. Un certain nombre d'échantillons renfermant des proportions diverses de phosphore ont été ainsi préparés. La mesure des tensions de dissociation de ceux-ci a montré qu'il existe deux phosphures PTa et PTa_2 ; ces déterminations ont permis au moyen de la formule de Van't Hoff de calculer leurs chaleurs de formation. Une étude aux rayons X de ces composés a été également effectuée et a mis en évidence l'existence de deux variétés de monophosphure. Leurs densités sont :

P_2Ta : $D_4^{25} = 8{,}41$ PTa (var. stable) : $D_4^{25} = 10{,}85$

Le benzène anorganique $B_3N_3H_6$; Wiberg E. et Bolz A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 209-232). — Le *benzène anorganique* $B_3N_3H_6$, liquide mobile, Eb. : 55°, F. — 58°, dissolvant les matières grasses, est obtenu par l'action de 2 mol. NH_3 sur 1 mol. B_2H_6, à 180-190°. Il forme des composés d'addition avec $3OH_2$ (décomposé par la chaleur en H, OH_2 et BN), $3BrH$, $3CH_3OH$ (décomposé par la chaleur en CH_3OH et BN) ; traité par BrH le trihydrate donne H et $B_3N_3H_3Br_3.3OH_2$. Son hydrogénation, en présence de Ni, absorbe 1/2 mol. H_2 et donne 1 mol. NH_3 ; en présence de Pd, il y a absorption de 1,5 à 2 mol. H_2 sans formation de NH_3, il se produit des produits de condensation de poids mol. élevés. La chloruration et la bromuration fournissent des produits de substitution halogénés, notamment $B_3N_3H_4Br_2$, cristaux sublimables.

La réaction du fluorure de bore avec l'alumine, la silice, l'oxyde de titane et les silicates, et l'utilisation possible de ces réactions pour l'élimination de la silice des silicates alumineux ; Baumgarten P. et Bruns W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 1232-1236). — F_3B réagit à 450° sur O_3Al_2 avec formation de F_3Al et B_2O_3, ce dernier étant ensuite transformé par F_3B en $(BOF)_3$. La silice et TiO_2 réagissent également avec F_3B avec formation de F_4Si et F_4Ti et de $(BOF)_3$. Les silicates réagissent avec F_3B avec formation de F_4Si et de fluoborates ou de fluorures des bases ; c'est ainsi que le feldspath potassique réagit à 500° selon $3Si_3O_8AlK + 27F_3B = 3F_3Al + 3F_4BK + 9F_4Si + 8(BOF)_3$; la réaction peut être utilisée pour éliminer SiO_2 des silicates.

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XIX. Production de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniac par l'arc électrique en haute et basse fréquences jaillissant dans les mélanges azote-oxyde de carbone-hydrogène à la pression ordinaire et en dépression ; Briner E. et Hoefer H. (*Helv. Chim, Acta*, 1940, **23**, 826-831). — Les rendements énergétiques de production de CNH par l'arc en haute et basse fréquences jaillissant dans les mélanges $CO.H_2.N_2$, ou entre électrodes recouvertes de charbon dans des mélanges $H_2.N_2$ sont beaucoup plus faibles que dans des mélanges contenant des hydrocarbures. Le carbone ou les radicaux hydrocarbonés, libérés par l'action de l'arc sur les

hydrocarbures sont beaucoup plus aptes à former CNH. On a observé une action très favorable de la haute fréquence de l'arc associée à la dépression des gaz pour le rendement en CNH. Il en est de même pour NH_3 produit à côté de CNH. **XX. Conditions d'obtention de rendements énergétiques élevés dans la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen de l'arc électrique ;** Briner E. et Hoefer H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1054-1062). — Essais systématiques de synthèse de CNH au moyen de l'arc jaillissant en haute et basse fréquences dans des mélanges avec N_2 de CH_4, C_3H_6, $C_6H_{14}n$, $C_8H_{18}n$. En abaissant suffisamment la pression à laquelle circule le mélange sur l'arc et en présence d'un grand excès d'azote, on évite la formation de suies sur les électrodes. Pour chaque mélange existent des conditions optima de concentration en hydrocarbure et de dépression. A ces conditions, correspondent des rendements énergétiques s'élèvant avec le P. M. ; on obtient par kw/h : 60 g pour CH_4, 80 pour C_3H_8, 100 pour $C_6H_{14}n$, 129 pour $C_8H_{18}n$. En même temps, les concentrations des gaz en CNH sont relativement élevées ; 5 0/0 dans le cas du mélange $C_8H_{18}.N_2$. Pour les rendements énergétiques élevés une proportion importante de l'énergie électrique est transformée en énergie chimique. (Français.)

Un procédé simple pour préparer CO_2 exempt totalement d'air ; Reihlen H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 112-115). — Le micro-Kipp ne fournissant pas du CO_2 totalement privé d'air, l'auteur fait réagir une solution d'acide sulfurique sur une solution de bicarbonate de potassium, dans un appareil décrit avec détails.

Quelques remarques sur le pouvoir réducteur du gaz à l'eau ; Meyer G. et Scheffer F. E. C. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 708-712). — L'équilibre entre un métal et son oxyde exige à une température donnée, une valeur déterminée de la tension d'oxygène. Si on chauffe un mélange du métal et de son oxyde dans un gaz quelconque, la tension d'oxygène de ce dernier détermine le sens de la transformation dans la masse solide. Les auteurs ont calculé ces tensions d'oxygène dans le gaz à l'eau préparé par l'action de la vapeur d'eau sous la pression d'une atmosphère sur le carbone à diverses températures. (Français.)

L'équilibre du système SO_3-TiO_2-OH_2 à 25° ; Reinders W. et Kies H. L. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 785-788). — On a déterminé les solubilités de $TiO_2\,n\,OH_2$ et de $SO_3.TiO_2.2\,OH_2$ dans des mélanges de SO_4H_2 et d'eau à 25°. Il existe un point triple à 38,1 0/0 de SO_4H_2 et 3,5 0/0 de TiO_2, les solutions saturées de sulfate n'étant stables que dans SO_4H_2 très concentré. La solubilité du sulfate dans l'eau pure est très élevée ; toutefois la solution est métastable par rapport au dioxyde. Dans SO_4H_2 de 50 à 65 0/0, la solubilité du sulfate est très faible et ne dépasse pas 0,05 0/0. Elle augmente dans l'acide plus concentré. (Anglais.)

Recherches chimiques sur les silicates. VIII ; Thilo E. et Rogge G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 341-362). — Chauffée à 900°, l'antophyllite libère une molécule d'eau et une molécule de SiO_2 :

$$Si_8O_{22}Mg_7(OH)_2 \rightarrow 7\,SiO_3Mg + SiO_2 + OH_2$$

et donne l'enstatite. Chauffée longtemps à 1050°, l'enstatite se transforme en une mesoenstatite (nom donné par Haraldsen). Le talc : $Si_4O_{10}Mg_3(OH)_2$ porté à 900° subit une décomposition totale en OMg, SiO_2 et OH_2, à partir desquelles à 900°, on obtient une modification M_1 et à 1020° une modification M_2 de SiO_3Mg, qui finalement à 1250° donnent la mesoenstatite. Lorsqu'on précipite des solutions de sels de magnésium par SiO_3Na_2 dans un courant de CO_2 on obtient des précipités amorphes de SiO_3Mg tout à fait analogues entre eux. Ces 3 modifications de SiO_3Mg : enstatite, mesoenstatite et clinoenstatite sont des modifications énantiotropes du métasilicate de Mg. L'enstatite est stable au-dessous de 900°, la méso-enstatite entre 900° et 1270°, la clinoenstatite au-dessus de 1270°. Les modifications M_1 et M_2 sont peut-être des formes métastables de SiO_3Mg. Le mécanisme de la transformation du talc et de l'antophyllite sur la base de leur constitution cristalline est discuté.

Sur l'existence du composé $2\,SiO_2.O_3Al_2.2\,OH_2$; van Nieuwenburg C. J. et Koppers H. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 777-780). — En déterminant à 380° les tensions de vapeur à l'équilibre des phases solides dont la composition varie de :

$$2\,SiO_2.O_3Al_2,1{,}8\,OH_2 \text{ à } 2\,SiO_2.O_3Al_2.2{,}3\,OH_2,$$

on a obtenu la preuve de l'existence d'un bihydrate. (Anglais.)

Recherches sur des verres à deux phases. IV. Sur le verre rubis au cuivre ; Sawai I., Mita A. et Mine M. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 388 B-389 B). — Etude de l'influence de la quantité de Cu, de la température et du temps de chauffe sur la couleur du verre. (Anglais.)

Poids spécifique des verres ternaires SiO_2-$OCa.ONa_2$ aux températures élevées VI-VIII ; Sawai I. et Inoue S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 331 B-332 B). — Détermination des poids spécifiques des verres ayant la constitution suivante : 70 0/0 SiO_2 et 8-13 0/0 OCa, 71 0/0 SiO_2 et 8-12 0/0 OCa et 72 0/0 SiO_2 et 10-13 0/0 OCa entre 25° et 1200°. **IX. Détermination du poids spécifique d'après Badger et Harman ainsi que du poids spécifique à 1300° C ;** Id., *Ibid.*, 1939, **42**, 407 B-409 B). — Détermination du poids spécifique de 3 échantillons de verres ternaires SiO_2-OCa-ONa_2 entre 25° et 1300°. Description d'une balance spéciale pour la détermination des poids spécifiques à 1300°. (Allemand.)

Les phases intermédiaires apparaissant au cours de la formation de la willemite à partir de l'oxyde de zinc et de la silice à l'état solide ; Jander W. et Riehl H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 81-99). — Etude de la réaction se produisant, à l'état solide, entre l'oxyde de zinc et la silice amorphe ou le quartz, entre 700° et 1200°. L'évolution du système est suivie par l'examen de quelques propriétés des produits obtenus : solubilisation dans l'acétate d'ammonium, adsorption des matières colorantes, pouvoir catalytique sur la réaction $N_2O + H_2 = N_2 + OH_2$, spectres X. Il y a une transformation très nette vers 900°. Avant l'apparition du produit final cristallisé, on ne peut mettre en évidence celle de substances intermédiaires amorphes. Il n'existe aucune différence essentielle entre l'évolution du système formé avec la silice amorphe et celle du système fourni par le quartz. Les cristaux de silicate de zinc prennent naissance à la surface des particules de silice par migration de l'oxyde de zinc vers ces dernières.

Trisulfate de sodium : $S_3O_{10}Na_2$; Zintl F. et Rœssler H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 191). — Par action de SO_3 sur le sulfate et le pyrosulfate de sodium les auteurs ont obtenu le trisulfate de sodium : $S_3O_{10}Na_2$. La combinaison a été caractérisée par sa tension de vapeur et son spectre de rayons X. Il correspond au produit nommé par Baumgarten et Thilo : dipyrosulfate et appartient à la série des trichromates : $Cr_3O_{10}Me'_2$.

Les phosphates neutres et basiques des mé-

taux alcalino-terreux; RATHJE W. (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1941, **74**, 342-349). — L'auteur prépare les phosphates $(PO_4)_2Me_3$ et $3(PO_4)_3Me_3.Me(OH)_2$, avec Me = Mg, Ba ou Sr, en ajoutant à une solution de PO_4H_3, ou PO_4NaH_2 ou PO_4Na_2H additionnée de Cl_2Me, une quantité dosée de soude, en solution très diluée bouillante.

L'hydroxylfluorapatite du phosphate naturel; GIESECKE F. et RATHJE W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941. **74**, 349-356). — On a décrit différentes apatites $3(PO_4)_2Ca_3.CaX_2$, X_2 pouvant être $(OH)_2$, F_2, Cl_2, Br_2, I_2, CO_3 ou SO_4. En essayant de reproduire ces apatites en milieu aqueux, par une méthode de précipitation analogue à celle précédemment utilisée pour l'obtention des phosphates neutres et basiques alcalino-terreux, les auteurs, ont toujours obtenu un mélange isomorphe d'apatites hydroxylée et fluorée; les apatites avec $X_2 = Cl_2$, Br_4, I_2, CO_3 ou SO_4 n'ont pu être caractérisées en milieu aqueux. Il est probable que le phosphate naturel est exclusivement formé de cette hydroxylfluorapatite.

La faible vitesse de cristallisation des phosphates tertiaires; RATHJE W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 546-552). — Lorsqu'on ajoute progressivement, en solution diluée, 1 mol. HONa à 1 mol. PO_4KH_2 + 1 mol. $(NO_3)_2Ca$, à 0°, on précipite PO_4CaH très légèrement soluble, tandis que dans les mêmes conditions, à 100°, on précipite du phosphate tricalcique. Ce fait est rapproché de la cristallisation lente des phosphates tertiaires et du durcissement du ciment au phosphate de Zn.

Préparation du magnésium métallique avec le carbure de calcium comme réducteur; MATSUURA R., UCHINO M. et TSUDA H. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 294B-295 B). — La réaction $OMg + C_2Ca = Mg + OCa + 2C$ se produit quantitativement à 1200° sous une pression de 1 à 2 mm de Hg. Le rendement en Mg diminue lorsque la pression augmente. La température de calcination de la magnésie a une influence sur le rendement en Mg et la magnésie calcinée à 700° donne le meilleur résultat. Les impuretés comme SiO_2, O_3Fe_2, O_3Al_2, OCa et C n'ont pas d'influence sur la réaction. Les composés suivants: F_2Ca, Cl_2Ca, ClNa, $F_3Al.3FNa$, S_3Fe_2, SCu, SCo et $(BO_2)_2Ca$ ont été mélangés avec OMg et CaC_2 pour accélérer la réaction. Seul F_2Ca a une action accélératrice. Les autres composés ont une action négative. (Anglais.)

Recherches sur la méthode de préparation de l'alumine pure à partir de l'argile de Mandchourie VII-VIII; ARIMORI T. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 355B-356B). — Etude de la préparation de l'hydroxyde d'aluminium par l'action de $HONH_4$ sur l'alun d'ammonium sous pression ordinaire ou sous pression élevée. Sous pression ordinaire, $(HO)_3Al$ précipité de l'alun cristallisé par $HONH_4$ contient moins de SO_4^{--} que celui obtenu en traitant le même alun par des solutions ammoniacales saturées par $SO_4(NH_4)_2$. Quand on emploie pour la précipitation une solution concentrée de $HONH_4$, $(HO)_3Al$ obtenu est sous forme cristalline. Quand on opère sous pression avec une solution concentrée de $HONH_4$, on obtient $(HO)_3Al$ à l'état pur et bien cristallisé. (Anglais.)

Les phosphates neutres et basiques de quelques métaux lourds; RATHJE W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 357-362). — La méthode de précipitation indiquée dans un autre article. (*Ibid.*, 1941, **74**, 349. Cf. ce *Bull.*, même page), a été appliquée à la préparation des phosphates $(PO_4)_2Me_3$ avec Me = Cd, Mn, Fe'', Co, Ni, et Cu; PO_4Me avec Me = Al, La, Ce, Bi; et $3(PO_4)_4Me_3.Me(OH)_2$ avec Me = Zn et Pb.

Composés complexes de la biguanide avec les métaux trivalents. VI. Tris-biguanidines cobaltiques; RAY P. et DUTT N. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 621-628). — Co^{+++} se combine à la biguanide pour former une tris-biguanidine cobaltique complexe comparable aux composés correspondants de Cr^{+++} par leur composition et par leurs propriétés physiques et chimiques. Comme Cr, Co forme aussi une tris-biguanidine anhydre, mais engendre une base solide bihydratée, tandis que Cr donne un composé monohydraté. En solution tous deux se comportent comme ayant 3 fonctions basiques. La constitution des tris-biguanidines cobaltiques peut être représentée comme celle des composés de Cr par la formule: $[Co(BigH^+)_3]X_3$, où X = OH ou tout autre élément monovalent. On décrit la préparation et les propriétés de la tris-biguanidine cobaltique anhydre, de son bihydrate et d'une série de sels dans lesquels le complexe se comporte comme une base triacidique. — **VII. Tris-phénylbiguanidines cobaltiques;** RAY P. et BHATTACHARYA H. P. (*Ibid.*, 1939, **16**, 629-633). — La phénylbiguanide: $C_6H_5NH-C(=NH)-NH-CN$ se combine à Co^{+++} comme la biguanide simple pour former une tris-phénylbiguanidine cobaltique complexe, ainsi que ses hydrates et ses sels. Il y a une grande ressemblance avec les complexes correspondants de Cr. Comme Cr, Co^{+++} donne aussi deux modifications de l'hydrate de tris-phénylbiguanidine cobaltique, l'une soluble et l'autre insoluble dans l'alcool. La tris-phénylbiguanidine anhydre, aussi bien que le bihydrate, se polymérisent en solution alcoolique, par formation probable de complexes polynucléaires. On décrit la préparation et les propriétés d'un certain nombre de sels de cette base complexe: chlorure, bromure, iodure, sulfate, nitrate, nitrite, carbonate, thiosulfate, thiocyanate, dithionate et chromate.

Chimie et morphologie des sels basiques de métaux bivalents. IX. Les nitrates de nickel basiques; FEITKNECHT W. et COLLET A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 180-197). — Etude de l'action de HONa sur $(NO_3)_2Ni$ et des nitrates basiques formés. Ceux-ci répondent aux formules suivantes:

I	$(NO_3)_2Ni.(HO)_2Ni.6OH_2$
II	$(NO_3)_2Ni.3(HO)_2Ni$
III	$(NO_3)_2Ni.3{,}8$ à $7{,}4(HO)_2Ni.1{,}3$ à $9OH_2$
IV	$(NO_3)_2Ni.4(HO)_2Ni.7OH_2$
V	$(NO_3)_2Ni.7{,}8(HO)_2Ni.xOH_2$

Le complexe I, instable, s'obtient par action de $(HO)_2Mg$ sur les solutions concentrées de $(NO_3)_2Ni$ à 50°; il ne peut être isolé par action de HONa; son réseau est celui d'un ion complexe et sa formule de constitution peut s'écrire $[(NO_3)_2(OH)_2Ni][(OH_2)_6Ni]$. L'hydrolyse rapide par HONa de solutions de $(NO_3)_2Ni$ donne des nitrates basiques qui vieillissent rapidement; pour les concentrations élevées, on obtient le corps IV. Le complexe V est très instable; sa constitution, pas plus que celle de III n'a été clairement établie. Le complexe III cristallise selon le type C_6, comme $(HO)_2Ni$ pur et est isomorphe du nitrate basique de Co; on a pour ce corps $a = 3{,}10$ Å et $c = 6.95$ Å; le complexe II a la même structure. V est isomorphe avec le chlorure de Ni basique V décrit antérieurement et le bromure de Ni basique VI et il est rhomboédrique avec un réseau en couche double (2 couches de ions OH^- et une couche intermédiaire de NO_3^-). L'étude des sulfates basiques de Ni a montré l'existence d'au moins 6 corps différents. (Allemand.)

Le stéarate d'aluminium; EIGENBERGER E. et EIGENBERGER-BITTNER A. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 287-294).

— Etude particulière de l'hydrolyse des sels d'Al de l'acide stéarique lors de leur formation, afin d'élucider leur structure. On distingue 2 espèces de stéarate d'Al : l'un, véritable stéarate d'Al, a toujours la même composition quelque soit le mode de précipitation; l'autre, pseudo-stéarate d'aluminium, se transforme par dissolution et précipitation répétées, en une gelée riche en Al. L'obtention de ces 2 formes dépend des conditions expérimentales. Le pseudo stéarate instable se forme par action de $(HO)_3Al$ sur l'acide stéarique. Le stéarate se prépare par traitement d'une solution acide d'un stéarate alcalin par une solution d'alun; son hydrolyse est analogue à celles des sels minéraux de Al d'après Jander : il se forme un stéarate basique ayant pour formule :

$$(C_{18}H_{35}O_2)_2Al.O.[Al(C_{18}H_{35}O_2).O]_6.Al.(C_{18}H_{35}O_2)_2.aq.$$

Si l'on traite le pseudo- et le stéarate par l'alizarine, il y a échange entre l'alizarine et le radical stéarique et on obtient dans le 2e cas de l'alizarate basique d'aluminium, stable.

Etude des processus qui ont lieu dans un kaolin par chauffage progressif en présence d'air et de gaz étrangers (Réactions entre substances solides, CXXII; Hüttig G. F., Herrmann E., Neugebauer W., Rudisch R., Wallouch R., Hnevkovsky O. (*Koll. Z.*, 1940, **92,** 9-35). — Etude faite sur 3 kaolins de compositions différentes. Les méthodes d'investigation utilisées pour suivre la déshydratation du kaolin au cours du chauffage sont : la détermination par pesée de la perte de poids au feu et de la quantité de gaz étrangers adsorbés, la détermination des variations de solubilité de O_3Al_2 et SiO_2 obtenues, les spectres de rayons X (diagrammes de poudre) des solides, la capacité d'adsorption des corps obtenus après déshydratation vis-à-vis de CH_3OH, ClH, SO_2. Etude particulière de l'influence sur la déshydratation de ces gaz étrangers.

Un nouvel oxyde de fer ferromagnétique obtenu par hydrolyse du chlorure de fer basique ; Hilpert R. S., Maier K. H. et Hoffmann A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1938, **71,** 2676-2681). — Les auteurs ont préparé l'oxychlorure de fer OClFe directement en chauffant OFe et Cl_2Fe au-dessous de 800°. Ils ont étudié les produits obtenus par action de $HONH_4$ sur OClFe; selon la concentration de $HONH_4$, ils sont de couleur différente; de même si l'on ajoute HONa à $HONH_4$, on obtient de nouveaux produits d'hydrolyse; on a étudié ceux-ci d'après leur spectre de rayons X : on retrouve pour ces hydrates le spectre de α-(HO)FeO. Lorsqu'on traite à froid OClFe par OH_2 on observe un lent dégagement de Cl_2; au bain-marie à 60°, on obtient divers hydrates qui par chauffage fournissent l'oxyde magnétique.

La sulfomagnétite; Hilpert R. S., Maier K. H. et Hoffmann A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1938, **71,** 2682-2685), — En chauffant un mélange équimoléculaire de O_3Fe_2 et de SFe pulvérisés, dans un courant de N_2, on obtient vers 400° C une substance magnétique ayant comme composition $SFe.O_3Fe_2$ et dont les propriétés sont proches de celles de la magnétite : point de Curie à 580°, anomalie magnétique entre — 138 et — 118°. La densité de la sulfomagnétite est de 4,9; elle est très peu soluble dans SO_4H_2 dilué, se dissout lentement à froid, rapidement à chaud dans SO_4H_2 concentré. Elle est très différente des sulfures de fer tels que S_4Fe_3, On obtient aussi la sulfomagnétite par réduction de ferrosulfonate par H_2.

Etude du vieillissement (Verolung) de quelques sels de chrome; Lottermoser A., Schmied R. et Chü P. C. (*Koll. Z.*, 1940, **92,** 129-136). — A 0° les solutions basiques de chlorure chromique ont été titrées par conductimétrie et potentiométrie jusqu'à la formation de sel hexaquochromique; la conductibilité de la solution finale est du même ordre que celle d'une solution de chlorure hexaquo additionnée d'une quantité équivalente de ClNa. Le sel monohydroxo donne également par addition d'acide le sel hexaquo, sans réaction secondaire; les mesures de p_H ont donné les mêmes résultats. La vitesse de cette transformation appelée « Verolung » par Bjerrum à 0° est très faible; à 50° il faut 168 heures pour atteindre un état de vieillissement stable; 10 minutes d'ébullition ont une action vieillissante plus énergique que 168 heures de chauffage à 50°. Les anions sont sans influence sur la transformation des chlorure, nitrate et perchlorate chromiques en solution aqueuse.

Chromate de chrome; Roy Chaudhury P. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16,** 652-656). — Par double décomposition entre CrO_4Ag_2 fraîchement préparé et une solution de Cl_3Cr, il se forme un filtrat brun foncé qui, par évaporation dans le vide sulfurique, donne une masse brun noir. Ce produit, soluble dans l'eau, a été examiné par les méthodes chimiques et physiques. La mesure de la conductivité de sa solution aqueuse, la détermination de son poids moléculaire et de sa susceptibilité magnétique ainsi que l'étude qualitative de son spectre d'absorption montrent que la substance n'est pas un simple chromate, mais contient un anion complexe chromato-chromate à côté du cathion simple Cr^{+++}. Sa constitution peut être représentée par la formule :

$$Cr^{+++}[Cr^{+++}(CrO_4)_3].3OH_2 \quad \text{ou} \quad Cr^{+++}\left[Cr^{+++}\begin{matrix}(CrO_4)_3\\(OH_2)_3\end{matrix}\right]$$

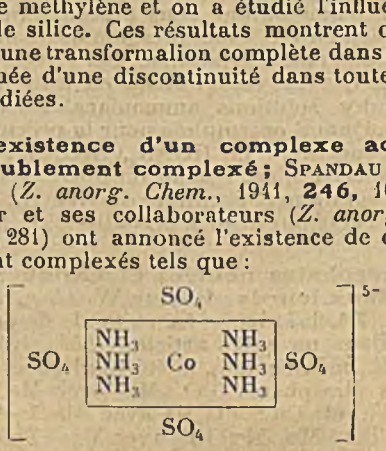
Dans ce dernier cas le complexe est représenté comme un anion triaquo trichromato-chromate avec le groupe chromate n'occupant qu'une position de coordination. Ceci est confirmé par les propriétés chimiques générales de la substance.

Les variations des solubilités de l'oxyde de zinc et de l'oxyde de chrome III au cours de leur combinaison mutuelle ; Hüttig G. F. et Theimer H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246,** 51-66). — Etude de la réaction à l'état solide :

$$Cr_2O_3 + OZn \rightarrow Cr_2O_4Zn$$

Les mélanges préparés à partir des oxydes préalablement chauffés à une température suffisante, ont été eux-mêmes maintenus à une température élevée pendant un certain temps. Les produits obtenus ont été soumis à l'action de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique à différentes concentrations; on a déterminé leurs spectres X et leur pouvoir adsorbant vis-à-vis du bleu de méthylène et on a étudié l'influence de la présence de silice. Ces résultats montrent qu'à 800° il se produit une transformation complète dans le système accompagnée d'une discontinuité dans toutes les propriétés étudiées.

Sur l'existence d'un complexe acétochromique doublement complexé; Spandau H. et Zillessen D. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246,** 100-111). — Brintzinger et ses collaborateurs (*Z. anorg. Chem.*, 1937, **231,** 281) ont annoncé l'existence de complexes doublement complexés tels que :



Les auteurs du présent mémoire, estimant que la preuve de la formation de pareils composés n'a pas été faite suffisamment, ont déterminé par dialyse la grandeur moléculaire des ions acétochromiques dissous. Les résultats expérimentaux ne permettent pas de mettre en évidence un complexe acétochromique doublement complexé et l'existence des composés signalés par Brintzinger est douteuse.

Sur l'existence d'un complexe acétochromique doublement complexé; BRINTZIGER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 112-114). — Réponse au mémoire précédent. Critique des expériences de Spandau et Zillessen qui restent sans conclusion décisive.

Les propriétés des solutions molybdiques en présence de réducteurs; HÖLTJE R. et GEYER R. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 243-257). Voir C. P. p., 37. — Etude de l'action d'un certain nombre de réducteurs métalliques ou salins sur les solutions molybdiques. Avec Zn et Cd, la limite de réduction est Mo(III). Avec Ag et Hg, en milieu chlorhydrique, elle est Mo(V) pour ClH 3 *n*, Mo (III) pour Cl 10 *n* et cette réduction, évaluée par un dosage au moyen d'une solution demi-décinormale de sulfate cérique, en présence de ferro-phénanthroline comme indicateur, peut être utilisée comme procédé exact et rapide de détermination du molybdène. Avec le sulfate chromeux, la réduction va jusqu'à Mo (III); le chlorure titaneux en milieu très fortement chlorhydrique conduit à Mo (V) et le chlorure stanneux et le sulfure ferreux agissent de même. Le sulfate d'hydrazine et l'iodure de potassium donnent également du molybdène pentavalent.

Note sur la préparation du tétra-acétate de plomb; MENDEL H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 720-722). — Les méthodes données dans la documentation pour la préparation du tétra-acétate de Pb conduisent à des produits qui par une longue conservation se décomposent en se colorant en brun. L'auteur donne un procédé qui permet d'obtenir un produit ayant une grande stabilité. Le tétracétate de Pb brut doit être cristallisé dans une solution de CH_3CO_2H débarrassée d'eau par distillation à la pression ordinaire. (Allemand).

Composés complexes de la biguanide avec les métaux bivalents. I. Biguanidines de cuivre; RAY P. et BAGGHI P. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 617-620). — Par chauffage du dihydrate cuivrique de bis-biguanide à 110° pendant 14 heures, on obtient la bis-biguanidine cuivrique anhydre libre, qui fournit une preuve en faveur de l'hypothèse sur la constitution de ces complexes précédemment suggérée (Ray P. et Saha, *Ibib.*, 1937, **14**, 15). On montre de plus que la formation de ces complexes avec la biguanide confère une grande stabilité à beaucoup de sels simples cuivriques comme I_2Cu, SO_3Cu, S_2O_3Cu, $(SCN)_2Cu$ et $(PO_2H_2)_2Cu$. A côté de ces sels, un grand nombre d'autres sels cuivriques nouveaux de bis-biguanidinium, tels que fluorure, bromure, nitrite, carbonate, dithionate et chromate, ont été décrits.

Thiosulfates cuivreux complexes; SPACU G. et MURGULESCU J. G. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 294-310). — En solution de concentration voisine de 1,0 *m*, l'oxydation de $S_2O_3^{--}$ par des sels de Cu^{++} a lieu suivant l'équation :

$$2Cu^{++} + 2S_2O_3^{--} \rightleftarrows 2Cu^{+} + S_4O_6^{--}$$

Dans les solutions très concentrées, la réaction générale s'écrit :

$${}_nCu^{+} + {}_mS_2O_3^{--} \rightleftarrows [(S_2O_3)_mCu_n]^{(2m-n)-}$$

et l'on a obtenu les thiosulfates complexes suivants :

$[S_2O_3Cu]NH_4.1/2OH_2$	$[S_2O_3Cu]K.OH_2$	$[(S_2O_3)_6Cu_7]Na_8.8OH_2$
$[(S_2O_3)_3Cu_2](NH_4)_4.2OH_2$	$[(S_2O_3)_3Cu_2]K_4.2OH_2$	$[S_2O_3Cu]Na.1\,1/2OH_2$
	$[(S_2O_3)_3Cu_2]K_5.OH_2$	$[(S_2O_3)_3Cu_2]Na_4.xOH_2$
$[(S_2O_3)_3Cu](NH_4)_6.4OH_2$	$[(S_2O_3)_3Cu]K_6.3OH_2$	$[(S_2O_3)_3Cu]Na_5.xOH_2$

ce qui permet de ranger ces complexes dans 3 types :

$$[S_2O_3Cu]Me, [(S_2O_3)_3Cu_2]Me_4, [(S_2O_3)_3Cu]Me_5$$

L'ion $S_4O_6^{--}$ ne peut remplacer S_2O_3 dans ces complexes. Les auteurs ont encore préparé les complexes doubles :

$$[(S_2O_3)_4Cu](NH_4)_7.2NO_3NH_4$$
$$[(S_2O_3)_4Cu](NH_4)_7.2ClO_3NH_4$$

qui appartiennent à la série de Rosenheim et Steinhaüser :

$$[(S_2O_3)_4Cu](NH_4)_7.2XNH_4$$

On a obtenu également $[(S_2O_3)_4Cu]K_7.2NO_3K$ et $[(S_2O_3)_2Cu]Na_3.2NO_3Na$.

Surface et capacité calorifique d'oxydes de cuivre II à haute température, XXXVI. Sur les substances actives de FRICKE et de ses collaborateurs; FRICKE R. et DACHS R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 405-407). — L'oxyde de cuivre actif obtenu à haute température est séparé en différentes parties que l'on chauffe respectivement à 600, 800 et 900°. Contrairement aux résultats de Joannis, la capacité calorifique ne descend pas au-dessous de 0,1 kcal/mol environ. Le solvant employé a été pour cet oxyde de cuivre une solution concentrée d'iodure d'ammonium dans ClH 2,5 *n*.

Les phases intermédiaires apparaissant au cours de la formation des tungstates et en particulier, des tungstates de cuivre, à l'état solide; JANDER W. et WENZEL W. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 67-80). — Etude de la réaction se produisant, à l'état solide, entre l'anhydride tungstique et l'oxyde de cuivre d'après les propriétés acquises par des mélanges de ces deux corps chauffés à diverses températures entre 390° et 680°. On a déterminé, en particulier, le pouvoir adsorbant, le pouvoir catalytique sur l'oxydation de l'oxyde de carbone ($2CO + O_2$), les spectres X. Il se produit une transformation très nette à 500° environ, avec formation de tungstate de cuivre WO_4Cu.

Formes polymères du cyanure d'argent; SCHMITZ-DUMONT O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 298-301). — D'après J. Wagner, il existerait un dimère de cyanure d'argent. Ce dimère serait le sel d'argent de l'acide argento-cyanhydrique : $[Ag(CN)_2]Ag$. Des mesures de conductibilité dans la pyridine donnaient pour le dimère $L = 2{,}25.10^{-17}$; pour le monomère $L = 2{,}69.10^{-12}$. Le degré de polymérisation en solution était de 3,25. On a étudié les produits à l'état solide au moyen de spectres de rayons X. On trouve que les spectres sont *identiques* (nombre et intensité des raies). Il n'existe donc pas de polymères du cyanure d'argent.

Sur les acides iridium - III - dipyridino-tétrachlorhydriques $[IrPy_2Cl_4]H$; DELÉPINE M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 486-491). — En traitant $[IrPy_2Cl_4]K + OH_2$ par ClH concentré on obtient l'*acide trans rouge* $Ir[Py_2Cl_4]H.2OH_2$ sous forme de longues aiguilles rouges brillantes. En dissolvant ce composé dans OH_2 et en évaporant à froid la solution, on obtient un quadrihydrate sous forme de cristaux rouges d'apparence monoclinique. L'*isomère cis jaune* :

$$Ir[Py_2Cl_4]H.5OH_2$$

a été obtenu en faisant bouillir à reflux le dérivé aquo avec ClH contenant 1/10 d'eau. Il donne des cristaux micacés composés de lames rectangulaires non hygroscopiques. Ces deux acides sont des acides forts. (Français),

Composés oxycarbonés des halogénures d'iridium ; Hieber W., Lagally H. et Mayr A. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 138-148). — Par l'action de l'oxyde de carbone sur les trihalogénures d'iridium, on obtient deux types de dérivés oxycarbonés :

$$2X_3Ir + 5CO = 2X_2Ir(CO)_2 + COX_2$$
$$X_3Ir + 4CO = XIr(CO)_3 + COX_2$$

Ils se forment sous la pression atmosphérique ordinaire et à une température voisine de 150°. Ils constituent des stades intermédiaires entre les trihalogénures X_3Ir et le polymère $(Ir(CO)_3)n$. L'iridium tricarbonyle provient en effet des halogénures et non du métal :

$$2X_3Ir + 9CO = 2Ir(CO)_3 + 3COX_2$$

On a étudié quelques propriétés de ces halogénures d'iridium carbonyles qui présentent un indice de coordination égal à 4. Considérations générales sur les halogénures carbonyles des métaux nobles.

GÉOCHIMIE

Comparaison de la densité de l'eau provenant de différents points de la terre ; Goto K. et Okabe K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 76-81). — Les densités d'échantillons d'eau bien purifiée provenant de divers points du globe ont été comparées et trouvées identiques aux erreurs d'expérience près. Ceci montre que la composition isotopique de ces échantillons est la même. (Allemand).

L'effet de la pluie sur la composition des sources chaudes de Yunohanazawa ; Kuroda K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 156-160). — Etude de l'action de la pluie sur la composition des sources chaudes de Yunohanazawa ; on a trouvé que la composition des sources variait avec la quantité de pluie tombée. (Anglais).

Teneur en radium des sources minérales du Japon ; Nakai T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 333-426). — Le radium a été dosé dans les eaux minérales par la méthode dite d' « émanation ». On a pu ainsi établir la distribution géographique des sources radioactives du Japon. Les sources minérales du Japon par comparaison avec celles des autres pays sont très pauvres en radium. Des tableaux donnent les relations entre les teneurs en radium et en radon des eaux minérales, entre la teneur en radium et la température de la source, entre la teneur en radium et les quantités de constituants solides dissous et entre la teneur en radium et le p_H des eaux minérales. La teneur en radium des eaux salées provenant des champs de pétrole a été déterminée. L'auteur étudie une méthode d'extraction du radium à partir des eaux minérales. (Anglais).

La présence du glucinium dans les sources chaudes du Japon ; Kuroda K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 237-238). — Détermination de la teneur en glucinium d'un certain nombre de sources chaudes du Japon. (Anglais).

Teneur en zinc des sources chaudes du Japon ; Kuroda K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 88-92). — La méthode polarographique donne des résultats très satisfaisants pour le dosage du Zn dans les eaux naturelles. On a déterminé par cette méthode la teneur en Zn d'un certain nombre de sources chaudes du Japon. La teneur en Zn de l'eau de mer peut être considérée comme étant inférieure à 10 γ par litre. (Anglais).

La présence de gallium dans les sources chaudes du Japon ; Kuroda K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 234-236). — Etude d'une méthode spectrographique de détection et de dosage du gallium. La teneur en gallium d'un certain nombre de sources chaudes du Japon a été déterminée. (Anglais).

Teneur en plomb des sources chaudes du Japon ; Kuroda K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 153-155). — Les teneurs en Pb d'un certain nombre de sources chaudes du Japon ainsi que celle de l'eau de mer ont été déterminées par la méthode de la dithizone seule ou suivie d'un examen polarographique. (Anglais.)

Teneur en cuivre, plomb et zinc des sources chaudes du Japon ; Kuroda K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 439-441). — Etude d'une méthode pour le dosage de petites quantités de Cu dans les eaux minérales et détermination de la teneur en Cu, Pb et Zn d'un certain nombre de sources chaudes du Japon. (Anglais).

Sur la valeur du rapport K/Na dans les eaux sulfurées sodiques d'Ax-les-Thermes ; Blanc P. et Maugen G. (*Bull. Sc. Pharmacol.*, 1941, **48**, 143-145). — 1° *Teneur en K* : 0,002 g à 0,003 g 0/00. 2° *Teneur en Na* : 0,045 g à 0,55 g. 0/00. 3° *Valeur moyenne du rapport K/Na* : 1/20e à 1/25e.

Contribution à la connaissance du mécanisme physicochimique principal réglant le développement des lacs salés ; Valiashko M. G. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 689-694). — L'auteur propose d'abord une nouvelle classification des lacs d'après la teneur de leurs eaux en matière minérale dissoute :

1. Lacs d'eau douce : moins de 0,1 0/0.
2. " Salinized lakes " : de 0,1 à 3,5 0/0.
3. " Saline lakes " : 3,5 0/0 et plus.

En ce qui concerne la 3e catégorie, il y distingue les anions et les cathions, respectivement, en principaux et secondaires, et, suivant les proportions des anions dominants, il divise cette catégorie de lacs en 3 types :

1. Type « carbonates » : sels principaux CO_3Na_2, CO_3NaH, SO_4Na_2, ClK.

2. Type « sulfates » : sels principaux ClNa, SO_4Na_2, Cl_2Mg, SO_4Mg, SO_4Ca.

3. Type « chlorures » : sels principaux ClNa, Cl_2Mg, Cl_2Ca, SO_4Ca.

Suivant les conditions physico-géographiques, les lacs évoluent de l'un à l'autre type, suivant 2 processus : carbonates → sulfates → chlorures (métamorphisation de 1re espèce) ou chlorures → sulfates → carbonates (métamorphisation de 2e espèce). (Anglais.)

Etude chimique de l'Océan Pacifique occidental. V et VI. La variation en fonction de la profondeur des constituants secondaires dans la région du « Kurosio » ; Miyake Y. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 461-471). — Etudes des variations en fonction de la profondeur de la teneur en Cl, de la température, de la teneur en O_2, de la concentration en ions H et de la teneur en silicates, phosphates, borates, Cu et F de l'eau de l'Océan Pacifique dans la région du « Kurosio ». (Anglais.)

CHIMIE ORGANIQUE

GÉNÉRALITÉS

Composés macromoléculaires. CCXXXVIII. Chimie des molécules inférieures et chimie macromoléculaire; STAUDINGER H. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 1-12). — Le *J. prakt. Chem.* sera désormais consacré principalement à la chimie macromoléculaire. Domaine de cette science. On distingue 2 groupes de macromolécules : 1° celles dont la grandeur est définissable (polysaccharides, textiles artificiels) et qui sont en général solubles dans des solvants appropriés ; 2° les macromolécules complètement insolubles (kératine, collagène, phénoplastes, aminoplastes). Réflexions sur les méthodes de la chimie macromoléculaire, difficulté des identifications. Jusqu'ici les investigations n'ont été vraiment couronnées de succès que dans le groupe des composés fortement polymérisés. Colloïdes moléculaires et colloïdes micellaires. Macromolécules linéaires et sphériques : influence importante de la forme des molécules sur leurs propriétés.

Composés macromoléculaires. CCXL. Fractionnement des substances polymoléculaires par partage entre deux phases liquides; SCHULZ G. V. et NORDT E. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 115-128). — On met au point une nouvelle méthode pour le fractionnement d'un mélange de polymères de grandeurs moléculaires différentes. Lorsqu'un tel mélange se partage entre 2 phases liquides, il y a fractionnement si la phase la plus volumineuse est celle dans laquelle les molécules ont l'énergie potentielle la plus élevée (chaleur de dissolution la plus faible). La phase à énergie potentielle la plus basse s'enrichit en grandes molécules, moins mobiles, tandis que les petites molécules, vont de préférence dans la phase à plus grand volume. L'effet de fractionnement est d'autant meilleur que la différence de volume entre les deux phases est plus grande. On applique cette méthode à un oxyde d'éthylène polymérisé (P.M. 5000), que l'on partage entre une phase aqueuse et une phase formée d'un mélange de chloroforme et de benzène. En faisant varier graduellement la composition du mélange $CHCl_3 + C_6H_6$ on extrait de la solution aqueuse une série de fractions de P.M. différents.

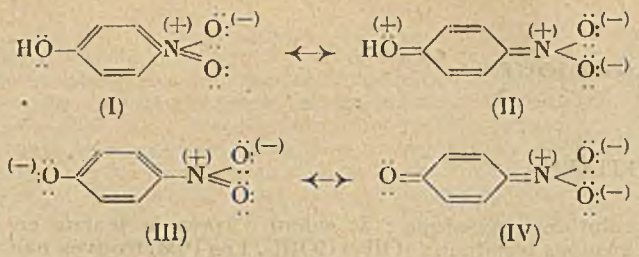
Composés macromoléculaires. CCXLI. Sur les polyesters; STAUDINGER H. et SCHMIDT H. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 129-162). — Les auteurs ont cherché à préparer des composés macromoléculaires filiformes de grande longueur sans ramification, ce qui n'avait pu être réalisé jusqu'ici par voie synthétique. Ils ont effectué des polycondensations d'acides dicarboxyliques et de dialcools, pour avoir des *polyesters*. Les produits de départ utilisés sont : l'*hexanediol* (I), l'*acide sébacique* (II), le *diméthylester* de ce dernier (III), et le *dichlorure* du même acide (IV). On a condensé : *a*) I et II par fusion à 200-220° et déshydratation dans le vide : *b*) I et III à 200° dans le vide en présence d'éthylate de sodium ; *c*) I et II par chauffage à 250° dans le vide pendant 10 jours (obtention de *superpolyesters* de poids moléculaire environ triple de celui des produits de *a*) ; *d*) I et III de façon à produire des *macromolécules à 3 dimensions* (molécules filiformes reliées par des ponts transversaux) ; *e*) I et IV par chauffage à 180°. Les poids moléculaires moyens (PM) des produits ainsi préparés ont été déterminés par 3 méthodes : 1° cryoscopie dans le β-méthylnaphtalène ; 2° mesure de viscosité en solution benzénique ; 3° calcul d'après la teneur en groupes terminaux (OH et CO_2H). Les P.M. trouvés par les 3 méthodes sont d'une concordance remarquable pour les produits des condensations *a* et *b*. On en conclut que ces produits sont bien des polyesters normaux, à molécules filiformes non ramifiés. Remarque intéressante : la cryoscopie est encore utilisable, la loi de viscosité est encore valable pour ces macromolécules allongées, à 350 chaînons environ. Les P.M. déterminés par les 3 méthodes sont très discordants pour les produits des condensations *c*, *d*, *e*. Ces divergences sont imputables à des ramifications qui se sont produites au cours de la préparation de ces molécules filiformes, par suite de réactions secondaires. Remarque importante : en chimie macromoléculaire, les produits des réactions secondaires ne sont plus des impuretés souvent imperceptibles : ils sont incorporés dans la macromolécule dont ils modifient sensiblement les propriétés.

Le caractère isomorphogène de quelques atomes et pseudo-atomes bivalents dans les composés organiques; BRUNI G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 763-764). — Les groupements et atomes .CH=CH., .CH_2, O, S et NH_2 peuvent être considérés comme isomorphogènes. C'est ainsi que le benzène forme des cristaux mixtes avec le cyclopentadiène, le thiophène et le pyrrol ; le naphtalène avec l'indène, la coumarone et l'indol ; le phénanthrène avec le fluorène, l'oxyde de diphénylène et le carbazol ; le diphényle avec l'α.α'-dithiényle ; l'acide benzoïque avec les acides α-thiophénique et α-pyrrolcarbonique ; l'acétophénone avec l'acétothiénone, l'α- et le γ-acétylpyrrol.

Sur le remplacement isomorphe de quelques atomes et pseudoatomes divalents dans les composés organiques; LÜTTRINGHAUS A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1022-1023). — Réclamation de priorité à la suite du mémoire de G. Bruni (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 763).

Contribution à l'étude de la structure énolique des composés β-dicarbonyle; KAHOVEC L. et KOHLRAUSCH K. W. F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1304-1308). — L'étude du spectre Raman des acétylacétates de méthyle et d'éthyle, du dibenzoylméthane, de la benzoylacétone, de la dibenzylcétone, des sels d'Al de l'acétylacétate d'éthyle, de Be et de Zn de l'acétylacétone, et d'Al du malonate d'éthyle, indiquent que dans les formes énoliques et leurs sels il y a chelation entre H ou Me et O du groupe CO restant.

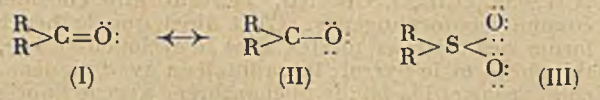
Sur la mésomérie des anions contenant des groupes nitro; KORTÜM G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 409-416). — On a étudié les spectres d'absorpsion des *o*-, *m*- et *p*-nitrophénols dans ClH. 10^{-2} *n*, et dans HONa. 5.10^{-3} *n*, des ions nitrophénoliques dans le dioxane, du trinitrobenzène symétrique dans ClH, $10^{-3}n$ et dans HONa, 10^{-1} *n*. Les résultats sont discutés du point de vue de la mésomérie de ces composés, et des constitutions électroniques qui leur ont été attribuées par divers auteurs. Dans le cas du *p*-nitrophénol par exemple (les résultats sont analogues pour ses isomères *o* et *m*). les structures limites seraient (I) et (II), et pour l'ion correspondant (III) et (IV). Les états éner-



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

gétiques de (II) et (IV) correspondent pour l'ion (IV) à un déplacement des bandes d'absorptiou vers le rouge.

La mobilité du proton, influence des substituants et en particulier des groupes carbonyle et sulfonyle; ARNDT F, et EISTERT B. (*Ber. dtsch. chem. Ges.* 1941, **74**, 423-454). — Après avoir rappelé la mobilité de H dans diverses réactions chimiques, les auteurs examinent plus particulièrement l'influence des gronpes CO et SO_2 sur cette mobilité. L'octet de O de ces groupements est toujours plus ou moins désintégré, il en résulte : 1° un effet de champ électrostatique pur ; 2° un effet inducteur électronique, l'un ou l'autre de ces effets pouvant être prépondérant selon le cas ; c'est ainsi que l'effet inducteur est l'effet principal dans l'accroissement de l'acidité par les substituants oxygénés ; l'effet inducteur du groupe sulfonyle est beaucoup plus prononcé que celui du groupe carbonyle et est le seul actif. Ces phénomènes sont également examinés du point de vue de la mésomérie ; dans le cas du groupe CO, les structures limites sont (I) et (II), tandis



(I) (II) (III)

que le groupe SO_2 prend de préférence la structure (III).

Déshydrogénation catalytique des alcools en phase liquide au moyen de Ni réduit; HALASZ A. (*Ann. Chim.*, 1940, **14**, 318-376). — La déshydrogénation des alcools primaires et secondaires, en phase liquide, par Ni réduit, a été étudiée systématiquement au point de vue température, durée de chauffage, poids relatif de Ni, et cinétique de la réaction. Les conditions les meilleures sont: $t = 250°$, durée = 2 heures, Ni = 5 0/0. La méthode s'avère beaucoup plus avantageuse pour la préparation des cétones que pour celle des aldéhydes, trop fragiles dans ces conditions ; le rendement en cétone est de l'ordre de 80 0/0. On a ainsi déshydrogéné le tétrahydroionol, le méthyltétrahydroionol, la benzoïne, le décalol et le menthol, Dans le cas du cholestérol, on observe une saturation partielle (90 0/0) de la double liaison par H_2 formé. Les diols donnent des cétones différentes selon la position relative des deux OH : l'hydrobenzoïne se transforme partiellement en benzoïne et désoxybenzoïne, le cyclohexanol-1.2 donne la cyclohexanolone, le 1.3 la cyclohexanone et le 1.4 la cyclohexanedione. Les alcools primaires gras saturés et éthéniques sont déshydrogénés en aldéhydes avec un rendement de 20 0/0. Dans le cas des polyols primaires-secondaires, on constate encore une influence décisive de la position relative des hydroxyles : le butane-diol-1.3 est partiellement déshydraté. le phénylglycol fournit de l'acétophénone, le glycérol un mélange de dihydroxyacétone et d'aldéhyde glycérique (glycérose). Composés nouveaux préparés au cours du travail : méthyltétrahydroionone $C_{14}H_{26}O$, mélange d'isomères, Eb_{15} : 141-142°, $n_D^{18} = 1,4680$, $d_4^{23} = 0,9094$; semicarbazone, F. 123°.

Différences entre les actions catalytiques des catalyseurs au cobalt, au palladium et au platine; TSUTSUMI S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 352-359), — Les variations des activités des catalyseurs Co, Pd et Pt en fonction des quantités de Kieselguhr ont été étudiées pour l'hydrogénation du C_6H_6(RI) et du cyclohexène (RII) et la déshydrogénation du cyclohexane (RIII). Dans les cas des catalyseurs Pt-kieselguhr et Pd-kieselguhr, la concentration optimum de kieselguhr décroît dans l'ordre des réactions RII → RIII → RI et dans le cas des catalyseurs Co-kieselguhr dans l'ordre RI → RII → RIII. Discussion d'après ces résultats, des différences entre les actions catalytiques de ces trois catalyseurs. (Anglais.)

Hydrogénation du cyclohexène avec des catalyseurs au cuivre; TSUTSUMI S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 360-362). — Les catalyseurs employés ont été préparés en précipitant une solution de nitrate de Cu ou les solutions mixtes de nitrates (Cu et Al, Cu et Cr, Cu et Th, Cu et Mg) avec un léger excès de CO_3K_2 en présence ou en absence de kieselguhr et en lavant le précipité avec H_2O chaude. Le précipité est séché à 200° et réduit par H_2 à 200° pendant 1 heure. Les résultats obtenus dans l'hydrogénation du cyclohexène montrent que les oxydes de Al, Th et Cr sont des promoteurs excellents pour Cu et un rendement en cyclohexane de 81,8 0/0 a été obtenu avec le catalyseur suivant : Cu (6 g) — 10 0/0 Al_2O_3. La température optimum de la réaction est de 170°. (Anglais.)

Recherches sur les catalyseurs pour la synthèse des hydrocarbures liquides à partir de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. VI. Sélection des catalyseurs pour la synthèse; TSUTSUMI S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 251-262). — L'activité d'un catalyseur au Ni pur préparé par précipitation diminue beaucoup plus à la suite de l'élévation de la température de réduction que celle d'un même catalyseur obtenu par calcination. Cette différence de comportement est attribuée à l'adsorption de CO_3K_2 et de NO_3K sur les parties actives de la surface du catalyseur. Le catalyseur Ni – 10 0/0 Al_2O_3 – 100 0/0 kieselguhr préparé par précipitation est assez actif pour la synthèse, mais il présente l'inconvénient d'avoir une température optimum de réduction élevée (450-500°). Cetts température de réduction élevée peut être abaissée sans que l'activité du catalyseur diminue soit en abaissant la teneur de Al_2O_3 à 7,5 0/0, soit en remplaçant environ 50 0/0 du Ni par du Co. Les activités des catalyseurs Ni – 10 0/0 Al_2O_3 et Ni – 10 0/0 Al_2O_3 – 100 0/0 kieselguhr préparés par précipitation, pour l'hydrogénation de C_6H_6 ne sont pas très différentes de celle d'un catalyseur Ni – 10 0/0 Al_2O_3 obtenu par calcination, mais les activités des 2 premiers catalyseurs pour la synthèse des hydrocarbures liquides diffèrent considérablement de celle du dernier. — **VII. Les activités des catalyseurs employés pour la synthèse**; ID. (*Ibid.*, 262-270). — L'activité pour la synthèse d'un catalyseur Ni (6 g) – 10 0/0 Al_2O_3 – 100 0/0 kieselguhr obtenu par précipitation devient presque nulle par l'addition de 0,2 g–0,3 g de sulfate de Ni anhydre, quoique dans le cas de l'hydrogénation de C_6H_6 il faille ajouter 0,8 à 0,9 g de SO_4Ni anhydre à ce catalyseur pour que son activité tombe à zéro. La quantité de SO_4Ni anhydre nécessaire pour annuler l'activité pour l'hydrogénation de C_6H_6 est de 0,6-0,7 g pour un catalyseur Ni (6 g) – 10 0/0 Al_2O_3 préparé par précipitation, de 0,2-0,3 g pour un catalyseur Ni (6 g) – 10 0/0 Al_2O_3 et de 0,04-0,05 g et moins pour un catalyseur au Ni (6 g) préparés par calcination. — **VIII. Modifications de la surface des catalyseurs produites par l'addition de promoteur et de support**; ID. (*Ibid.*, 335-343). — Les catalyseurs Ni-Cr préparés par préci-

pitation sont très actifs pour la synthèse et les rapports optimum du chrome et du kieselguhr au Ni sont respectivement de 7,5 et 50 0/0. L'activité pour la synthèse du catalyseur Ni-7,5 0/0 Cr-50 0/0 kieselguhr est plus grande que celle du catalyseur Ni-10 0/0 Al_2O_3-100 0/0 kieselguhr, quoique pour l'hydrogénation de C_6H_6, l'activité du premier soit moindre que celle du second. L'action du promoteur ne diffère pas considérablement de celle du support bien qu'il soit nécessaire d'ajouter une plus grande quantité de support que de promoteur afin d'empêcher l'agglomération du métal réduit à une température élevée. Le rapport optimum du kieselguhr au Ni pour les catalyseurs au Ni est de 1 : 2 pour la synthèse et de 50 : 1 pour l'hydrogénation de C_6H_6. L'écart considérable entre ces 2 rapports est attribué à des différences dans les dimensions moléculaires des corps réagissants et dans la nature des réactions. — **IX. La relation entre la dispersion superficielle des catalyseurs et les activités catalytiques ;** Id. (*Ibid.*, 344-351). — Les 3 méthodes suivantes sont proposées pour la préparation des catalyseurs Co-kieselguhr et les activités de ces derniers ont été déterminées pour l'hydrogénation de C_6H_6 : 1° précipitation d'une solution de nitrate de Co en présence de kieselguhr par une solution de CO_3K_2. Le précipité est lavé et séché ; 2° précipitation d'une solution de nitrate de Co par CO_3K_2. Le précipité est lavé, séché puis mélangé avec du kieselguhr et un peu d'eau et séché. 3° Calcination d'un mélange de nitrate de Co et de kieselguhr. Les catalyseurs les plus actifs sont ceux préparés par la méthode 2), viennent ensuite ceux préparés par la méthode 1) et enfin ceux obtenus par la méthode 3). Le rapport optimum du Co au kieselguhr est de 1 : 10, 1 : 20 pour les catalyseurs obtenus par la méthode 1) et de 1 : 40 pour ceux préparés par les méthodes 2) et 3). La vitesse d'élévation de la température optimum de réduction en fonction de l'accroissement de la quantité de kieselguhr est la plus grande dans le cas des catalyseurs obtenus par la méthode 1) et la plus faible dans le cas de ceux préparés par la méthode 2). (Anglais.)

Recherches sur la saponification des nitriles. I. La saponification en milieu alcalin de quelques acétonitriles disubstitués ; Angelescu E., Vasiliu G. et Ravnau S. (*Bull. Acad. Roumaine*, 1940, **22**, 220-229). — L'auteur étudie la saponification d'acétonitriles du type $C_6H_5.CHR.C{\equiv}N$ où $R = H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_6H_{11}, C_6H_5$. On mesure la vitesse de saponification par HOK en solution isoamylique. Il a été effectué 2 séries de mesures, à 100°, et 110° C. On calcule la constante de vitesse K_2 des réactions bimoléculaires : $K_2 = \frac{I}{t}\frac{x}{a(a-x)}$, d'après la quantité x d'ammoniaque dégagée au temps t : 1° La valeur de K_2 restant constante au cours de chaque expérience, la saponification satisfait a l'équation des réactions bimoléculaires ; 2° La valeur de K_2 varie avec le radical R ; elle diminue quand le poids moléculaire M du nitrile augmente ; 3° Quand le radical est H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, le relation existant entre K_2 et M est : $K_2 M^p = a$, a et p étant 2 constantes. On en conclut que les radicaux aliphatiques déterminent une diminution de vitesse imputable à leur poids seul ; 4° Quand R est un radical cyclohexyle ou phényle, la valeur de K_2 n'est plus donnée par cette relation qui fournit pour K_2 une valeur 4 à 5 fois plus faible que celle observée pour le phényle, et 2 à 3 fois plus grande que celle observée pour le cyclohexyle. Le phényle en position α semble donc faciliter la saponification de la fonction nitrile, tandis que le cyclohexyle la retarde ; 5° La connaissance des valeurs de K à 2 températures différentes a permis de calculer les chaleurs d'activation des molécules d'après la relation d'Arrhénius : $K = Be^{-\frac{W}{RT}}$ où W est la chaleur d'activation, et B la constante d'action. Les chaleurs d'activation W sont du même ordre de grandeur pour les divers nitriles. On constate une oscillation des valeurs de W et de B quand le radical R est successivement CH_3, C_2H_5, C_3H_7. La chaleur d'activation est la plus faible pour le radical phényle.

Sur l'échange des atomes d'hydrogène entre le pyrrole, l'indole ainsi que leurs dérivés méthylés et l'eau. VII. Echange des atomes d'hydrogène entre l'indole, l'indène et l'eau en solution alcaline ; Koizumi M. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 491-500). — Etude de la réaction d'échange des atomes de H entre l'indole, l'indène et H_2O dans des solutions alcalines d'eau lourde diluée. Dans le cas de l'indole, il y a non seulement échange de l'atome de H lié à N mais aussi de H lié à un atome de C du noyau pyrrolique avec les atomes de H de l'eau. La vitesse de la réaction d'échange de l'atome de H du noyau même en solution alcaline assez concentrée est très faible. L'indène se comporte de la même façon. Les résultats obtenus montrent que le mécanisme de l'échange en solution alcaline est tout à fait différent de celui observé en solution acide. (Allemand).

Réaction d'échange des atomes d'hydrogène du noyau du chlorhydrate d'aniline en solutions aqueuses. I. La réaction en solutions neutres et acides ; Koizumi M. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 530-539). — Etude cinétique de la réaction d'échange des atomes de H du noyau du chlorhydrate d'aniline dans des solutions neutres ou acides d'eau lourde, et détermination de la constante de vitesse $\overline{K}$ dans différentes conditions. Les résultats obtenus montrent que $\overline{K}$ qui a été calculée en admettant que la réaction entre le chlorhydrate d'aniline et l'eau est une réaction bimoléculaire reste presque invariable lorsque la concentration du chlorhydrate d'aniline et celle de l'acide en solution varient dans d'assez grandes limites. On conclut que la réaction fondamentale peut être exprimée par l'équation :

$$C_6H_5NH_2 + H_2DO^+ \rightarrow C_6H_4DNH_2 + H_3O^+$$

— **II. La réaction en solution alcaline ;** Id. (*Ibid.*, 1940, **15**, 8-15). — L'étude de la réaction d'échange des atomes de H du noyau du chlorhydrate d'aniline en solution alcaline montre que dans ce cas, à côté de la réaction entre les molécules neutres d'aniline et les ions hydroxonium qui joue le rôle principal en solution acide, il se produit entre les molécules d'aniline et les ions anilinium la réaction :

$$C_6H_5NH_2 + C_6H_5NH_2D^+ \rightarrow C_6H_4DNH_2 + C_6H_5NH_3$$

qui est la réaction principale. Ces résultats sont d'accord avec l'hypothèse qu'en solution acide il se forme une liaison lâche $C_6H_5NH_2$-H_3O^+ entre les molécules d'aniline et les ions hydroxonium. — **III. L'énergie d'activation ;** Id. (*Ibid.*, 37-46). — La réaction d'échange des atomes de H du noyau du chlorhydrate d'aniline a été étudiée quantitativement en solution aqueuse entre 79° et 100°. La constante de vitesse $\overline{K}$ trouvée pour la réaction stœchiométrique :

$$C_6H_5NH_3Cl + HDO \rightarrow C_6H_4DNH_3Cl + H_2O$$

peut être calculée par la formule :

$$\log \overline{K} = 11,6 \pm 0,4 - \frac{29.500 \pm 500}{4,574\ T} \text{ (Mol./litre)}^{-1}\text{(Sec.)}^{-1}$$

Mais si on admet que la véritable réaction a lieu entre les molécules neutres d'aniline et les ions hydroxo- ou deutéroxonium qui prennent naissance par hydrolyse du chlorhydrate d'aniline, la constante de vitesse $\overline{K_0}$ pour cette réaction fondamentale :

$$C_6H_5NH_2 + H_2DO^+ \rightarrow C_6H_4DNH_2 + H_3O^+$$

peut être calculée par la formule :

$$\overline{K_0} = 10^{9,7} e^{-\frac{20800}{RT}}$$

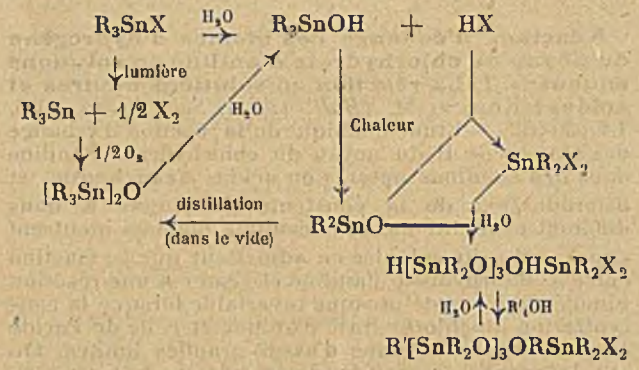
Discussion des résultats obtenus. (Allemand.)

Séparation et purification des substances organiques par essorage des fusions eutectiques; Kofler L. et Wannemmacher R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1388-1391). — Lorsque les mélanges binaires de substances organiques formant des mélanges eutectiques s'éloignent plus ou moins des proportions eutectiques, on peut séparer le composé en excès, relativement à ces proportions eutectiques, par fusion, cristallisation fractionnée et essorage. La méthode a été appliquée au mélange d'acétanilide et de phénacétine.

Purification des substances par liquéfaction partielle et essorage à chaud; Lindner J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 231-237). — Description de la technique utilisée dans le cas de mélanges de diphényle et de diphénylamine.

COMBINAISONS ORGANO-MÉTALLIQUES

Sur les composés organo-métalliques. V. La formation de composés cristallisés du type : $R'[Sn(CH_3)_2O]_3OR'Sn(CH_3)_2X_2$ dans diverses solutions alcooliques; Harada T. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 497-500). — La formation des composés du type $R'[Sn(CH_3)_2O]_3OR'Sn(CH_3)_2X_2$ a été étudiée dans différents alcools. Le mécanisme de leur formation est le suivant :



— VI. La décomposition thermique de l'hydroxyde d'étain-triéthyle; Id. (*Ibid.*, 501-503). — Etude de la décomposition thermique de l'hydroxyde d'étain-triéthyle en tube scellé. Il se forme de l'oxyde d'étain-diéthyle et de l'éthane suivant l'équation :

$$(C_2H_5)_3SnOH = (C_2H_5)_2SnO + C_2H_6$$

— VII. L'action des solvants sur la formation de $(CH_3)_3Sn(OH)Sn(CH_3)_3Cl.H_2O$ et $[(CH_3)_3SnOH]_2Sn(CH_3)_3Cl$; Id. (*Ibid.*, 504-508). — Le composé :

$$(CH_3)_3SnOHSn(CH_3)_3ClH_2O$$

a été obtenu à l'état cristallisé en traitant une molécule d'hydroxyde d'étain-triméthyle dans C_6H_6 chaud par 1 molécule de chlorure d'étain-triméthyle en présence de H_2O F. 81-95° avec une légère décomposition. Le composé $[(CH_3)_3SnOH]_2Sn(CH_3)_3Cl$ s'obtient en traitant 2 molécules d'hydroxyde d'étain-triméthyle par 1 molécule de chlorure d'étain-triméthyle dans C_6H_6 humide chaud. Il se forme aussi quand :

$$(CH_3)_3SnOHSn(CH_3)_3ClH_2O$$

est traité dans C_6H_6 par $(CH_3)_3SnOH$ en proportion moléculaire. Plaques hexagonales F. 85-91° avec légère décomposition, (Anglais.)

Synthèses industrielles des acides arsiniques. II. Acide diphénylarsinique; Blas L. (*Anales Fisica y Quimica*, 1940, **36**, 127-131). — L'étude de la préparation des acides mono- et diphénylarsiniques a permis d'améliorer les rendements de 30 0/0. On a examiné les variables qui interviennent dans la réaction de copulation d'un diazoïque avec un sel inorganique, fixant les règles et donnant une nouvelle orientation pour les travaux ultérieurs qui permettront sûrement le développement industriel d'un type de réaction qui jusqu'à ce jour ne donnait que de très faibles rendements. D'autre part, on a étudié parallèlement les facteurs qui influent sur d'autres types de réactions de copulation diazoïque-organo-arsenical.

Condensation du chlorure d'arsenic avec les amines di-alcoyl-aromatiques; Varma P. S., Raman K. S. V. et Yashoda K. M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 515-518). — Par condensation avec Cl_3As, certains dérivés aminés des composés dialcoylaromatiques forment les chlorures d'arsines correspondants. On étudie cette réaction sur la méthyléthylaniline, la diméthyl-α-naphtylamine, la diméthyl-*m*-toluidine et la diméthyl-*p*-toluidine. On obtient les oxydes de dialcoylaminophénylarsine : $(CH_3)(C_2H_5)N.C_6H_4.AsO$, $(CH_3)_2.N.C_{10}H_6.AsO$, et $(CH_3)_2.N.C_6H_3(CH_3).AsO$, dont on forme les chlorures, bromures, iodures, sulfures et acides arsiniques correspondants. Il se produit en outre, dans le cas des trois premiers composés, les trialcoylaminophénylarsines.

Action des composés organiques du soufre sur le fer carbonyle; Hieber W. et Scharfenberg C. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1012-1021). — La réaction de $Fe(CO)_4$ sur $(C_6H_5S)_2$ fournit CO et le *thiophénate de tricarbonyle-Fe* $(CO)_3Fe.S.C_6H_5$, aiguilles rouge brique (ligroïne) F. 140°, s'obtenant aussi par action de $Fe(CO)_4$ sur C_6H_5SH. Le mercaptobenzothiazole réagit avec $Fe(CO)_4$ (trimère) pour former le *composé* $(CO)_{10}Fe_3<^{S}_{S}>CH_2$, F. 110°, avec dégagement de CO et de H. Les thionaphtols α et β donnent les *thionaphtolates α et β de tricarbonyle-Fe* $[(CO)_3FeS.C_{10}H_7]_2$, F. 160°, et amorphe (pour β). Avec les disulfures de méthyle et d'éthyle on obtient $[(CO)_3Fe.S.CH_3]_2$, F. 68°, et $[(CO)_3Fe.S.C_2H_5]_2$, F. 75°. Le *di-Fe-tripydine-tétracarbonyle*, obtenu par action de la pyridine sur $Fe(CO)_5$, réagit avec le thiophénol suivant l'équation :

$$Fe_2(CO)_4Py_3 + 3C_6H_5SH = (CO)_3Fe.S.C_6H_5 + Fe(S.C_6H_5)_2 + CO + H + 3Py.$$

Le thiophénol et le tricarbonyl-tripyridine-Mo donnent $C_6H_5S.Mo(CO)_2Py$. Le Ni-carbonyle et les hexacarbonyle du groupe du Cr ne réagissent pas avec les mercaptans. Les métaux carbonyle réagissent d'autant plus facilement qu'ils sont moins riches en CO.

COMPOSÉS ACYCLIQUES

L'emploi du silicagel pour la préparation des hydrocarbures non saturés; ROLLETT A. et MAURER-STROH H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 740-741). — La déshydratation de l'alcool en éthylène, en présence de silicagel commence vers 300°; à cette température, il se forme aussi un peu d'éther; le rendement en éthylène est maximum vers 500-550°. On a déshydraté de même les alcools isopropylique, *n*-butylique et isobutylique. Le cyclohexanol est déshydraté en cyclohexène vers 300°; à 600°, il se forme du butène, du butadiène et de l'acétylène.

Préparation et propriétés du diéthyl-3.4-hexène-3 et du diéthyl-3.4-hexane; KOCH H. et HILBERATH F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1171-1173). — Le diéthyl-3.4-hexanol-3 a été déshydraté par l'acide oxalique, à 110°, en *diéthyl-3.4-hexène-3*, Eb_{760} : 158°2, $D_4^{20} = 0{,}7645$, $n_D^{20} = 1{,}4338$, hydrogéné en *diéthyl-3.4-hexane*, Eb_{760} : 160°,7.

Hydrogénation de l'heptène-1 et de l'heptane normal sous pression d'hydrogène; NIKOLAEVA A. F. et PUCHKOV P. V. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 345-346). — L'hydrogénation de l'heptène-1, sous haute pression d'hydrogène (240 atm.), à 400°, en présence de disulfure de molybdène, donne, à côté de l'heptane normal, une certaine proportion d'isoheptanes. L'heptane normal, traité dans les mêmes conditions, est partiellement isomérisé. La présence de carbones tertiaires a été démontrée par la nitration suivant Konovalov et l'insolubilité partielle des nitro-dérivés dans la potasse aqueuse. (Anglais.)

La réaction du chlore et du brome sur le monovinylacétylène; RENGERT K. et SCHUMACHER H. J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1025-1042). — Etude des réactions photochimique et thermique, en phase gazeuse, entre 60 et 150°, 650 et 760 mm. de pression, entre le monovinylacétylène $CH_2=CH-C\equiv CH$, et Cl ou Br. La faible tension de vapeur des produits de réaction, et les phénomènes de polymérisation rendent impossibles l'étude cinétique de la réaction. La chloruration d'un excès de vinylacétylène donne principalement du dichlorobutadiène, Eb_{40} : 35°; le produit final de la chloruration est un mélange de tétrachlorobutènes, Eb_{25} : 90-110°. La chloruration thermique est une réaction par chaîne, homogène. La bromuration donne $C_4H_4Br_4$.

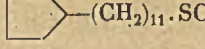
Acides alcoylaminoéthylsulfoniques, substances émulsives amphotères; RUMPF P. (*C. R.*, 1941, **212**, 83-86). — Le remplacement d'un ou des deux atomes d'H liés à l'azote de la taurine $H_3N^+.(CH_2)_2.SO_3^-$, donne des composés amphotères jouissant de propriétés remarquables : 1° Ce sont des agents émulsifs au même titre que les alcools gras supérieurs sulfonés ou que les amides sulfonés obtenus en traitant les sels alcalins de la taurine et de la méthyltaurine par le chlorure de l'acide oléique; 2° La corrélation généralement observée entre les propriétés émulsives et l'ionisation ne joue pas dans le cas des acides alcoylaminoéthylsulfoniques qui sont, au voisinage du point iso-électrique, c'est-à-dire en milieu faiblement acide, à peu près exclusivement à l'état d'ions amphotères : le pouvoir émulsif, considérable en milieu acide ou alcalin, est nul vers p_H 7 à cause de l'insolubilité de ces composés dans l'eau pure et froide, propriété qui peut être utilisée pour leur extraction; 3° L'acide bis-dodécylaminosulfonique $[CH_3.(CH_2)_{11}]_2NH^+.(CH_2)_2.SO_3^-$ et l'acide dodécylphénylaminoéthylsulfonique :

$$CH_3.(CH_2)_{11}.NH^+(C_6H_5).CH_2.SO_3^-$$

sont solubles dans le benzène, particularité exceptionnelle pour des électrolytes; 4° La taurine possédant un pouvoir antiseptique vis-à-vis des bacilles à coque cireuse, certains de ces composés auront une valeur pharmacologique. L'auteur a préparé des alcoyltaurines à poids moléculaire élevé par chauffage des amines à 170° pendant 8 à 10 heures avec du bromo-2-éthylsulfonate de Na. *Dodécyltaurine* $C_{14}H_{31}O_3NS$ ou $CH_3(CH_2)_{11}.NH_2^+.(CH_2)_2.SO_3^-$ F. 273°. *Bis-dodécyltaurine* $C_{26}H_{55}O_3NS$, cristaux, F. 180° environ après fusion pâteuse vers 155°. *Dodécylphénylaurine* $C_{20}H_{35}O_3NS$, F. 153°, en surfusion facile à température ordinaire. *Mono* et *bis-hexadécyltaurine*, $C_{18}H_{39}O_3NS$ et $C_{34}H_{71}O_3NS$, poudre blanche, F. 190°.

Préparation de rhodanates d'alcoyles supérieurs; WAGNER-JAUREGG T., ARNOLD H. et HIPPCHEN H. (*J. prakt. Chem.* 1940, **155**, 216-224). — Ces rhodanates sont préparés en vue d'essais chimico-thérapeutiques, en faisant réagir les bromures d'alcoyles correspondants avec NCSNa en excès, dans l'éthanol à chaud. Les produits obtenus sont des huiles incolores à faible odeur rappelant l'acide cyanhydrique. Ils ne paraissent pas pouvoir, comme leurs homologues inférieurs, se transposer en sénevols par chauffage à 150-200°. On a préparé les rhodanates d'*oléyle* (I, *cis*) $Eb_{0.1}$: 205-210°, $n_D^{20} = 1{,}4811$; d'*élaïdyle* (I, *trans*)

(I) $CH_3.(CH_2)_7.CH=CH.(CH_2)_8.SCN$

(II)  $-(CH_2)_{11}.SCN$

$Eb_{0.1}$: 198-199°, $n_D^{22} = 1{,}4749$; de *linoléyle*, $Eb_{0.15} = 202°$. $n_D^{18.5} = 1{,}4931$: d'*hydnocarpyle* (II), $Eb_{0.5}$: 190-210°, $n_D^{21} = 1{,}4840$; de *dihydrohydnocarpyle*, $Eb_{0.3}$: 205-215°, $n_D = 1{,}4815$; de *cholestéryle*, F. 129-130°; de *cinnamyle*, $Eb_{0.3}$: 140-150°.

Recherches sur la théorie de la transposition allylique; MUMM O. et RICHTER H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 843-860). — Le *sulfocyanure de crotyle* (sulfocyanure de γ-méthylallyle) $CH_3.CH=CH.CH_2.S.C\equiv N$, $Eb_{0.7}$: 40°, se transforme quantitativement, par ébullition à la pression ordinaire, en *isosulfocyanate de crotyle* $CH_2=CH.CH(CH_3).N=C=S$, $Eb_{11.5}$: 50°, Eb_{760} : 158-159°, ce qui confirme la théorie de la transposition allylique donnée antérieurement (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1523); cet isosulfocyanate a été transformé en *crotylthiourée*, F. 107-108°, hydrogénée en *sec-butylthiourée* $C_5H_{12}N_2S$, F. 131-133°, et en *crotylphtalimides*, *sym* $C_6H_4(CO)_2N.CH(CH_3).CH=CH_2$, F. 87-88°, et *dissym*

$C_6H_4\begin{cases} CO \\ \\ C=N.CH(CH_3).CH=CH_2 \end{cases}>O$, F. 52-53°, l'hydrogénation de l'isomère F. 87-88°, la *sec. butylphtalimide*, F. 24°,5-25°,5, et l'*acide sec. butylphtalamidique*, F. 132°, l'hydrogénation de l'isomère F. 52-53° donne l'*acide sec. butyl-isophtalamidique* :

$$C_6H_4(CO_2H).C(OH)=N.CH(CH_3).CH_2.CH_3,$$

F. 101°. Le *sulfocyanure de γ-éthylallyle*, $Eb_{4.6}$: 55°, a été transposé de même en *isosulfocyanate d'α-éthylallyle*, Eb_{19} : 71°, Eb_{760} : 176-178° (déc.), qui a été transformé en *α-éthylallylthiourée*, F. 92°, et *diéthylméthylthiourée*, F. 78-79°. *Isosulfocyanate* de *γ-éthylallyle*, Eb. : 186-188°.

Le problème trans et cis de l'hexène-3-ol-1 naturel; TAKEI S., ONO M. et SINOSAKI K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 950-955). — L'hexène-3-ol-1, liquide, trouvé dans les feuilles des plantes, est la

forme *trans* ; il a été reproduit par hydrogénation catalytique de l'hexyne-3-ol-1 à basse température (— 18°) ; l'hydrogénation à 100°, ainsi que la réduction du sorbate d'éthyle par Na + alcool donne l'isomère *cis*, F. 28°. L'hexénol *trans* forme un *dérivé dibromé*, Eb_6 : 119-122°, *iodo-4'-diphényluréthane* $C_6H_{11}Br_2O.CO.NH.C_6H_4.C_6H_4I$, F. 127°, qui a été transformé par HOK en *monobromohexénol*, Eb_3 : 68-69°, puis en *hexyne-3-ol-1*, Eb_{16} : 69-71°, *allophanate*, F. 187°, *dinitro-3.5-benzoate*, F. 72°, *anthraquinone-β-carbonate*, F. 129°.

Sur l'isomérie de l'hexène-3-ol-1 naturel Stoll M. et Rouvé A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1358-1360). — Réponse à Takei, Ono et Sinosaki (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 950). Les auteurs maintiennent que l'hexène-3-ol-1 naturel répond à forme *cis*.

Déshydratation du dipropénylglycol symétrique. Formation d'aldéhyde disubstitué (transposition hydrobenzoïnique) et de cétone non transposée (déshydratation vinylique) ; Tiffeneau M. et Deux Y. (*C. R.*, 1941, **212**, 105-108). — Le *dipropénylglycol* $CH_3.CH=CH.CHOH.CHOH.CH=CH.CH_3$ (Eb_{15} : 129-132°, $n_D^{17} = 1,477$; *paradinitrobenzoate*, F. 153°), préparé par réduction de l'aldéhyde crotonique par le couple Zn-Cu, a été chauffé à l'ébullition avec 5 fois son poids de SO_4H_2 à 30 0/0. L'opération a donné à la fois un aldéhyde disubstitué, *dipropénylacétaldéhyde* $(CH_3.CH=CH)_2CH.CHO$ ou son isomère *α-propényl-penténal* $CH_3.CH_2.CH=C(CH=CH.CH_3)CHO$ par déshydratation avec transposition du type hydrobenzoïnique, et une cétone, *octadiène-2.6-one-4*

$$CH_3.CH=CH.CO.CH_2.CH=CH.CH_3$$

ou son isomère l'*octadiène-2.5-one-4* :

$$CH_3.CH=CH.CO.CH=CH.C_2H_5$$

par déshydratation sans transposition. Ces composés n'ont pu être isolés, même par l'intermédiaire de leurs semicarbazones. Mais l'hydrogénation du produit de déshydratation à froid par le Ni Raney a fourni de l'aldéhyde dipropylacétique identifiée par son oxydation en acide (Eb_{22} : 126°, amide F. 125-126°, anilide F. 102°) et de l'*octanone-4* $C_3H_7.CO.C_4H_9$ (Eb_{26} : 70°).

Recherches sur le liège. I. Sur l'existence du glycérol ; Ribas I. et Blasco E. (*Anales Fisica y Quimica*, 1940, **36**, 141-147). — On a simplifié les procédés connus pour extraire le glycérol du liège. On obtient ainsi un liquide sirupeux, de saveur douce, presque incolore, que l'on caractérise comme étant du glycérol, par ses propriétés physiques et par transformation en acroléine, en tri-benzoate, en tri-α-naphtyl-uréthane, en tri-*p*-nitrobenzoate et en triphényluréthane du glycérol. Les rendements obtenus dans la préparation de ces dérivés, comparés à ceux obtenus en partant du glycérol pur, permettent d'évaluer à 6 0/0 la teneur du liège naturel en glycérol.

La benzoylation de l'érythrite, préparation des dérivés de l'aldéhyde O-benzoylglycolique ; Ohle H. et Melkonian G. A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 291-294). — L'érythrite *i* a été benzoylée en *dibenzoate-1.4*, F. 148°, *tribenzoate*, F. 108-108°,5, et *tétrabenzoate*, F. 180-188°,5. L'oxydation du dibenzoate par le tétracétate de plomb fournit l'*aldéhyde O-benzoylglycolique*, sirupeuse, *phénylhydrazone*, F. 80-81°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 185°.

Quelques synthèses de mercaptans avec l'acide thioacétique ; Sjöberg B. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 64-72). — La condensation de l'acide thioacétique avec l'épichlorhydrine fournit l'*α-acétylthiochlorhydrine* $CH_2Cl.CHOH.CH_2S.CO.CH_3$, $Eb_{0,4}$: 94°, laquelle, par chauffage prolongée à 69° se transforme en *β-acétylthiochlorhydrine*, $CH_2Cl.CH(O.CO.CH_3).CH_2SH$, Eb_1 ; 69-70°. L'acide thioacétique (sous la forme de sel de K) et l'acétate de l'α.γ-dichlorhydrine donnent l'*α.β-diacétylthiochlorhydrine* $CH_2Cl.CH(O.CO.CH_3).CH_2(S.COCH_3)$, Eb_1 : 102-103°. Ces produits ont été hydrolysés en *thiochlorhydrine* $CH_2Cl.CHOH.CH_2SH$. Dans l'α-acétylthiochlorhydrine, S possède une réfraction atomique élevée qui pourrait faire penser que cette substance a la constitution d'une acétone-thiochlorhydrine ; mais cette constitution n'est pas confirmée par la comparaison avec l'*acétone-thiochlorhydrine*, Eb_{15} : 74-75°, qui a été préparée à cet effet. L'acide thioacétique a aussi été condensé avec le chlorure d'allyle en *α-acétyl-γ-chloropropylmercaptan*, Eb_{10} : 83-84°, hydrolysé en *γ-chloropropylmercaptan*, Eb_{17} : 52°, Eb_{760} : 145°,5, lequel s'obtient également par action de HSK sur le chlorobromure de triméthylène.

Le système acide cyanhydrique - oxyde d'éthyle ; Birkenbach L. et Büchner E. (*Ber. dtsch. chem, Ges.*, 1940, **73**, 1168-1171). — HCN forme avec $(C_2H_5)_2O$ une combinaison équimoléculaire, F. 87°, peu stable, et celle-ci forme avec l'éther un mélange eutectique, F. 121°,5-121°,6, pour 78 0/0 environ d'éther.

Réactions des éthers avec les halogénures chromeux ; Hein F. et Kraft H. (*J. prakt. Chem*,. 1940, **154**, 285-308). — L'action de Cl_2Cr et de Br_2Cr sur l'éther éthylique a été étudiée antérieurement (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1930. **63**, 1418-1429 ; cf., 1931 (4), **50**, 67-68). On a montré que Cr passe à la valence 3, dans une combinaison du type $X_2CrOC_2H_5$ (X = halogène). On cherche ici à préciser le mécanisme de la réaction en l'étudiant en détails avec d'autres éthers-oxydes. Le *dioxan* réagit lentement, à température ordinaire, avec Cl_2Cr ou Br_2Cr en prenant une coloration vert olive, puis brun rouge de plus en plus foncée. On a la réaction principale (I) et la réaction secondaire (II), cette dernière due à la présence de sel de Cr monovalent dans le sel de Cr divalent employé. Avec le *benzyléthyléther*, on obtient surtout de l'éthylate selon la la réaction (III) et un peu de benzylate selon la réaction (IV). L'*éther benzylique* symétrique donne de même du benzylate. Dans ces divers cas les radicaux libérés se polymérisent en hydrocarbures (on a par exemple du dibenzyle). L'àction de Cl_2Cr ou Br_2Cr sur l'*éther méthylique* a été effectuée à — 50° — 60° : elle est beaucoup plus rapide que sur les autres éthers ; on a la réaction principale (V) et la réaction secondaire (VI).

(I) $2X_2Cr + O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>O \rightarrow X^2Cr.O.CH_2.CH_2.O.CrX_2 + C_2H_4$

(II) $4XCr + 4O<\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}>O \rightarrow X_2Cr.O.CH_2.CH_2.O.CrX_2 +$

$$Cr<\begin{matrix}O.CH_2.CH_2.O\\O.CH_2.CH_2.O\\O.CH_2.CH_2.O\end{matrix}>Cr + 4C_2H_4$$

(III) $X_2Cr + C_2H_5.O.CH_2.C_6H_5 \rightarrow X_2Cr.O.C_2H_5 + C_6H_5.CH_2-$

(IV) $X_2Cr + C_2H_5.O.CH_2.C_6H_5 \rightarrow X_2Cr.O.CH_2.C_6H_5 + C_2H_5-$

(V) $2X_2Cr + 2CH_3.O.CH_3 \rightarrow 2X_2Cr.O.CH_3 + C_2H_6$

(VI) $2XCr + 4CH_3.O.CH_3 \rightarrow X_2Cr.O.CH_3 + Cr(O.CH_3)_3 + 2C_2H_6$

Le méthylfuran et le furfurole réagissent aussi, mais on n'a aucune réaction avec les éthers suivants : β-chlordiéthyléther, anisol, phénétol, cinéol, diphényl- et dinaphtyléther. Pour identifier les combinaisons qui prennent naissance dans les réactions précédentes, on les a transformées en complexes en traitant les solutions éthérées par NH_3 ou la *p*-phénylènediamine. Les ammines ainsi obtenues ont été analysées ; leurs propriétés sont décrites.

Sur une méthode de préparation par catalyse des acétals cycliques d'aldéhydes et de cétones ; Willfang G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 145-153). — On a préparé, par condensation de l'épichlorhydrine, ou de l'épibromhydrine, avec les aldéhydes ou les cétones, en présence de Cl_4Sn dans CCl_4, les acétals suivants ; *γ-chloropropylène-acétals* des *aldéhydes*, *acétique*, Eb_{760} : 158-162° ; *crotonique*, $Eb_{1.5}$: 68-70°, de la *benzophénone*, F. 43°.5 ; de la *cyclopentadécanone*, F. 33°, de la *bromacétophénone*, $Eb_{1.5}$: 133°, et du *camphre*, $Eb_{1.85}$: 114-122° ; *γ-bromopropylène-acétals* du *chloral*, Eb_{14-15} : 94-100°, et de la *diéthylcétone*, Eb_2 : 82-85°.

L'influence d'un atome d'oxygène ou de soufre en α sur la vitesse d'hydrolyse de la liaison carbone-halogène ; Böhme H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 248-256). — L'hydrolyse de la liaison C-Cl est beaucoup plus rapide dans le cas où il se trouve un atome de S que dans le cas où il se trouve un atome de O en α. On a comparé les vitesses d'hydrolyse de l'oxyde et du sulfure de chlorométhyle et d'éthyle, de l'oxyde et du sulfure de dichlorométhyle, de $COCl_2$ et $CSCl_2$, par l'eau à 25°.

Substances chimiques de combat. XVIII. Absorption ultra-violette et moment dipolaire de quelques corps du modèle du sulfure de diéthyle β.β'-dichloré ; Mohler H. et Sorge J. (*Helv. Chim. Acta*, 1940. **23**, 1200-1211). — En vue d'étudier les relations entre la grande stabilité et les possibilités réactionnelles du sulfure de diéthyle β,β'-dichloré, d'une part, et ses particularités structurelles d'autre part, on a mesuré l'absorption dans l'ultra-violet et le moment dipolaire de divers corps de structure analogue, éthers ou sulfures de diéthyle, substitués en α ou en β par Cl ou OH, disulfures de diéthyle et de diéthylène, sulfure de divinyle. Les spectres d'absorption semblent montrer, pour les dérivés chlorés β,β', un effet, d'ailleurs peu net, d'interaction H-Cl dû au voisinage d'un atome Cl et du groupe CH_2 lui faisant vis-à-vis. (Allemand.)

Sur les polymères de l'isobutanal ; Quelet R. et Sicard G. (*C. R.*, 1941, **212**, 162-164). — En agitant à 0° l'aldéhyde isobutyrique avec de l'acide phosphorique, on obtient facilement un polymère, aiguilles soyeuses, F. 59°. Eb. : 194° avec dépolymérisation importante, préparé pour la première fois par Barbaglia et considéré par lui comme un trimère. Les mesures cryométriques, sans permettre de fixer le degré de condensation du corps, le classent comme un polymère du type méta-aldéhyde. D'autre part, en saturant à 0° l'aldéhyde isobutyrique par ClH gazeux et traitant aussitôt le produit débarrassé de ClH par CH_3ONa, les auteurs ont isolé un composé ayant tous les caractères d'un para-isobutanal $(C_4H_8O)_3$, liquide d'odeur agréable, Eb_{170} : 94°, $d_4^{17} = 0,932$, $n_D^{17} = 1,4329$, régénérant le monomère par chauffage en présence d'une trace de SO_4H_2.

La modification des polyoxyméthylènes par pulvérisation mécanique ; Löbering J. et Hilber J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1382-1388). — Les polyoxyméthylènes peuvent être amenés, par pulvérisation, à une dimension de 1 à 3 μ ; l'aspect microscopique du produit pulvérisé ne varie plus après 90 heures, et sa vitesse de dissolution se trouve modifiée. Les auteurs en concluent que les chaînes polyoxyméthyléniques ont été dégradées par voie mécanique.

Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XVIII. Production de l'aldéhyde formique au moyen de l'arc en haute et basse fréquence ; Briner E. et Hoefer H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 800-806). — L'utilisation de l'arc alimenté en haute fréquence améliore beaucoup le rendement énergétique. On obtient jusqu'à 16,6 g de HCHO au kvh,, 300 fois plus qu'en basse fréquence. Par ailleurs, on évite les charbonnements aux électrodes en opérant sous pression réduite. Des essais ont porté sur les mélanges $CO-H_2$, $CO-CH_4-H_2$, CH_4-O_2, $C_4H_8-O_2$ et $C_3H_6-O_2$, C'est le mélange CH_4-O_2 qui a permis d'obtenir les meilleurs rendements. Il se forme en outre d'autres composés à plusieurs atomes de C et du C_2H_2. (Français.)

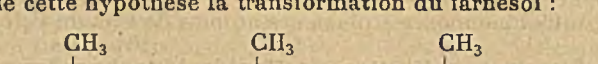
Sur la constitution de l'acide lévopimarique ; Sandermann W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 154-161). — L'auteur s'est proposé d'étudier la constitution de l'acide lévopimarique par déc. thermique du produit d'addition de cet acide avec l'acétylène-dicarbonate de méthyle ; ce produit d'addition, qui se forme plus lentement que le produit d'addition avec l'anhydride maléïque, n'a pu être obtenu cristallisé : en aucun cas il n'a pu en être obtenu les produits de scission attendus, il ne se forme pas de carbure éthylénique, même à 250°, et vers 300°, il distille des huiles résineuses.

L'influence de l'atome de chlore sur la vitesse de saponification spontanée des esters par l'eau ; Salmi E. J. et Suonpää T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1126-1131). — Les constantes absolues des vitesses d'hydrolyse par H_2O, des esters de l'acide dichloracétique Cl_2CH-CO_2R ont été trouvées les suivantes : R=CH_3, 0,00102, C_2H_5, 0,00031, $CH_2CH_2OCH_3$, 0,000686, $CH_3.CH_2Cl$, 0,0020 ; elles sont plus faibles que celles des trichloracétates correspondants. Pour l'hydrolyse catalysée par ClH, des esters de $CCl_3.CH_2OH$, à 25°, on a trouvé les constantes suivantes : esters, acétique, 0,00160, monochloracétique, 0,0027, dichloracétique, 0,0122. Dans le cas des esters trichloréthylidéniques d'oxyacides en solution dans le dioxane aqueux, à 25°. les constantes sont : esters, glycolique, 0,000265, lactique, 0,000112, α-oxyisobutyrique, 0,00000898, méthyléthylglycolique, 0,00000250.

Synthèse et vitesse de réaction des éthers d'oxyacides élevés ; Palomaa M. H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 294-298). — L'oxyde de méthyle et de chloro-5-amyle est transformé, par l'intermédiaire du *nitrile* correspondant, $Eb_{6.5}$: 76-78°, en *acide ε-méthoxycaproïque* $CH_3O.(CH_2)_5.CO_2H$, Eb_{15} : 140-142°, et par condensation avec le malonate d'éthyle en *acide ζ-méthoxyheptylique* $CH_3O.(CH_2)_6.CO_2H$, Eb_{16-17} : 160-162° ; le dérivé Mg du même oxyde de méthyle et de chloramyle est condensé avec l'oxyde d'éthylène en *méthoxy-1-heptanol-7*, Eb_3 : 96-97°, *chlorure* correspondant $CH_3O.(CH_2)_7Cl$, $Eb_{6.5}$: 77-78°, *nitrile*, $Eb_{6.5}$: 107-108°, *acide méthoxy-8-caprylique*, F. 7°, Eb_3 : 144-145° ; *acide méthoxy-9-pélargonique*, F, 10°, Eb_1 : 146-147°. On a étudié la vitesse d'estérification de ces méthoxyacides $CH_3O.(CH_2)_n.CO_2H$ par CH_4O, en présence de ClH, et la vitesse de saponification des esters méthyliques ; la vitesse d'estérification est minimum pour $n=2$, elle augmente jusqu'à $n=5$, puis reste sensiblement constante pour $n=5$ à 8 ; la vitesse de saponification est également minimum pour $n=2$, maximum pour $n=1$, et varie peu de $n=3$ à 8.

Etudes des acides à longues chaînes. I. Exten-

sion de la règle de l'isoprène; Mitter P. C. et Bagchi P. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 402-404). — On admet que la formation des grosses molécules à partir de l'isoprène peut se produire de 3 manières différentes : par union directe bout à bout, par polymérisation semblable, mais avec déshydrogénation conjuguée, ou par addition avec déshydrogénation consécutive en position 1-4. La formation d'un grand nombre d'acides aliphatiques, mono- ou di-basiques peut s'expliquer en ajoutant à ces 3 catégorie une quatrième : union bout à bout de molécules d'isoprène, avec addition de OH_2 à une double liaison en bout de chaîne, et hydrogénation partielle ou complète avec suppression des chaînes latérales méthylées par oxydation suivie d'oxydation partielle ou complète des groupements terminaux. On donne comme exemples de cette hypothèse la transformation du farnèsol :



en acide sabininique $COOH-(CH_2)_{10}-CH_2OH$ et la dérivation de l'acide junipérique $COOH-(CH_2)_{14}-CH_2OH$ d'un diterpène hypothétique $C_{20}H_{32}$.

Etudes sur les acides à longue chaîne. II. Sur l'acide aleuritique (I); Mitter P. C. et Dutta P. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 673-676). — Début d'une série de recherches effectuées en vue de reproduire par synthèse l'acide aleuritique en suivant la méthode de Robinson et Robinson (*J. Chem. Soc.*, 1925, p. 175 ; 1926, p. 2004 ; 1930, p. 745). On a préparé successivement l'*ester ω-phénoxypentaméthylène-acétylacétique*, à partir du bromure de pentaméthylène, on en a tiré l'*acide ω-phénoxy-10-cétopalmitique*, que l'on a déphénoxylé par chauffage avec BrH. L'*acide bromo-16-céto-10-palmitique* ainsi obtenu a conduit à l'*acétoxy-16-céto-10-palmitate d'éthyle*.

Note sur la présence d'un isomère de l'acide ricinoléique dans l'huile des graines de Vernonia anthelmintica; Vidyarthi N. L. et Mallya M. V. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 479-480). — Les acides gras de l'huile de graines de Vernonia anthelmintica contiennent environ 60 0/0 de leurs poids total en un acide à chaîne droite ressemblant à l'acide ricinoléique. Cet acide, aisément soluble dans l'éther de pétrole, possède la viscosité de l'acide ricinoléique et a un indice de saponification de 299,0, mais il est lévogyre, avec $[\alpha]_D^{28} = -7,8$, et ses groupes OH paraissent être dans des positions différentes de ceux de l'acide ricinoléique.

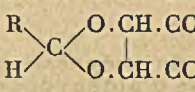
Sur l'acide méthane-tri-β-propionique; Prelog V. et Balenovic K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 875-877). — Le β-bromméthyl-5-dibromo-1.5-pentane est transformé par CNK en *β-cyanéthyl-3-dicyano-1.5-pentane*, F. 83°, lequel est hydrolysé par SO_4H_2 (1 : 1) en *acide méthane-tri-β-propionique* $CH(CH_2.CH_2.CO_2H)_3$, F. 108°,5-109°, *ester triéthylique*, $Eb_{0,06}$: 163° ; ce dernier, traité par Na dans le toluène bouillant, fournit l'*acide cyclohexanone-carbonique-2-β-propionique-4*, déc. à 80°, *ester monoéthylique*, F. 101°. L'acide méthane-tri-β-propionique, chauffé avec l'anhydride acétique, donne l'*acide cyclohexanone-β-propionique*, F. 69-70°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 156°.

Synthèse de l'acide α-bromadipique; v. Braun J. et Meyer F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 19-21). — Le γ-bromobutyrate d'éthyle, obtenu à partir de $Br(CH_2)_3.CN$, est condensé avec le malonate d'éthyle en *butane-α.α.δ-tricarbonate d'éthyle*, Eb_{13} : 172-174°, lequel, bromé, hydrolysé, puis déc. par la chaleur, fournit l'*acide α-bromadipique* :

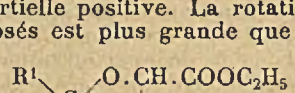
$$CO_2H.CH_2.CH_2.CH_2.CHBr.CO_2H,$$

F. 126°, *ester diéthylique*, $Eb_{0,8}$: 138°.

Activité optique et structure chimique de l'acide tartrique; Tsuzuki Y. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 55-59). — En comparant les rotations moléculaires des dérivés suivants de l'acide tartrique :



obtenus en condensant des aldéhydes aliphatiques avec le *d*-tartrate d'éthyle, on a trouvé que la lévorotation de ces composés diminue lorsque la masse (parachor) de R augmente, c'est-à-dire que R modifie la rotation partielle positive. La rotation moléculaire de ces composés est plus grande que celle de l'isomère :



obtenu en condensant la cétone avec le *d*-tartrate d'éthyle. Ce phénomène peut être expliqué par une action due à la proximité des radicaux R_1 et R_2. D'après leur action sur la rotation des composés étudiés, les solvants peuvent se classer dans l'ordre suivant : benzène > alcool > cyclohexane. Ce résultat peut s'expliquer en tenant compte de l'indice de réfraction et du dégré de dissociation de ces solvants. Les nouveaux composés suivants ont été préparés : *acétal-n-butyrique du d-tartrate d'éthyle* (condensation de l'aldéhyde *n*-butyrique avec le *d*-tartrate d'éthyle) Eb_{15} : 160°, $n_D^{20} = 1,4376$, $d_4^{20} = 1,0942$, $[\alpha]_D^{20} = -55°,80$. *Acétal isobutyrique du d-tartrate d'éthyle* (condensation de l'aldéhyde isobutyrique avec le *d*-tartrate d'éthyle) Eb_{20} : 160°, $n_D^{20} = 1,4375$, $d_4^{20} = 1,0847$, $[\alpha]_D^{20} = -54°,17$. *Acétal œnanthylique du d-tartrate d'éthyle* (condensation de l'œnanthol avec le *d*-tartrate d'éthyle) Eb_{16} : 190°, $n_D^{20} = 1,4414$, $d_4^{20} = 1,0451$, $[\alpha]_D^{20} = -41°,76$. (Anglais.)

Sur la formation d'esters carboniques et d'esters carboxyliques; Baur E. et Namek M. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1101-1110). — On a mesuré la vitesse d'absorption de CO_2 par divers alcools à 25°. Après une absorption physique, généralement terminée en moins de 10 minutes, on observe une absorption lente, qui tend vers un équilibre après plusieurs jours, et qui est attribuable à une estérification suivant $ROH + CO_2 = R.O.CO.OH$, La réaction est du 1er ordre pour les monoalcools. La limite d'estérification reste faible (de 1 molécule par mille à 2 0/0). Elle est le plus élevée pour la glycérine et les alcools de cires, phytol et alcool cétylique. Sous pression de 50 atm., CO_2 libère partiellement les acides des corps gras et des cires. Augmentation de l'indice d'acide pour l'huile de coton 5 0/0, pour la lécithine 26 0/0 pour le blanc de baleine 64 0/0. L'acide rosolique, en solution dans le glycérol ou le butanol, peut fixer également CO_2 en donnant un colorant fluorescent du groupe du triphénylméthane. Des carboxylations de ce genre peuvent jouer un rôle dans l'assimilation chlorophyllienne, notamment la recarboxylation de la chlorophylle après perte d'un des groupes COOH par photolyse. (Allemand.)

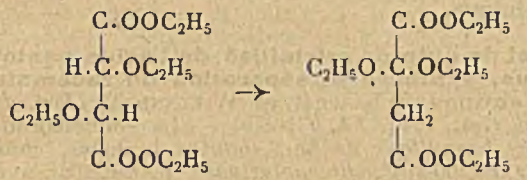
Sur l'équilibre acétal-éther d'énol dans le cas de l'ester acétylacétique; Arndt F., Loewe L. et Ozansoy M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 779-782). — L'éther éthylique de la forme énolique de l'ester acétylacétique (ester éthoxycrotonique) :

$$CH_3.C(OC_2H_5)=CH.CO_2C_2H_5,$$

traité par 2 ou 4 molécules C_2H_5ONa à froid ou dans l'alcool bouillant fournit un mélange en équilibre contenant 3 molécules de cet éther et 1 molécule d'acétal

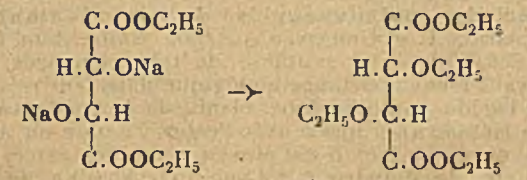
de la forme cétonique $CH_3.C(OC_2H_5)_2.CH_2.CO_2C_2H_5$. L'ester éthoxycrotonique, F. 31°, Eb_3 : 62-63°, est obtenu pur en traitant le mélange d'ester acétylacétique et d'orthoformiate d'éthyle par 1 molécule de chlorure d'acétyle ; si l'on emploie seulement 1/10 de molécule de chlorure d'acétyle, le produit obtenu contient environ 1/5 de molécule d'acétal. L'acétal n'étant pas modifié dans les conditions de la distillation, l'ester éthoxycrotouique ne doit pas se former selon le mécanisme indiqué par Claisen. La réaction de l'ester acétylacétique avec le chlorhydrate de l'ester formimino-éthylique donne un mélange d'acétal et d'éthoxyester.

Etudes sur l'action des alcoolates de sodium sur le diethoxysuccinate d'éthyle symétrique. I. Nouvelle isomérisation du diéthoxysuccinate d'éthyle symétrique droit en diéthoxysuccinate d'éthyle-asymétrique ; Fukunaga S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 137-142). — L'isomérisation du diéthoxysuccinate d'éthyle symétrique droit sous l'action de l'alcoolate de sodium est étudiée en mesurant la brusque diminution du pouvoir rotatoire. La transformation s'écrit :



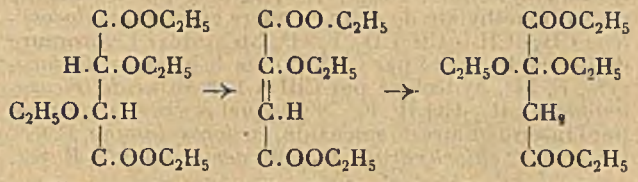
Ether symétrique droit. Ether asymétrique.

Cette transformation n'est pas due à une simple racémisation. L'éther obtenu, saponifié, donne un acide dont le sel de calcium est insoluble dans l'eau, contrairement au sel de calcium de l'acide diéthoxy-succinique symétrique droit. Le dosage du sel de calcium de cet acide prouve que cette isomérisation donne sensiblement la quantité théorique d'acide. On traite le diéthoxysuccinate d'éthyle droit par une solution d'alcoolate de sodium chauffée à 80°, de concentration variant de 0,5 *n* à 2 *n*. On saponifie l'éther obtenu par hydrolyse avec une solution de soude diluée, en chauffant 50 minutes au bain-marie. La solution est alors neutralisée, évaporée, puis diluée avec une solution de Cl_2Ca. Le sel de calcium de l'acide diéthoxy-succinique précipite et on le pèse. Le rendement atteint de 81 à 96 0/0 de la quantité théorique calculée. — **II. Le mécanisme de formation du diéthoxysuccinate d'éthyle asymétrique, à partir du tartrate d'éthyle disodique ;** Id. (*Ibid.*, 216-220). — A partir du tartrate d'éthyle disodique, on peut par action de IC_2H_5 obtenir en outre du diéthoxysuccinate d'éthyle asymétrique, du diéthoxysuccinate d'éthyle symétrique inactif en plus faible quantité. Ayant étudié dans une note antérieure l'isomérisation de l'éther symétrique inactif en éther asymétrique en présence d'alcoolate de sodium, l'auteur a pensé que le premier n'était qu'un intermédiaire dans la formation de l'éther asymétrique à partir du tartrate d'éthyle disodique. La première phase de la transformation est le passage du tartrate d'éthyle disodique à l'éther symétrique inactif par substitution de groupes éthyles aux atomes de Na, selon l'équation :



Tartrate d'éthyle disodique. Diéthoxysuccinate d'éthyle symétrique inactif.

Ce dernier donnerait par isomérisation de l'éther asymétrique. Cette hypothèse se justifie par le fait que la même isomérisation peut se faire par l'action du tartrate d'éthyle disodique, alors présent dans la réaction. Cette isomérisation s'accomplit par la formation intermédiaire d'éthoxyfumarate d'éthyle, selon l'équation :



Diéthoxysuccinate inactif symétrique. Ethoxyfumarate d'éthyle. Diéthoxysuccinate d'éthyle asymétrique

Le schéma de la réaction globale est donc : Tartrate d'éthyle disodique → diéthoxy succinate d'éthyle symétriqué → éthoxyfumarate d'éthyle → diéthoxysuccinate d'éthyle asymétrique.

La transformation des chloro-1-paraffines élevées en amines primaires, secondaires et tertiaires, par l'ammoniac ; Westphal O. et Jerchel D. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1002-1011). — La réaction de NH_3 liquide dilué de son volume d'alcool sur les chloro-1-paraffines, en autoclave, fournit des mélanges d'amines primaires, secondaires et tertiaires, en proportions variables avec la quantité de NH_3 et la température de réaction (100 à 173°). On a ainsi préparé : avec le chloro-1-*n*-octane, l'*amino-1-n-octane*, Eb_{12} : 76-78°, la *dioctylamine*, F. 35°, Eb_3 : 142-147°, et la *trioctylamine*, huile, Eb_3 : 183-185°,5 ; avec le chlorure de lauryle, la *laurylamine*, *chlorhydrate*, F. 183-186° (déc.) et la *dilaurylamine* (en quantité prépondérante) F. 57-58° ; avec le chlorure de cétyle, la *cétylamine*, F. 45°, Eb_3 : 146-148°, *chlorhydrate*, F. 178°, et la dicétylamine, F. 65° Eb_3 : 220°. On a aussi fait réagir sur les chloro-1-paraffines diverses alcoylamines en solution alcoolique. La méthylamine a donné : avec le chloro-1-*n*-butane, la *N-méthylbutylamine* et la *N-méthyldibutylamine*, Eb_{11} : 53°,5-54°, Eb. : 159-160° ; avec le chlorure de *n*-hexyle, la *N-méthylhexylamine* et la *N-méthyldihexylamine*, Eb_{12} : 118° ; avec le chlorure d'octyle, la *méthyloctylamine* et la *méthyldioctylamine*, Eb_3 : 143-145° ; avec le chlorure de lauryle, la *méthyllaurylamine*, $Eb_{,5}$: 108-110°, *chlorhydrate*, F. 181-184°, et la *méthyldilaurylamine*, F. 15-16°, Eb_2 : 203-204° ; avec le chlorure da cétyle, la *méthylcétylamine*, Eb_1 : 147-150°, et la *méthyldicétylamine*, F. 36-37°, Eb_1 : 269-271°. La diéthylamine a donné : avec le chloro-1-*n*-octane, de l'*octyldiéthylamine*, Eb_{12} : 112-115° ; avec le chlorure de lauryle, de la *diéthyllaurylamine*, huile, Eb : 122-124°, *chlorhydrate*, F. 119°,5. La dibenzylamine et le chlorure de lauryle fournissent la *dibenzyllaurylamine*, Eb_2 : 219-220°, *chlorhydrate*, F. 101°. La diméthylamine et le chlorure de cétyle donnent la *diméthylcétylamine*, Eb_1 : 138°, *chlorhydrate*, F. 198°. La diméthylbenzylamine a donné : avec le chlorure d'octyle, le *chlorure de diméthylbenzyloctylammonium*, huileux ; avec les chlorures de lauryle et de cétyle, les *chlorures quaternaires* correspondants, huile très épaisse, et lamelles F. 58°. La triméthylamine et le chlorure de lauryle forment aussi le *chlorure quaternaire*, F. 37°.

La préparation des amines primaires avec l'ammoniac liquide ; Braun J. V. et Klar R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1417-1419). — La réaction de NH_3 liquide sur le bromure de cétyle, à 50°, fournit la *cétylamine*, F. 47°, $Eb_{0,15}$: 145°, avec un rendement de 45 0/0 de la théorie, *dérivé acétylé*, F. 71° ; la *N-diéthylcétylamine*, $Eb_{0,1}$: 161°, a été obtenue par l'action de la

diéthylamine sur l'iodure de cétyle, à 150°. Le chlorure d'octodécyle et NH_3 liquide donnent l'*octadécylamine*, F. 47°, Eb_4 : 164-166°, avec un rendement de 35 0/0, *chlorhydrate*, F. 162°, *picrate*, F. 106°, *dérivé acétylé*, F. 68°. Le bromure de docosyle ne réagit pas sur NH_3 liquide à 50°; avec la diméthylamine il donne la *docosyldiméthylamine*, $Eb_{0,6}$: 190°, la déc. par les alcalis du sulfométhylate de cette dernière conduit au *docosylène* CH_3-$(CH_2)_{19}CH{=}CH_2$, F. 41°, $Eb_{0,15}$: 162°. Le bromure de docosyle, traité par CNK donne le *cyanure de docosyle*, F. 54°, hydrolysé par ClH à 110° en *acide tricosanoïque* $C_{22}H_{45}$-CO_2H, F. 78°, lequel a été transformé, par l'intermédiaire de son azide, en *docosylamine*, F. 67°. $Eb_{0,5}$: 200°, *chlorhydrate*, F. 119°, *dérivé acétylé*, F. 88°,

Substances chimiques de combat. XIX. Propriétés chimiques et spectroscopiques de la β,β',β''-trichlorotriéthylamine (vésicant) et de son chlorhydrate; Mohler H. et Hämmerle W. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1211-1216). — La caractérisation du chlorhydrate peut se faire par les réactifs suivants : Alcalis → gouttes huileuses brunissant surtout par chauffage, odeur aminée et rappelant celle du géranium; réactif de Nessler → précipité jaune à froid, coloration brune à chaud; sensibilité 1 : 5000; acide picrique → picrate F. 135°, sensibilité 1 : 1000; acide picrolonique → picrolonate F. 135°. Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet montrent, avec la base, une absorption un peu plus forte et pour des longueurs d'onde un peu plus grandes qu'avec le chlorhydrate. Le sens de ces différences est celui qu'on peut prévoir d'après les configurations électroniques proposées.
(Allemand.)

Le spectre Raman du glycocolle, sa dépendance du p_H, et la possibilité de son emploi en analyse; Goubeau J. et Lüning A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1053-1058). — Le spectre Raman du glycocolle a été déterminé pour diverses valeurs de p_H comprises entre 0 et 13 (tableau numérique p. 1053); les raies sont déplacées quand le p_H varie. Pour $p_H = 0$. le glycocolle est caractérisé par les raies 504 et plus particulièrement 868 cm^{-1}.

Note sur la préparation de la β-alanine; Weygand F. (*Ber. dtsch. chem. Ger.*, 1941, **74**, 256-257). — L'ester éthylique de la β-alanine a été obtenu avec un rendement de 74 0/0 de la théorie par hydrogénation catalytique, sur PtO_2, du cyanacétate d'éthyle.

Catalyseurs organiques pour la séparation d'oxyde de carbone de la formiamide, catalyseurs avec hydroxyle phénolique comme groupe actif; Enkvist T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1253-1258). — Les composés phénoliques catalysent la décomposition de la formiamide par les alcalis, avec séparation de CO, de manière plus active que les substances avec hydroxyle alcoolique. On a examiné l'activité catalytique de nombreuses substances phénoliques, laquelle dépend du nombre d'hydroxyles, des autres substituants, et de leurs positions; parmi les plus actives on trouve l'acide protocatéchique, le pyrogallol, l'hydroquinone, le *p* aminophénol; parmi les moins actives, l'acide gallique, la pyrocatéchine, l'acide salicylique.

La dimésylimide, un acide fort; Helferich B. et Grünert H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1131-1133). — La *dimésylimide* $(CH_3SO_2)_2NH$, obtenue par action de $CH_3.SO_2Cl$ sur NH_3, en présence de HONa, est un acide aussi fort que l'acide acétique, $p_H = 1,27$ en solution $n/10$ et 2,20 en solution $n/100$. On a aussi préparé, par action de $CH_3.SO_2.Cl$ sur les amines correspondantes, la *mésyléthylamine* $CH_3.SO_2.NH.C_2H_5$, $Eb_{0,3}$: 105°,5-107°; la *dimésyléthylamine*, F. 94-95°; la *mésylméthylamine*, $Eb_{0,3}$: 118°, et la *dimésylméthylamine*, F. 115°,5-116°,5.

Sur les antipodes optiques de l'acide pantothénique; Kuhn R. et Wieland T. (*Ber. dtsch, chem. Ges.*, 1940, **73**, 1134). — Le dédoublement de l'acide *d.l*-pantothénique (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 971) a donné deux acides avec $\alpha_D^{20} = +$ et $-27°$; l'activité biologique de ces antipodes conduit les auteurs à inverser les signes primitivement attribués, l'acide (+) étant le seul actif.

Sur les dérivés dioxyacylés de la β-alanine et de la l-leucine du foie du thon; Kuhn R. et Wieland T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 962-971). — Le produit de croissance isolé du foie du thon a été identifié avec l'acide pantothénique; son hydrolyse donne la lactone α.γ-dioxy-β.β-diméthylbutyrique $C_6H_{10}O_3$, et la β-alanine; on a aussi isolé une *lactone* $C_7H_{12}O_3$, F. 159-160°, qui paraît être un homologue de la précédente. La condensation de l'ester benzylique de la leucine avec la lactone α.γ-dioxy-β.β-diméthylbutyrique conduit à l'analogue leucine de l'acide pantothénique.

Sel de quinine cristallisé de l'acide pantothénique, synthèse et séparation du racémate en ses antipodes; Kuhn R. et Wieland T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 971-975). — La condensation de l'*ester benzylique de la β-alamine*, huileuse, *chlorhydrate*, F. 100-101°, *chloroplatinate*, F. 202-203°, avec la lactone α.γ-dioxy-β.β-diméthylbutyrique conduit à l'*acide d.l-pantothénique*, sirupeux, qui a été séparé, par l'intermédiaire du sel de quinine en ses composants *d* et *l*; *sel de quinine de l'acide l*, F. 165-167°. La *d.l*-α.γ-dioxy-β.β-diméthylbutyrolactone a aussi été scindée en ses composants, *sels de quinine des isomères d* et *l*, F. 164-165° et 182-183°.

Scission de l'acide d.l-pantothénique par la cinchonidine; Kuhn R. et Wieland T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 218). — On a isolé l'acide (+) pantothénique, F. 178-179°, par cristallisation du sel de cinchonidine de l'acide *d.l.*

Sels de quinine cristallisés des acides (+) et (—) -pantothéniques. Activité biologique de l'ester éthylique de l'acide d(+) -pantothénique; Grüssner A.- Gätzi-Fichter M. et Reichstein T. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1276-1286). — A partir des α-oxy β,β-diméthyl-butyrolactones *d*(—) et *l*(+) séparées à l'état pur par leurs sels de quinine, la condensation avec l'ester éthylique de la β-alanine donne respectivement les esters éthyliques *d*(+) et *l*(—) de l'acide pantothénique :

$$OH.CH_2.C(CH_3)_2.CHOH.CO.NH.(CH_2)_2.COOH.$$

La saponification des esters par la baryte aqueuse donne les sels de Ba des acides, qui, en solution méthanol, conduisent, par le sulfate de quinine, aux sels de quinine des acides *d*(+), F. 136-137° et *l*(—), F. 183-183°,5. Le sel de l'acide *d*(+) cristallise avec 1 mol. d'eau. Celui de l'acide *l*(—) cristallise anhydre. Les dérivés de l'acide *d*(+) sont seuls biologiquement actifs.
(Allemand.)

Dérivés polyoxyacylés de la β-alanine; Reichstein T. et Grüssner A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 650-657). — La synthèse de tels composés, qui trouvent leur importance biologique dans leur relation avec l'acide pantothénique résulte de la condensation de la lactone appropriée avec l'ester, l'amide ou aussi le sel de β-alanine. Il est ainsi préparé les esters méthylique de dihydroxy-2.4-valéroyl-β-alanine, de *d.l*-dihydroxy-2.5-valéroyl-β-alanine, de *d.l*-dihydroxy-α.γ-

diméthyl-β.β-butyroyl-β-alanine, ce dernier étant l'ester méthylique de l'acide pantothénique. (Allemand.)

Note sur l'action du chlorure de nitrosyle sur les monobromomalonamides; Shah M. P. et Thosar V. B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 556). — Par analogie avec les malonamides substituées $CH_2(CONHR)_2$, qui par action de ClNO donnent $HO-N=C(CONHR)_2$, les bromomalonides du type $CHBr(CONHR)_2$ devraient produire les composés nitrosés $C(NO)Br(CONHR)_2$ par réaction avec ClNO. Contrairement à ces attentes, on a obtenu des composés du type $ClBrC(CONHR)_2$ Les mêmes composés sont obtenus par action des agents chlorurants usuels, comme Cl_2SO_2, sur les monobromomalonamides.

Sur l'aptitude réactionnelle du groupement méthylique. VII. Dérivés de l'azobenzène; Chardonnens L. et Henrich P. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1399-1418j. — Un groupement méthylique est rendu réactif par la présence en para d'un groupe « benzène-azo »; et en ortho d'un groupe nitro; les auteurs ont en effet réalisé un certain nombre de condensations, en chauffant les mélanges, pendant assez longtemps à une température de 150 à 200° en présence d'une quantité notable de pipéridine. Ils ont obtenu ainsi le *nitro-3-styryl-4-azobenzène*, aiguilles brun orangé, F. 136-137° (dibromure F. 160-164°), le *nitro-3-(p-diméthylamino-styryl)-4-azobenzène*, cristaux violets, F. 170°,5, par condensation avec le méthyl-4-nitro-3-azobenzène, des aldéhydes benzoïque ou *p*-diméthylaminobenzoïque. C_6H_5CHO réagit de même sur le diméthyl-4.4'-dinitro-3.3'-azobenzène pour donner le *dinitro-4.4'-distyryl-3.3'-azobenzène*, prismes rouge carmin, F. 260-261°; et $N(CH_3)_2C_6H_4CHO$ se condense avec ce même corps en *dinitro.3.3'-bis-(p-diméthylaminostyryl)-4.4'-azobenzène*, F.>320°. Le méthyl-4-nitro-3-azobenzène réagit également en solution alcoolique en présence de CO_3Ca avec la *p*-nitrosodiméthyl (ou diéthyl)-aniline, dans le premier cas il se fait le *p-diméthylaminoanile de l'aldéhyde nitro-2-(benzène-azo)-4-benzoïque*, aiguilles vertes F. 164-165° et le *p-diméthylamino-anilide de l'acide nitro-3-azobenzène-carbonique-4*, aiguilles brun violacé, F. 209°, dans le second cas on isole seulement le *p-diéthylaminoanile de l'aldéhyde nitro-2-(benzène-azo)-4-benzoïque*, aiguilles brillantes vert foncé, F. 156°,5, avec le nitrosobenzène le produit de la réaction est l'*anilide de l'acide nitro-3-azobenzène-carbonique-4*, feuillets orangé foncé. F. 174°,5. Les deux azométhines sont hydrolysées en *aldéhyde nitro-2-(benzène-azo)-4-benzoïque*, prismes orangés F. 97° (oxime F. 142-143°, phénylhydrazone F. 195-196°, semicarbazone F. 256° (déc.), oxydable en *acide nitro-3-azobenzène-carbonique-4*, longues aiguilles F. 191° (éther méthylique F. 110°, anilide F. 174°,5, *p*-diméthylamino-anilide F. 209°). L'aldéhyde traité par l'acétone et HONa donne le *6.6'-di-(benzène-azo)-indigo*, produit vert foncé. Le méthyl-2-nitro-5-azobenzène, aiguilles orangées F. 92°, préparé par condensation de l'amino-2 (ou nitroso-2)-nitro-4-toluène avec le nitrosobenzène ou l'aniline, réagit très mal avec C_6H_5CHO ou $N(CH_3)_2C_6H_4CHO$, mais avec la *p*-nitroso-diméthylaniline, il se forme un composé jaune, F. 149°, le *nitro-6-phényl-2-indazole*, qui peut être oxydé en acide nitro-5-azobenzène-carbonique-2, et qui est préparé par ailleurs à partir de la (dinitro-2.4-benzyl)-aniline, par réduction au moyen de Cl_2Sn. Le méthyl-2-nitro-3-azobenzène se condense avec la *p*-nitrosodiméthylaniline en *nitro-4-phényl-2-indazole*, aiguilles jaunes F.157°. Le diméthyl-2.2'-dinitro-5.5'-azobenzène réagit sur C_6H_5ClO en donnant avec un rendement très faible le *dinitro-5.5'-distyryl-2.2'-azobenzène*, prismes rouge brique, F, 555° (déc,). (Français.)

COMPOSÉS AROMATIQUES

Synthèses d'hydrocarbures à un, deux et trois noyaux avec 22 atomes de carbone; Turkiewicz N. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 861-866). — Le *p*-cymène est condensé avec le chlorure de lauryle, par Cl_3Al, en *undécylcarvacrylcétone*, F. 40°,5, Eb_1 : 168-170°, réduite, difficilement, par Zn amalgamé + ClH en *méthyl-1-dodécyl-2-isopropyl-4-benzène*, Eb_1 : 163-164°, hydrogéné en *dodécyl-2-p-menthane*, Eb_1 : 159-160°. Le cymène et le chlorure de l'acide diisoamylacétique sont condensés en *diisoamylméthylcarvacrylcétone*, Eb_1 : 162°, réduite sur Ni Raney en *α-perhydrocarvacryl-β-diisoamyléthane* :

$C_6H_3(CH_3)[CH(CH_3)_2][CH_2.CH.CH_2.CH_2.CH(CH_3)_2]$,

Eb_1 : 150-152°. Le cymène, traité par CH_2O + ClH, donne le *dérivé chlorométhylé* Eb_9 : 112°,5, dont le dérivé Mg est transformé par CO_2 en *acide méthyl-2-isopropyl-5-phénylacétique*, F. 69-70° (accompagné d'*α.β-dicarvacryléthane*, Eb_1 : 155-156°); l'*ester éthylique* de ce dernier, Eb_9 : 136°, traité par $C_{10}H_7MgBr$ α, fournit le *carvacrylacétylnaphtalène*, $Eb_{0.5}$: 195-198°, hydrogéné sur Ni Raney en *α-perhydrocarvacryl-β-(décalyl-1)-éthane*, $C_{22}H_{40}$, Eb_1 : 165-166°; l'α.β-dicarvacryléthane a été hydrogéné en *α.β-diperhydrocarvacryléthane*, Eb_1 : 150-154°. L'*α-naphtylundécylcétone*, obtenue par action de $C_{10}H_7MgBr$ α sur le nitrile laurique, a été hydrogénée en *α-dodécyldécaline*, Eb_1 : 170-171°.

Sur les constantes physiques des p-alcoyltoluènes; Schmidt A. W. et Schoeller V, (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 258-263). — *p-Xylène*, F. 13°,1, Eb_{760} : 138°,5; *p-éthyltoluène*, F. — 56°. Eb_{14} : 49°,5-50°; *p-propyltoluène*, F. — 62°, Eb_{11} : 66°; *p-butyltoluène*, F. — 85°, Eb_{13} : 82°,7-83°,3; *p-amyltoluène*, F. — 28°, Eb_{12} : 98°,9-99°,5; *p-hexyltoluène*, F. —30°.5, Eb_{12} : 115-115°,5; *p-heptyltoluène*, F.—28°,5, Eb_{10} : 127-127°,5; *p-octyltoluène*, F. — 26°,5, Eb_{11} : 141-141°,5; *p-décyltoluène*, F. —11°,5, Eb_{11} ; 169-169°,5; *p-dodécyltoluène*, F. 5°, $Eb_{1.5}$: 155°,5: *p-tétradécyltoluène*, F.16°,8, $Eb_{0.2}$: 170°. On a aussi déterminé les D, les indices de réfraction et les viscosités.

Le cathion Br^+ comme agent de bromuration; Silov E. et Kanaiev N. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 890-892). — L'accélération considérable de la réaction de BrOH sur le *m*-anisolsulfonate de sodium par l'augmentation de la concentration en ions H^+ a fait supposer que l'agent de bromuration dans les solutions de faible p_H était le cathion Br^+ résultant de l'équilibre $BrOH + H^+ = Br^+ + OH_2$. Toutefois, la concentration en cathions Br^+, obtenue par addition de NO_3H à des solutions de BrOH est trop faible pour être détectée par une diminution de conductivité due à la disparition concomitante des ions H^+ mobiles. Par contre, en suivant, par titrage iodométrique, la cinétique de la réaction de BrOH sur le *m*-anisolsulfonate de Na en présence de quantités croissantes d'acide, on observe une augmentation de la constante de vitesse, laquelle est approximativement en raison inverse du p_H. (Anglais.)

L'action oxydante des alcalis; Lock G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1377-1381). — L'*o*-nitrotoluène, chauffé à 200-205° avec HOK à 70 0/0, a donné de l'*o.o'*-azoxytoluène, de l'*o*-toluidine, de l'acide anthranilique, NH_3, et HCN. Le nitrobenzène a donné de l'azobenzène et NH_3. Les *m*- et *p*-nitroxylènes ont donné les xylidines correspondantes, NH_3 et CNH. L'*o*-nitroéthylbenzène donne l'*o*-aminoéthylbenzène, NH_3 et CNH.

L'*o*-toluidine et l'acide anthranilique ne sont pas sensiblement altérés. L'anthranile donne de l'acide anthranilique. L'acide *o*-nitrobenzoïque est en majeure partie résinifié, il se forme un peu de NH_3 et pas de HCN.

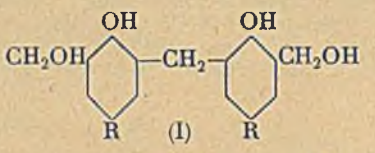
Le spectre d'absorption des nitrosobenzènes substitués, effet de résonance des substituants; Tsuzuki Y., Vemura T. et Hirasawa N. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 616-621). — Comparaison des spectres d'absorption du nitrosobenzène, des *o*-, *m*- et *p*-nitrosotoluènes, des *p*-chloro-, bromo- et iodo-nitrosobenzènes. L'influence des substituants sur l'absorption est de même sens que l'influence sur la substitution aromatique. La vitesse de formation des dérivés *p* est plus grande que celle des dérivés *o*; le déplacement des bandes d'absorption vers les grandes longueurs d'onde, déterminé par les substituants est plus prononcé pour les dérivés *p* que pour les dérivés *o*. Les influences des halogènes se rangent dans l'ordre I > Br > Cl.

Halogénation. XXI. Remplacement direct des groupements sulfoniques aromatiques par les atomes de chlore et de brome; Varma P. S., Parekh N. B. et Subramanium V. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 460-462). — Aucun remplacement direct des groupements sulfoniques dans les composés aromatiques par Cl ou Br n'a encore été réalisé jusqu'ici, Ce n'est que lorsque les dérivés acides sulfoniques des composés aromatiques ou de quelques-uns de leurs dérivés sont chauffés fortement en mélange intime avec Cl_2Cu ou Br_2Cu pendant plus de deux heures dans un appareil à distillation en Cu que l'on obtient les dérivés chlorés ou bromés correspondants. La transformation de 50 hydrocarbures ou de leurs dérivés a été réalisée.

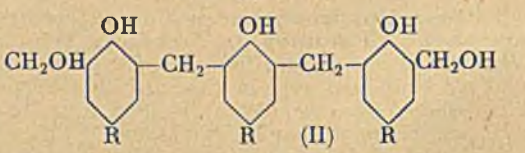
Sur la formation de phénols par osonisation de dérivés benzéniques; Späth E., Pailer M. et Gergely G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 795-804). — La réaction de O_3 sur le *méthoxy-6-diméthyl-3.4-cinnamate de méthyle*, F. 64-66° (*acide* libre, F. 168° obtenu par condensation de l'*aldéhyde méthoxy-6-diméthyl-3.4-benzoïque*, F. 66°, avec l'acide malonique) fournit 15,9 0/0 d'*oxy-1-méthoxy-6-diméthyl-3.4-benzène*, F. 69-70°, et 15 0/0 d'*acide méthoxy-6-diméthyl-3.4-benzoïque*, F. 142°,5-143°,5; l'aldéhyde méthoxy-6-diméthyl-3.4-benzoïque donne seulement 3,9 0/0 du même phénol. L'oxydation par O_3 du *méthoxy-4-diméthyl-2.5-cinnamate de méthyle*, F. 81° *acide* libre, F. 200-202°) et de l'aldéhyde méthoxy-4-diméthyl-2.5-benzoïque donne respectivement 22 et 4,4 0/0 d'*oxy-1-méthoxy-4-diméthyl-2.5-benzène*, F. 90°, 5,2 et 14,5 0/0 d'*acide méthoxy-4-diméthyl-2.5-benzoïque*, F. 168°. Le *diméthoxy-2.4-méthoxy-6-cinnamate de méthyle*, F. 101° (*acide* libre, F. 190°) et l'*aldéhyde diméthoxy-2.4-méthyl-6-benzoïque*, F. 62°, ont donné respectivement 27,1 et 8 0/0 d'*oxy-1-diméthoxy-2.4-méthyl-6-benzène*, F. 107°, des traces et 11,6 0/0 d'*acide diméthoxy-2.4-méthyl-6-benzoïque*, F. 140° (déc.). Le *triméthoxy-2.3.4-cinnamate de méthyle*, F. 55° (*acide* libre, F. 172°, et l'aldéhyde triméthoxy-2.3.4-benzoïque, F. 37°, ont donné 13,7 et 20,1 0/0 d'*oxy-1-triméthoxy-2.3.4-benzène*, *benzoate*, F. 80°, 17,1 et 43 0/0 d'*acide triméthoxy-2.3.4-benzoïque*, F. 100-102°. Le *diméthoxy-2.4-cinnamate de méthyle*, et l'*aldéhyde diméthoxy-2.4-benzoïque* donnent 15 et 14 0/0 d'*oxy-1-diméthoxy-2.4-benzène*, *benzoate*, F. 90°, 2,2 et 39,1 0/0 d'*acide diméthoxy-2.4-benzoïque*. Le *triméthoxy-2.4.5-cinnamate de méthyle*, F. 109° (*acide* libre, F. 169°), et l'*aldéhyde triméthoxy-2.4.5-benzoïque*, donnent 48,2 et 4,1 0/0 d'*oxy-1-triméthoxy-2.4.5-benzène*, F. 59-61°, 2,4 et 3,1 0/0 d'*acidetriméthoxy-2.4.5-benzoïque*, F. 146°. L'isoapiol a donné 5,02 0/0 d'*oxy-1-diméthoxy-2.5-méthylènedioxy-3.4-benzène*, F. 84°, et 2,3 0/0 d'*acide diméthoxy-2.5-méthylènedioxy-3.4-benzoïque*, F. 175-176°,5. Le stilbène, le 4.α-diméthylcinnamate de méthyle, le diméthoxy-3.4-cinnamate de méthyle, et le *bromo-5-diméthoxy-3.4-cinnamate de méthyle*, F. 78° (*acide* libre, F. 142°) ne donnent que des traces ou pas de composé phénolique.

Contribution à l'étude des phénols du goudron de houille; Kruber O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1175-1177). — La fraction phénolique, Eb. : 250°, du goudron de houille, est formée principalement d'*oxy-5-hydrindène*, F. 54-55°, Eb_{760} : 251°, *phényluréthane*, F. 155°, *dérivé benzoylé*, F. 110°, *acide phénoxyacétique*, F. 157°. Elle contient aussi du *triméthyl-3.4.5-phénol*, F. 106°, Eb_{758} : 248°, qui forme des cristaux mixtes avec l'oxy-5-hydrindène, *phényluréthane*, F. 148°, *acide phénoxyacétique*, F. 149°.

Contribution à l'étude du durcissement des résines phénol-aldéhyde formique; Zinke A., Hanns F., Prennschütz-Schütznau H. et Troger H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 205-214). — Les recherches de divers auteurs, et les résultats obtenus, montreut que dans le durcissement des phénoplastes, les dialcools phénoliques $C_6H_3(OH)^{(1)}(CH_2OH)_2^{(2.6 \text{ et } 2.4)}$, perdent d'abord 1 molécule d'eau (entre les CH_2OH) avec formation d'éthers oxydes complexes, puis une petite quantité d'aldéhyde formique; les chaînes oxydiques se déc. en partie par cracking, et se condensent en partie avec CH_2O séparée, car la séparation de H_2O est supérieure à la proportion équimoléculaire; une partie de CH_2O reste libre. Les auteurs ont étudié plus particulièrement l'action de la chaleur, 150 a 200°, sur les *dialcools* des types (I), avec R = CH_3, F. 144°,



(I)



(II)

R = Cl, F. 147-148°, et (II) avec R = CH_3, F. 194°, et Cl, F. 170° (déc.), et du *tétraalcool du diphénolméthane*, F. 145°, *tétrabromure* $C_{17}H_{16}O_2Br_4$, F. 169° (tableaux numériques p. 213-214).

Contribution à l'étude du durcissement des résines phénol-formaldéhyde; Zinke A. et Ziegler E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 541-545). — Les conclusions de Auwers (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1899, **32**, 3316) sur le comportement des phénol-monoalcools sont confirmées par les résultats suivants. Le dioxy-1.2'-triméthyl-2.4.6-benzène :

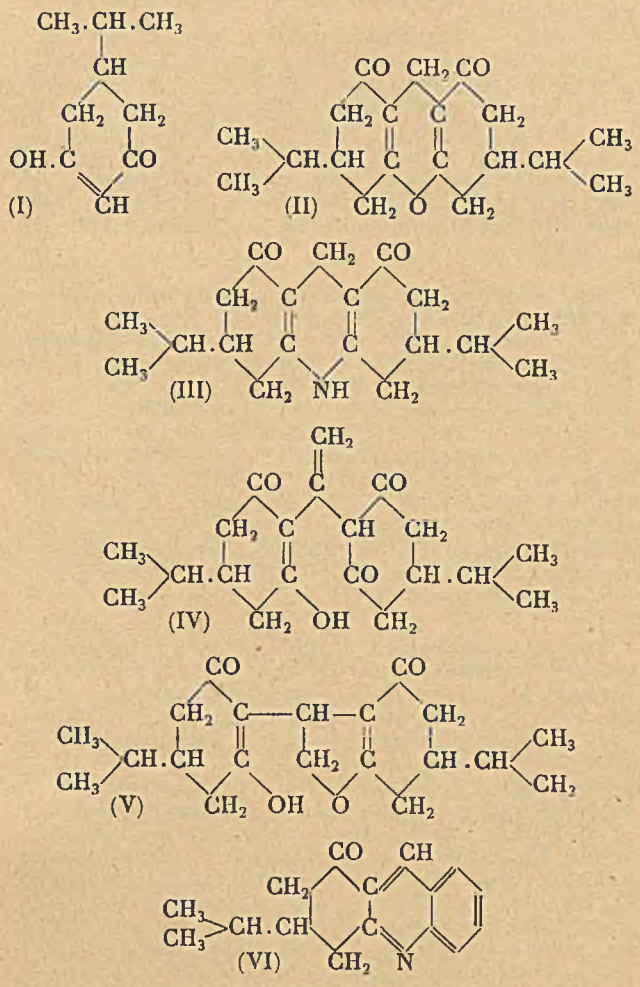
$$C_6H_2(CH_3)_2(OH)(CH_2OH),$$

chauffé à 130-140°, est transformé en *oxyde de benzyle* correspondant $[C_6H_2(CH_3)_2)OH).CH_2]_2O$, cristallisé, F. 100-101°, lequel, traité par ClH, donne le *chlorure* de l'alcool $C_9H_{11}OCl$, F. 59°; chauffé avec HONa à 3 0/0 cet éther benzylique est transformé en *dioxy-2.2'-tétraméthyl-3.5.3'.5'-diphénylméthane*, F. 148°, qui s'obtient également par condensation du *m*-xylénol asym. avec CH_2O. L'alcool eugénotinique a été transformé de même en *dioxy-2.2'-diméthoxy-3.3'-diallyl-5.5'-diphénylméthane*, F. 84°.

Note sur l'ioduration de quelques phénols halogénés; Varma P. S. et Yashoda K. M. (*J. Indian*

Chem. Soc., 1939, **16**, 477-478). — Les phénols et quelques-uns de leurs dérivés peuvent être aisément iodurés par I_2 en solution dans IK en présence de NH_3 concentré ou par I naissant. Le *p*-choro-phénol, le bromo-2-*p*-crésol et le bromo-4-*o*-crésol ont été ainsi iodurés, et donnent respectivement le *chloro-4-iodo-2-phénol* et le *chloro-4-diiodo-2.6-phénol*, le *bromo-2-iodo-6-p-crésol* et le *bromo-4-iodo-6-o-crésol*.

Contribution à la connaissance des dihydrorésorcines ; Sonn A. et Schreiber H. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 65-76). — En vue d'essais pharmacologiques, on prépare quelques dérivés de l'*isopropyldihydrorésorcine* (I). L'action de la formaldéhyde sur (I) donne la *méthylène-bis-isopropyldihydrorésorcine*, F. 183-184°, qui par chauffage dans l'anhydride acétique se cyclise en *diisopropyl-3.6-dioxo-1.8-octahydroxanthène* (II), F. 138-140°. L'action de NH_3 en solution méthanol sur (II) conduit au *dioxo-2.2'-diisopropyl-4.4'-oxy-6-amino-6'-dicyclohexyl'méthane*, F. 173-175°, qui se cyclise par



ébullition dans l'anhydride acétique en *diisopropyl-3.6-dioxo-1.8-décahydroacridine* (III), F. 287-290°, fluorescence vert bleu. La condensation de (II) avec la diéthyléthylènediamine dissymétrique donne la *diisopropyl-3.6-dioxo-1.8-(β-diéthylaminoéthyl)-10-décahydroacridine*, F. 176° (peu net). A partir de (I) et des aldéhydes suivantes, on a préparé les *alcoylidène-bis-isopropyldihydrorésorcines* de points de fusion suivants : *p*-nitrobenzaldéhyde (182-183°), *m*-nitrobenzaldéhyde (153-154°), aldéhyde cinnamique (163-164°), *p*-oxybenzaldéhyde (123-125°), β-cyanopropanal (153-155°). Ces produits ont été cyclisés en *octahydroxanthènes* correspondants. La condensation de (I) avec le chlorhydrate de diéthylaminoacétaldéhyde conduit au composé (IV) non azoté, F. 110°, avec libération de diéthylamine. Avec (I) et l'aldéhyde glycolique ou la chloracétaldéhyde on aboutit à la même *hydrocoumarane* (V), F. 208-210°. La condensation de (I) avec l'*o*-aminobenzaldéhyde donne le *dérivé acridinique* (VI), *picrate* F. 193-194°.

Constitution et synthèse des matières tannantes naturelles ; Reichel L. (*Z. angew. Chem.*, 1939, **52**, 512). — Etude des matières tannantes ellagiques en particulier du produit extrait du Divi-divi de formule brute : $C_{42}H_{26}O_{26}$ qui par hydrolyse donne 1 molécule d'acide ellagique et 4 molécules d'acide gallique. L'auteur a également étudié les matières tannantes du groupe du catéchol et a pu préparer des catéchols cristallisés.

Sur la formation de phénols par l'action de l'eau oxygénée sur des aldéhydes aromatiques non phénoliques ; Späth E., Pailer M. et Gergely G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 935-938). — La réaction d'une solution à 4-6 0/0 de H_2O_2 dans l'éther (préparée en agitant le perhydrol avec l'éther, puis en desséchant la solution sur SO_4Na_2 et sur Cl_2Ca) sur l'aldéhyde diméthoxy-2.4-benzoïque donne l'*oxy-1-diméthoxy-2.4-benzène* avec un rendement de 26,1 0/0, *dérivé benzoylé*, F. 90° ; il ne se forme pas d'acide diméthoxybenzoïque. On a préparé de même, à partir des aldéhydes correspondantes, l'*oxy-1-diméthoxy-3-4-éthyl-6-benzène* (R^t 13,7 0/0), *dérivé benzoylé*, F. 88-90° ; l'*oxy-1-triméthoxy-2.4.5-benzène*, F. 59-61° (R^t 17,6 0/0) ; l'*oxy-1-diméthoxy-3.4-benzène*, F. 79-80° (R^t 4 0/0), il se forme aussi, dans ce cas, 91,7 0/0 d'acide diméthoxy-3.4-benzoïque ; le gaïacol (R^t 6,60/0), *dérivé p-nitrobenzoylé*, F. 101-103° ; l'oxy-1-méthoxy-4-benzène, F. 53° (R^t 7,1 0/0) ; et le phénol (R^t 0,7 0/0).

Synthèse et structure de l'éther monoalcoylé de la pseudocumohydroquinone ; John W. et Rathmann F. H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 995-1001). — La monoalcoylation de la pseudocumohydroquinone fournit les triméthyl-1.2.4-oxy-3 alcoxy-6-benzènes, ainsi que le montre la synthèse ci-dessous de l'éther méthylique. Les sulfates de méthyle et d'éthyle ne sont pas de bons agents de monoalcoylation car ils donnent toujours une forte proportion de dérivé dialcoylé. On obtient les dérivés monoalcoylés avec d'excellents rendements, sauf pour les alcools supérieurs, en laissant plusieurs jours en contact, à la température ordinaire, la pseudocumohydroquinone avec l'alcool correspondant additionné d'un peu de SO_4H_2 concentré ; on a ainsi préparé les *éthers*, *méthylique*, F. 101° (R^t quantitatif) *éthylique*, F. 87-88°, *propylique*, F. 78°, *butylique*, F. 68° (R^{ts} 70 à 80 0/0), et *isoamylique*, F. 51°. Le triméthoxy-1.2.4-méthoxy-6-benzène est nitré en un *dérivé nitré-3*, F. 107-108°, réduit en *amine-3*, F. 75°, *chorhydrate*, déc. > 230°, transformé, par l'intermédiaire de son dérivé diazoïque, en oxy-3 puis dans l'éther monométhylique F. 101° ; on a aussi préparé le *triméthyl-1.2.4-formylamino-3-oxy-6-benzène*, F. 216-219°, *éther méthylique*, F. 178-179° ; et le *triméthyl-2.3.5-dinitro-4.6-phénol* (avec l'isopseudocuménol), F. 134°,5.

Action du phényl-lithium sur les anisols halogénés ; Wittig G. et Fuhrmann G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1197-1218). — La réaction de C_6H_5Li sur les *o*-halogénoanisols fournit de l'*o*-méthoxybiphényle ; F réagit plus vite que Cl, et Br et I plus lentement que Cl ; avec action ultérieure de la benzophénone sur le dérivé Li formé d'abord on obtient du méthoxy-2-tritanol,

F. 129-129°,5, du *méthoxy-1-diphényl-9.9-fluorène*, F. 180-181°, et du méthoxy-2-chloro-3-tritanol, F. 152-157°. Avec les *m*-halogéno-anisols on a préparé du *m-méthoxy-diphényle*, Eb_2 : 134-138°, du methoxy-1-diphényl-9.9-fluorène, du méthoxy-1-bromo-2 ou 4-diphényl-9.9-fluorène, et du méthoxy-2-fluoro-6-tritanol, F. 156-158°. Avec les *p*-halogénoanisols on a préparé du *p*-méthoxybiphényle, F. 88-89°, du *méthoxy-2-iodo-5-tritanol*, F. 136-137°, du *méthoxy-2-bromo-5-tritanol*, F. 127-128°, du *méthoxy-2-chloro-5-tritanol*, F. 118-119°, du *méthoxy-2-fluoro-5-tritanol*, F. 138°,5-139°,5, et du *méthoxy-2-phényl-4-tritanol*. Les proportions des produits obtenus varient avec la nature du dérivé halogéné. La réaction de C_6H_5Li sur le *m*-méthoxybiphényle, avec action ultérieure de la benzophénone, donne du *méthoxy-2-phényl-4-tritanol*, F. 138°.5-139°,5; le vératrol conduit de même au *diméthoxy-2.3-tritanol*, F. 110-111°,5; l'éther triméthylique du pyrogallol, au *triméthoxy-2.3.4-tritanol*, F. 140-140°,8, et l'éther triméthylique de la phloroglucine au *triméthoxy-2.4.6-tritanol*, F. 114-115°.

Condensations avec les aldéhydes isophtalique et téréphtalique; Ruggli P. et Schetty O. (*Helv. Chim. Acta*, 1940. **23**, 718-725). — On obtient par condensation des aldéhydes phtaliques appropriés avec l'acide hippurique l'*iso-phtalal-bis-(phény-2-oxazolone-5)*, aiguilles jaunes, F. 247°; le *dinitro-4.6-isophtalal-bis-(phényl-2-oxazolone-5)*, cristaux bruns, F. 266°, la *téréphtalal-bis-(phényl-2-oxazolone-5)*, cristaux jaune orange, F. 271°. En présence de benzylamine on condense l'aldéhyde isophtalique avec le nitrométhane, on obtient le *m-ω.ω'-di-(nitrovinyl)-benzène*, cristaux incolores, F. 203° (produit d'addition avec l'aniline F. 127°) qui par action de Br donne le tétrabromure de *m-ω.ω'.di(nitrovinyl)-benzène*, cristaux incolores, F. 147°; ce corps chauffé avec CH_2CO_2K abandonne un précipité de *m-ω,ω'-di-(nitrobromovinyl)-benzène*, aiguilles jaune clair, F.153°. Celui-ci traité par KOH alcoolique puis CH_3CO_2H et HCl se transforme en *m-di-(ω-nitroacétyl)-benzène*, aiguilles incolores, F. 160°. L'aldéhyde isophtalique est encore condensé avec la phénylméthylpyrazolone en présence de pipéridine, il se fait l'*isophtalal-bis-(phényl-1-méthyl-3-pyrazolone-5)*, cristaux rouges, F. 220°. Avec la quinaldine l'aldéhyde nitrotéréphtalique donne le *nitro-p-phénylène-di-(chinolyl-éthanol)*, aiguilles jaunes, F.172°. (Allemand.)

C-alcoyl-résorcinols. IV. Méthylation nucléaire des acyl-4-résorcinols; Shah H. A. et Shah R. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 32-36). — Etude de la méthylation dans le noyau de différents acyl-4-résorcinols : respropiophénone, resbutyrophénone, dihydroxy-2.4-phénylbenzylcétone et dihydroxy-2.4-benzophénone. La respropiophénone produit par méthylation dans le noyau l'*hydroxy-2-méthyl-3-méthoxy-4-propiophénone*, qui par déméthylation engendre la *dihydroxy-2.4-méthyl-3-propiophénone* identique à la cétone préparée par application de la réaction de Hoesch au méthyl-2-résorcinol et au propionitrile. L'acétylation de Kostanecki de la cétone méthylée dans le noyau produit la *méthoxy-7-triméthyl-2.3.8-chromone*. De même, la méthylation dans le noyau des autres acyl-4-résorcinols a été étudiée.

Contribution à l'étude de la séparation des alcoyles par la réaction de Friedel et Crafts; Braun J. v. et Schattner O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 22-26). — Dans la condensation des chlorures d'acides dialcoylacétiques $(R)_2CH.COCl$ avec C_6H_6, par Cl_3Al, il se forme à côté de la cétone attendue :

$$(R)_2CH.CO.C_6H_5,$$

l'alcoylphénylcétone correspondante $(R)_2CH.CO.C_6H_4.R$, ce qui implique une scission de R en RCl par l'action de Cl_3Al. L'*acide didécylacétique*, F. 54° (obtenu avec l'acide didécylmalonique, *ester éthylique*. $Eb_{0.2}$: 196-198°), *ester méthylique*, Eb_{13} : 218-222°, *chlorure d'acide*, Eb_{12} : 240-242°, a donné les *cétones* $(C_{10}H_{21})_2CH.CO\ C_6H_5$, $Eb_{0.3}$: 218-220°, hydrogénée en $(C_{10}H_{21})_2CH.CH_2C_6H_5$, $Eb_{0.7}$: 218-222°, et $(C_{10}H_{21})_2.CH.CO.C_6H_4.C_{10}H_{21}$, $Eb_{0.3}$: 290-300°, oxydée en acide téréphtalique. L'*acide diheptylacétique*, F. 28°, Eb_{13} : 200°, *chlorure d'acide*, Eb_{14} : 178-180°, a donné les *cétones* $(C_7H_{15})_2CH.CO.C_6H_5$, Eb_{12} : 224-228°, hydrogénée en $(C_7H_{15})_2CH.CH_2.C_6H_5$, Eb_{14} : 203-205°, et $(C_7H_{15})_2CH.CO.C_6H_4.C_7H_{15}$, $Eb_{0.5}$: 270-274°. L'*acide diisoamylacétique*, *chlorure d'acide*, Eb_{12} : 106°, a donné les *cétones* $(C_5H_{11})_2CH.CO.C_6H_5$, Eb_{12} : 172-176°, hydrogénée en $(C_5H_{11})_2CH.CH_2.C_6H_5$ Eb_{11} : 145-150°, et $(C_5H_{11})_2CH.CO.C_6H_4.C_5H_{11}$, $Eb_{0.3}$: 216-218°. On a également préparé la *méthylisoamylacétophénone* :

$$CH_3.CH(C_5H_{11}).CO.C_6H_5,$$

Eb_{10} : 152-154°, et la *diisoamyléthyl-phénylcétone* :

$$(C_5H_{11})_2CH.CH_2.CO.C_6H_5,$$

Eb_{13} : 190-195°.

Sur l'isomorphie des composés organiques; Lettré H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1150-1152). — L'acide anisique forme des mélanges eutectiques avec les acides benzoïque, *p*-oxy-, *p*-méthyl-, *p*-chloro-, *p*-bromo-, et *p*-iodobenzoïques; et des composés équimoléculaires avec les acides *o*-, *m*- et *p*-nitrobenzoïques. Les acides phénylglycoliques *racem.*, *d* et *l* forment des mélanges eutectiques avec l'acide *p*-méthoxyphénylglycolique.

Sur la caractérisation des acides aromatiques à l'état d'uréides; Zetzche F. et Voigt G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 183-188). — On a préparé les *uréides* des *acides* : *o*-, *m*- et *p-aminobenzoïques*, F. 152-153°, 240°, et inf. 360°; *o*-, *m*- et *p-salicylidène-aminobenzoïques*, F. 163°, 132°,5, et 207°; *o*-, *m*- et *p-benzoylbenzoïques*, F. 169-170° (déc.). 115°, et 154°; *o*-, *m*- et *p-nitrobenzoïques*, F. 161°, 138°,5, et 210°; *o*-, *m*- et *p-nitrocinnamiques*, F. 162°, 170°, et 175°: *méthoxy-2-,méthyl-3-*, *4-* et *5-benzoïques*, F. 151°, 122°, et 153°; *p-diméthylaminobenzoïque*, F. 205-212°; *N-phénylanthranilique*, F. 145°; *phényl-2-benzoïque*, F. 140°; *amino-2-nitro-4-benzoïque*, F. 176°; et *diméthyl-2.6-pyridine-carbonique-3*, F. 151°.

Sur la préparation d'acides β-phénylpropioniques substitués à partir des aryléthylcétones; Kindler K. et Tsauping L. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 321-327). — La condensation des aryléthylcétones avec la diméthylamine à 140-150° et S fournit des *N-diméthylarylthiopropionamides*, $Ar.CH_2.CH_2.CS.N(CH_3)_2$, hydrolysées en *acides β-arylpropioniques*, qui ont été préparés avec Ar=*p-tolyle*, F. 116° (*diméthy-thioamide*, F. 48-49°, Eb_{13} : 225°); Ar=*p-éthylphényle*, F. 73° (thioamide, Eb_{13} : 295-310°); Ar=$C_6H_4F^{(4)}$, F. 91° (*thioamide*, F. 57-58°, Eb_{26} : 220°; Ar=$C_6H_4Cl^{(4)}$, F. 125° (*thioamide*, F. 64°) Ar=$C_6H_4Br^{(4)}$, F. 136° (*thioamide*, F. 71-72°, Eb_{17} : 243°); Ar=$C_6H_4I^{(4)}$, F. 140° (*thioamide*, F. 112-113°): Ar=*p-méthoxyphényle*, F. 102°, (*thioamide*, Eb_{17} : 240-250°; Ar=*diméthoxy-3.4-phényle*, F. 98° (*thioamide*, F. 94°); Ar=*méthyl-3-méthoxy-4-phényle*, F. 99-100° (*thioamide*, F. 83°); Ar=*p-méthylthiophényle*, F. 101° (*thioamide*, F. 67°; Ar=*méthoxy-4-naphtyl-1*, F. 170-171° (*thioamide*, Eb_{18} : 230-245°.

Action des savons invertis sur les matières albuminoïdes; Kuhn R. et Bielig H. J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1080-1091). — Les chlorures d'alcoyl-diméthyl-benzylammonium dans lesquels l'alcoyle possède 8, 10, 12, 14, 16, ou 18 atomes de C (tel le produit commercial connu sous le nom de *Zéphirol*), et

dans lesquels l'alcoyle se comporte comme cation et non comme anion, sont doués de propriétés toutes particulières. Ces produits, dits *savons invertis*, font mousser fortement les solutions aqueuses des sels alcalins d'acides gras élevés, et sont doués de propriétés désinfectantes; ils déterminent, la scission de nombreux simplexes naturels tels que la chloroplastine, les chromoprotéides, la libération de la carotine β dans la carotte fraîche, de la lycopine dans la tomate fraîche, etc...

Sur les savons invertis, iodures de butyl-, octyl-, lauryl- et cétyl-diméthylsulfonium; KUHN R. et DANN O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1092-1094). — L'activité bactéricide, vis-à-vis des staphylocoques, croît dans l'ordre suivant : Iodures de, triméthylsulfonium, diméthylbutylsulfonium, diméthyloctylsulfonium, diméthyllaurylsulfonium, diméthylcétylsulfonium, chlorure de diméthylbenzyllaurylsulfonium, et bromure de diméthylbenzyllaurylammonium, ce dernier étant de beaucoup le plus efficace.

Sur les savons invertis, chlorures de dialcoylméthylbenzylammonium; KUHN R., JERCHEL D. et WESTPHAL O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1095-1100). — On a préparé les sels quaternaires :
$(R)_2(CH_3)(CH_2.C_6H_5)NCl$, avec $R=C_4H_9$, F. 181°; $R=C_6H_{13}$, F. 58°; $R=C_8H_{17}$, F. 35°; $R=C_{12}H_{25}$, F. 96°; $R=C_{16}H_{33}$, F. 99°; et $(C_{12}H_{25})_2(CH_3)(C_2H_5)NI$, F. 149°; $(C_{16}H_{33})_2(CH_3)_2NSO_4CH_3$, F. 129-130°; puis étudié leur activité bactéricide, laquelle est maximum pour $R=C_8$ et C_{12}.

Sur les savons invertis, sels d'ammonium quaternaires des éthers aminophénoliques; KUHN R. et JERCHEL D. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1100-1105). — L'*éther dodécylique de l'o-nitrophénol*, $Eb_{3,5}$: 201-203°, est réduit en *...o-amino...*, F. 39°, lequel est méthylé en *éther dodécylique de l'o-diméthylaminophénol*, Eb_3 : 220°, qui avec le sulfate de méthyle forme le *méthosulfate de l'éther dodécylique de l'o-triméthylammoniumphénol*, F. 102-104°. L'*éther dodécylique du p-nitrophénol*, F. 55°, a été transformé de même en *...p-amino...*, F. 103-106°, *méthosulfate* quaternaire, F. 118-120°; et l'*éther dodécylique du m-diméthylaminophénol*, F. 28-29°, Eb_3 : 202-210°, en *méthosulfate*, F. 82-83°. L'activité bactéricide de ces méthosulfates est comparable à celle du bromure de diméthylbenzyldodécylammonium; il n'y a pas de grande différence entre les activités des isomères *o*, *m* et *p*.

Sur les savons invertis, sels quaternaires des éthers d'oxyquinoléines; KUHN R. et WESTPHAL O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1105-1108). — Les *éthers dodécyliques des oxy-3-, 6-, et 8-quinoléines*, F. 42°, Eb_2 : 235°, *chorhydrate*, F. 150-151°, et 25°, Eb_2 : 225°, *chlorhydrate*, F. 83°, ont été transformés en *méthosulfates des éthers dodécyliques des N-méthyloxy-3, 6-, et 8-quinoliniums*, F. 115-116°, 70° et 24-26°. L'activité bactéricide de ces méthosulfates a été déterminée; le dérivé oxy-3 est le plus actif vis-à-vis du B. diphtérique; le dérivé oxy-6 est plus actif vis-à-vis des staphylocoques et du B. coli : le dérivé oxy-8 est plus efficace vis-à-vis du B. diphtérique.

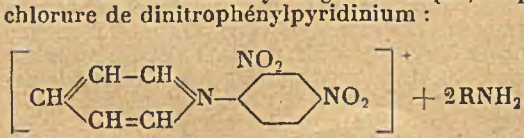
Sur les savons invertis, sels de triazolium; KUHN R. et WESTPHAL O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1109-1113). — Le *N-dodécyltriazol-1.2.4*, F. 39°, a été transformé en *bromethylate*, F. 150-152°; le *N-laurylbenzotriazol*, F. 44-46°, en *bromethylate*, F. 27°, *bromobutylate*, F. 33°, et *méthosulfate de lauryl-1-méthyl-3-benzotriazolium*, F. 25°; le *N-cétylbenzotriazol*, F. 62°, en *bromethylate*, F. 96-97°, et *méthosulfate*, F. 76-77°; le benzotriazol en *bromures de dioctyl-1.3-benzotriazolium*, F. 147-148°, et de *dilauryl-1.3-benzotriazolium*, F. 141-143°, et *chlorure de dibenzyl-1.3-benzotriazolium*, F. 207-209°. On a étudié les actions bactéricides de ces sels quaternaires (tableaux numériques p. 1110); le plus actif est le bromure de lauryl-1-éthyl-3-benzotriazolium.

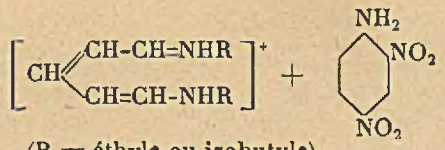
Sur les homologues de l'aniline dans le goudron de houille; KRUBER O. et RAPPEN L. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **73**, 1178-1184). — On a isolé du goudron de houille, et caractérisé, les 3 toluidines, les *m*-xylidines *sym.* et *asym.*, les *o*- et *p*-xylidines; les 3 toluidines se trouvent approximativement dans les mêmes proportions que les 3 crésols, 50 0/0 de *m*, 20 0/0 d'*o* et 30 0/0 de *p*.

Sur les chloralamines. Réaction du pentachlorure de phosphore sur les chloral-chlorosalicyl-amides et leurs esters méthyliques, et réactivité de l'atome de chlore; HIRWE N. W. et RANA K. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 677-680). — Par action de Cl_5P sur les esters méthyliques des chloral-chlorosalicylamides, on a obtenu les composés chlorés en α correspondants. L'atome de chlore en α est très réactif, et réagit avec OH_2, les alcools, les amines, les phénols, et les acides organiques, en engendrant les dérivés correspondants.

Activité optique des carbodiimides; ZETZSCHE F. et FREDRICH A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1114-1123). — On a préparé les composés suivants et déterminé leur pouvoir rotatoire : *Di-l-menthylthiourée*, F. 201°, $\alpha_D = -125°6$,; *di-l-menthylcarbodiimide*, Eb_{14} : 213-215°, $\alpha_D = -101°,4$; *N-l-menthyl-N'-diméthylaminophénylthiourée*, F. 149-150°, $\alpha_D = -80°,3$; *N-l-menthyl-N'-p-diméthylaminophénylcarbodiimide*, F. 50-52°, $\alpha_D = -70°,3$; *N-l-menthyl-N'-p-diméthylaminophénylurée*, F. 229-230°, $\alpha_D = -62°,9$. *Uréides de la N-l-menthyl-N'-diméthylaminophénylurée, stéarique*, F. 115-116°, $\alpha_D = -33°,2$; *benzoïque*, F. 115-116°, $\alpha_D = -55°$; *p-bromobenzoïque*, F. 216-218°, $\alpha_D = -48°,8$; *cinnamique*, F. 148-149°, $\alpha_D = -59°,7$; *pipérique*, F. 149-150°, solidifiée à 152°, puis F. 190-192°. *Dibornyl-carbodiimide*, F. 229-231°; *uréide benzoïque de la dibornylurée*, F. 150-152°; *N-bornyl-N'-p-diméthylaminophénylthiourée*, F. 181°, $\alpha_D = -11°,1$; *N-bornyl-N'-p-diméthylaminophénylcarbodiimde*, F. 31-34°, $\alpha_n = 11°,9$; *N-bornyl-N'-p-diméthylaminophénylurée*, F. 199-200°, *uréides*, *α-bromopropionique*, F. 139-140°, *benzoïque*, F. 137-138°, *cinnamique*, F. 139-140°. *N-cyclohexyl-N'-p-diméthylaminophénylthiourée*, F. 131-132°; *N-cyclohexyl-N'-p-diméthylaminophénylcarbodiimide*, $Eb_{0,6}$: 175-176°; *N-cyclohexyl-N'-p-diméthylaminophénylurée*, F. 187-188°, *uréides*, *α-crotonique*, F. 107-108°, *stéarique*, F. 80-81°, *α-bromopropionique*, F. 138-139°, *α-bromo-butyrique*, F. 120-121°, *benzoïque*, F. 141-142°, *cinnamique*, F. 160-161°. *Dibenzylcarbodiimide*, Eb_{18} : 208-210°, existe sous forme *dimère*, F. 102-103°: *uréide benzoïque de la dibenzylurée sym*, F. 98-99°, *N-benzyl-N'-p-diméthylaminophénylthiourée*, F. 127-128°.

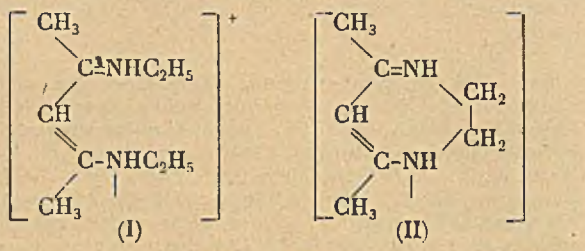
Diimides de dicétones et de dialdéhydes énolisables; SWARZENBACH G. et LUTZ K. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1139-1146). — A l'encontre des imides des aldéhydes ou cétones simples, ces diimides sont très stables, tout au moins sous forme de sels dont le cathion est un amino-imide. On a préparé les chlorures ou perchlorates de certains cathions de cette série : dérivés de la dialdéhyde glutaconique, à partir du chlorure de dinitrophénylpyridinium :



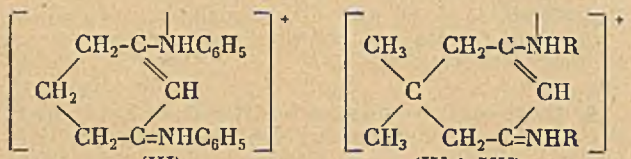


(R = éthyle ou isobutyle)

dérivés de l'acétylacétone, avec l'éthylamine (cathion I), ou l'éthylène-diamine (cathion II); dérivés de la dihydrorésorcine, avec l'aniline (cathion (III); dérivés du dimédon, avec l'aniline (cathion (IV), l'éthylamine (ca-



(I) (II)



(III) (IV à VII)

IV R = C_6H_5 VI R = $C_6H_4.N(CH_3)_2$
V R = C_2H_5 VII R = $C_6H_4.OH$

thion V), la diméthyl-*p*-phénylènediamine (cathion VI), le *p*-aminophénol (cathion VII). (Allemand.)

Sur un p.p'-biradical du diphényle du type triphénylméthyle; Theilacker W. et Ozegowski W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 898-908). — Le bis-4.4'-(diphénylchlorométhyl)-diphényle, traité par Hg (plus acticifique Ag) donne le *bis-4.4'-(diphénylméthylène)-diphényle* $(C_6H_5)_2C=C_6H_4.C_6H_4=C(C_6H_5)_2$, déc. vers 250°, formant un *peroxyde* $C_{38}H_{30}O_3$, F. 111-112°, qui existe à divers degrés de polymérisation selon les conditions de sa préparation; ce peroxyde, chauffé dans la cycloxexanone en atmosphère de CO_2, donne le *composé* $C_{29}H_{23}O_2$, F. 140-141°. Le spectre d'absorption de ce *p.p'*-biradical ressemble à celui du triphénylméthyle.

Sur la formation du biphényle à partir du fluorobenzène et du phényl-lithium; Wittig G. et Fuhrmann G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1193-1197). — Tandis que la réaction de C_6H_5Li sur une proportion équimoléculaire de C_6H_5I ou de C_6H_5Cl donne seulement 8 0/0 de biphényle, et 10 0/0 avec C_6H_5Br, elle fournit avec C_6H_5F, 70 0/0 de biphényle. La réaction d'un excès de C_6H_5Li sur C_6H_5F, avec réaction ultérieure de la benzophénone, donne du diphényl-9.9-fluorène, F. 218-220°.

Sur le dioxy-4.4'-tétraoxyméthyl-3.5.3'.5'-diphénylméthane; Seebach F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1338-1346). — Le *dioxy-4.4'-tétraoxyméthyl-3.5.3'.5'-diphénylméthane* $[C_6H_2(OH)(CH_2OH)_2]_2CH_2$, F. 145°, précédemment obtenu (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1635) dans la condensation du phénol avec CH_2O, forme des *sels* de Cu, $C_{17}H_{18}O_6Cu$, Li et Na, $C_{17}H_{18}O_6Li_2$ et Na_2, Ca, et Fe, $C_{17}H_{18}O_6FeOH$; un *éther diméthylique*, F. 115°, oxydé par MnO_4K en *acide diméthoxy-4.4'-benzophénone-tétracarbonique-3.5.3'.5'*, F. 216°, *oxime*, cristallisée, déméthylé par IH en *acide dioxy-4.4'-benzophénone-tétracarbonique-3.5.3'.5'*, très peu soluble, *sel de Mg*, soluble eau; ces acides ont été décarboxylés en dioxy-4.4'-benzophénone, F. 206°, et dans son éther diméthylique, F. 141°. L'acide dioxytétracarbonique, chauffé avec HOK à 310°, donne de l'acide oxytrimésique, F. 306°, et de l'acide oxyisophtalique, F. 241°. L'acide diméthoxytétracarbonique a aussi été transformé en *ester tétraméthylique*, F. 158°; et le dioxytétraoxyméthyl-diphénylméthane en *dérivé tétracétylé*, F. 87°, *oxime*, F. 265°.

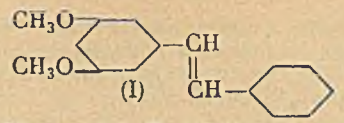
Le mécanisme de l'effet d'oxygène sur la réaction de l'acide bromhydrique avec les composés éthénoïdes; Urushibara Y. et Simamura O. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 323-336). — Les auteurs étudient l'action de BrH et de O_2 sur le catéchol, sur le bromure d'allyle et sur le stilbène. Les résultats obtenus montrent que lorsque BrH réagit sur une liaison éthénoïde en présence de O_2, il y a d'abord formation d'un radical bromé aux dépens de la molécule non saturée et de l'atome de Br formé à partir de BrH et de O_2. Si dans la formation du radical bromé la double liaison est placé à l'extrémité de la chaîne, l'atome de Br prend de préférence la position terminale. Si, par addition de l'atome Br, il se produit un atome de C asymétrique, il y a en même temps inversion. Dans la deuxième phase de la réaction le radical bromé suivant sa nature et les conditions de la réaction prend un atome de H à BrH pour former un produit d'addition complet ou perd l'atome de Br pour régénérer la double liaison. Dans ces deux cas, le cycle des transformations se transmet par un mécanisme de chaîne. Par conséquent, l'action de O_2 ressemble à celle d'un quantum de lumière dans une réaction photochimique agissant avec un rendement quantique élevé. (Anglais.)

Sur les combinaisons moléculaires des stéréoisomères éthyléniques; Weygand C. et Siebenmark T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 765-770). — Les *o.o'-*, *m.m'-* et *p.p'*-diméthoxystilbènes-*trans* forment des combinaisons avec 1,2 et 2 molécules de trinitrobenzène; les isomères *cis* (sauf le *m.m'* qui ne se combine pas) forment des combinaisons avec 2 et 2 molécules de trinitrobenzène. Les isomères *trans* du dibenzoyl-1.2-éthylène, du *p*-méthylbenzoyléthylène, des *p.p'*-diméthyl- et diéthyldibenzoyléthylènes forment des combinaisons avec 2 molécules d'acide picrique; les isomères *cis* ne se combinent pas. Les *p*-éthyldibenzoyléthylène et les *p.p'*- di-*n*-propyldibenzoyléthylène *cis* et *trans* ne se combinent pas avec l'acide picrique.

Sur le cis-stilbène cristallisé; Weygand C. et Rettberg I. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 771-773). — Le *cis*-stilbène est purifié et séparé de l'isomère *trans* en profitant de ce que ce dernier se combine au trinitrobenzène; le trinitrobenzène resté dissous dans le *cis*-stilbène est éliminé par précipitation au moyen du chrysène dans la ligroïne. Le *cis*-stilbène pur. cristallisé, F. + 1°.

La constitution du ptérostilbène du bois de santal; Späth E. et Schläger J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 881-884). — Le *ptérostilbène* $C_{14}H_{10}O(OCH_3)_2$, F. 85-86°, est le diméthoxy-3.5-oxy-4'-stilbène; il forme un *éther méthylique* $C_{14}H_3(OCH_3)_3$, F. 56-57°, dont l'oxydation par MnO_4K fournit de l'acide *p*-méthoxybenzoïque et de l'acide diméthoxy-3.5-benzoïque.

La teneur en produits phénoliques du bois de pommes de pin, synthèse de l'éther diméthylique de la pinosylvine; Aulin-Erdtman G. et Erdtman H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 50-56). — L'*éther diméthylique de la pinosylvine* (I), est bromé



(I)

en un *dérivé dibromé-2.6*, F. 135-136°, dont l'oxydation par MnO_4K donne l'acide benzoïque et de l'*acide dibromo-2.6-diméthoxy-3.5-benzoïque*, F. 255-256°, *ester méthylique*, F. 153-154° : puis en un *dérivé tétrabromé*, qui existe sous 2 formes, F. 195-197° (déc.), et 172-173°. La synthèse de (I) a été effectuée de la façon suivante : L'aldéhyde diméthoxy-3.5-benzoïque est condensée avec l'acide phénylacétique en *acide diméthoxy-3'.5'-stilbène-α-carbonique*, F. 202-204°, décarboxylé dans la quinoléine + chromite de Cu, à 230°, en *diméthoxy-3.5-stilbène cis* (isomère de (I), huile, $Eb_{0.2}$: 150°, *dérivé dibromé-2.6*, F. 173-174°, *dérivé tétrabromé*, F. 195-196° ; cet éther diméthylique de l'isopinosylvine, chauffé vers 350°, est isomérisé dans (I).

La synthèse du ptérostilbène ; Späth E. et Kromp K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 189-192).— L'aldéhyde diméthoxy-4.5-benzoïque est condensée avec l'acide oxy-4-phénylacétique en *acide diméthoxy-3.5-oxy-4'-stilbène-β-carbonique*, F. 228-229°, dont le produit de décarboxylation, F. 87-88°, est identique au ptérostilbène. L'aldéhyde diméthoxy-3.5-benzoïque et l'acide méthoxy-4-phénylacétique donnent l'*azide... méthoxy-4'...*, F. 192°, décarboxylé en *triméthoxy-3.5.4'-stilbène*, F. 56-57°, identique avec l'éther méthylique du ptérostilbène.

Les formes stéréomères des produits d'addition d'un alcool aux nitro-7-stilbènes substitués ; Reichert B. et Kuhn W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 328-337). — Le méthoxy-4'-nitro-7-stilbène $CH_3O.C_6H_4.CH=C(NH_2).C_6H_5$, fixe CH_4O (avec CH_4O bouillant + HOK), pour donner le *composé* $CH_3O.C_6H_4.CH(OCH_3).CH(NO_2).C_6H_5$, qui existe sous 2 formes α, ou *cis*, F. 139°, et β ou *trans* F. 77°. Avec le méthylènedioxy-4'.5'-nitro-7-stilbène, on obtient de même deux isomères d'addition avec CH_4O. F. 149-150° et 128-129° ; si la réaction est effectuée à température plus élevée on obtient en outre une petite quantité d'une substance qui paraît être l'*α-phényl-β-(méthylène-dioxy-4.5-phényl)-γ-phénylisoxazole* $C_{22}H_{15}O_3N$. Le triméthoxy-3'.4'.5'-nitro-7-stilbène a donné avec CH_4O, les 2 isomères d'addition, F. 142-143° et 138-139°, et un *isoxazole* F. 162-163°. Le diméthoxy-4'.5'-nitro-7-stilbène a donné le *composé* $C_{17}H_{19}O_5N$, F. 120-121° et un *isoxazol*, F. 170-171°. La réduction catalytique sur Pd du furfuryl-1-phényl-2-nitro-2-éthylène fournit l'*oxime* de l'*homofurfurylphénylcétone*, F. 90° réduite par l'amalgame de Na en *furfuryl-1-phényl-2-amino-2-éthane*, Eb_{30} : 158-160°, *chlorhydrate*, F. 206-208° (déc.). L'aldéhyde méthoxy-4-chlorométhyl-5-benzoïque a été condensée avec le phényl-nitrométhane en *méthoxy-4'-chlorométhyl-5'-nitro-7-stilbène*, F. 108-109°. Le méthylènedioxy-4'.5-nitro-7-stilbène *trans*, F. 129-129°,5, exposé, en solution dans CH_4O, à la lumière ultraviolette, est isomérisé dans la forme *cis*, F. 123-123°,5.

Sur l'oestrogène synthétique de la série du diphényléthane ; Bretschneider H., de Jonge-Bretscheider A. et Ajtai N. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 571-588). — La *p*-oxypropiophénone est condensée avec l'hydrazine en *azine*, F. 170-171°, hydrogénée sur Pd en *hydrazine* correspondante, basique, autoxydable, *dérivé diméthylé*. F. 76-78° ; la déc., à 130-150°, du produit d'oxydation par l'air de l'hydrazine :

$$HO.C_6H_4.CH(C_2H_5).N=N.CH(C_2H_5)(C_6H_4OH)$$

fournit le *dioxy-4.4'-γ.δ-diphénylhexane* :

$$HO.C_6H_4.CH(C_2H_5).CH(C_2H_5)(C_6H_4OH),$$

sous les 2 formes, *méso* F. 185-187°, doué d'une forte activité oestrogène *dérivé diacétylé*, F. 140-141°, et *racémique*, F. 126-128° ; le dérivé diacétylé s'obtient aussi à partir de la *p-diacétoxypropiophénone-azine*, F. 135°,5-136°,5 par l'intermédiaire de l'hydrazine correspondante et du produit d'oxydation F. 115-116° de cette dernière. On a préparé de manière analogue les *diméthoxy-4.4'-γ.δ-diphénylhexanes méso*, F. 144°, et *racémique*, F. 55° ; par contact avec Pd, dans CO_2, à 300°, le racémique est transformé en méso dans la proportion de 42 0/0. L'*éther monométhylique du dioxy-4.4'-γ.δ-diphénylhexane méso*, F. 119-121°, *propionate*, F. 85-87°, a été obtenu, par méthylation partielle du dioxy, par hydrolyse partielle de l'éther diméthylique F. 144°, et par déc. d'un mélange équimoléculaire des produits d'oxydation obtenus avec les hydrazines de méthoxy-4- et d'oxy-4-propiophénone. L'*azine de l'oxy-4-méthyl-acétophénone*, F. 251-253°, *dérivé diacétylé*, F. 129-130°, a été transformée de même en *dioxy-4.4'-diméthyl-2.2'-β.γ-diphénylbutane*, impur, d'activité oestrogène plus faible que celle du dérivé ci-dessus de l'hexane, *diacétate*, F. 164°, *dipropionate*, F. 123-124°, *éther diméthylique*, F. 137-139°, ce dernier a aussi été obtenu à partir de l'*azine de la méthoxy-4-méthyl-2-acétophénone*, F. 110-111°.

Oestrogènes synthétiques de la série du diphényléthane ; Földi Z. et von Fodor G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 589-595). — L'*azine de la p-méthoxypropiophénone*, F. 134°, est hydrogénée en $C_{20}H_{26}O_2N_2$, F. 75-77°, dont le produit d'oxydation par l'air est déc. par la chaleur en *diméthoxy-4.4'-γ.δ-diphénylhexanes* F. 54°,5,55°. et 142-144°, déméthylés respectivement dans les dioxy-4.4'-γ.δ-diphénylhexanes racémique, F. 126-128°, et méso, F. 185-187°.

Action du chlorure d'oxalyle sur les éthers phénoliques; Mitter P. C. et Mukherjee H. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 393-395). — Etude de l'action du chlorure d'oxalyle $(COCl)_2$ sur l'anisol, les *o*-, *m*- et *p*-crésol-méthyl-esters et le vératrol. L'anisol produit une dicétone, l'*anisile*, avec un rendement de 90 0/0, ce qui permet de proposer cette réaction comme la meilleure méthode de préparation de ce dernier corps. Avec l'*o*-crésol-méthyl-ester, il se produit aussi une dicétone, en même temps qu'un acide non identifié. Les *m*- et *p*-crésol-esters ne donnent pas de dicétones, mais des acides méthyl-salicyliques. Le vératrol forme de l'acide protocatéchique.

Sur les cumulènes; Kuhn R. et Platzer G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1410-1417). — La réaction du dérivé di-Mg de l'acétylène sur la *p*-phénoxybenzophénone fournit le *di-p-phénoxyphényl-1.4-diphényl-1.4-butyne-2-diol-1.4*, F. 108°, réduit par P_2I_4 en un butatriène non cristallisable. Le dibiphénylène-1.4-butyndiol-1.4 est réduit par P_2I_4 en *dibiphénylène-1.4-butatriène-1.2.3*, F. 330°. La *p*-ditolylcétone et le dérivé du di-Mg de C_2H_2 donnent le *tétra-p-tolyl-1.1.4.4-butyne-2-diol-1.4*, F. 78°, réduit en *tétra-p-tolyl-1.1.4.4-butatriène-1.2.3*, F. 240°. La *p*-ditolylcétone et le dérivé di-Mg du diacétylène fournissent le *tétra-p-tolyl-1.1.6.6-hexdiyne-2.4-diol-1.6*, $(CH_3.C_6H_4)_2C(OH)-C\equiv C-C\equiv C-C(OH)(C_6H_4CH_3)_2$, F. 158°, réduit par le chlorure chromeux en *tétra-p-tolyl-1.1.6.6-hexapentaène-1.2 3.4.5* $(CH_3.C_6H_4)_2C=C=C=C=C=C(C_6H_4.CH_3)_2$, F. 326° ; on a obtenu de même, avec la *p*-dichlorobenzophénone, le *tétra-p-chlorophényl-1.1.6.6- hexadiène-2.4-diol-1.6*, F. 169°, et le *tétra-p-chlorophényl-1.1.6.6-hexapentaène-1.2.3.4.5*, F. 218° ; et avec la *p*-diméthoxybenzophénone, le *tétra-p-anisyl-1.1.6.6-hexadiènediol-1.6*, F. 130° ; les maximum d'absorption de ces pentaènes se déplacent vers les plus grandes longueurs d'onde dans l'ordre H → Cl → CH_3, le

solvant n'exerce sensiblement pas d'influence. La réaction des dérivés di-Mg de l'acétylène et du diacétylène sur le diphénylcétène donne les *composés* $C_{30}H_{22}O_2$, F. 187°, et $C_{32}H_{32}O_2$, F. 206-207°, de constitution indéterminée, qui ne sont ni le diol attendu ni la dicétone correspondante. La réaction du bromure de diphényl-vinyl-Mg sur le *nitrile β-phénylcinnamique*, F. 70-71° (*amide*, F. 130°), ne donne pas l'imine attendue mais le tétraphénylbutadiène, F. 202°.

COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

Activité optique dans la série du trans-hydrindone et de la trans-décaline ; Hückel W. et Sowa H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 57-63). — Les pouvoirs rotatoires suivants ont été déterminés : (—) *trans-Hydrindane*, $\alpha_D^{21} = 5°,98$ (sur 1 dm) ; (—) *trans-β-hydrindanone*, $\alpha_D^{19.5} = -9°,05$; (—) *trans-β-hydrindanol*, $\alpha_D^{17.5} = +12°$; *trans-β-décalylamine* F. + 15°, *formiate*, F. 124°, *dérivé formylé*, F. 84°, dédoublé par l'intermédiaire de l'α-bromo-*d*-camphresulfonate en ses antipodes optiques, dont l'un F. + 10°,6, $\alpha_D^{21} = +2°,14$, *dérivé acétylé*, F. 175-176°, *dérivé benzoylé*, F. 174°, a été transformé par NO_2H en *décalol* correspondant, F. 72°, *toluènesulfonate*, F. 63°, *phtalate* F. 173°, ce décalol a été déshydraté en (—) *trans-Δ²-octaline*, Eb_{13} : 72°, $\alpha_D^{20} = -26°,2$.

Le triméthyl-2.3.5-naphtalène dans le goudron de houille ; Kruber O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1174-1175). — On a retiré du goudron de houille 0,68 0/0 de *triméthyl-2.3.5 naphtalène*, F. 25°,3, Eb_{762} : 285°, *picrate*, F. 124°, oxydé par CrO_3 en *triméthyl-2.3.5-α-naphtoquinone*, F. 128°.

La réaction de Friedel et Crafts dans le cas des lactones, nouveau mode de déshydrogénation par le chlorure d'aluminium ; Beyer H. et Schultz H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 98-106). — La réaction de Cl_3Al sur l'*α-benzoyl-δ-chloro-γ-valérolactone*, F. 105-106° (*p-nitrophénylhydrazone*, F. 159°), dans C_6H_6, fournit : 1° du *benzoyl-1-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène*, $Eb_{0.5}$: 182°-183°, *semicarbazone*, F. 171°, dont la formation est expliquée par la formation intermédiaire de $C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH(CO.C_6H_5).CO_2H$, qui serait cyclisé, déshydrogéné et décarboxylé par Cl_3Al ; ce composé est hydrogéné sur PtO_2 en *tétralyl-1-phénylcarbinol*, F. 101°, il est réduit par Zn amalgamé + ClH en *ac. benzyl-1-tétraline*, $Eb_{0.6}$: 145-146° ; 2° la (γ.δ-*diphényl-n-butyl*)-*phénylcétone*, F. 108-109° ; *semicarbazone*, F. 180-181°, *p-nitrophénylhydrazone*, F. 137-138°, réduite en *triphényl-1.2.5-n-pentane*, F. 39-40°, $Eb_{0.18}$: 206-207° ; 3° de l'*acide oxy-1-naphtoïque-2, hydrazide*, F. 212-213°.

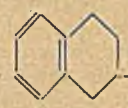
Sur une préparation simple de la méthyl-2-naphtoquinone-1.4 à partir du naphtalène ; Sah P. P. T., Brüll W. et Holzen H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 762). — Le naphtalène est successivement transformé en acide naphtalène-β-sulfonique, β-naphtonitrile, acide β-naphtalène-carbonique, dont le sel de Ba distillé avec formiate de Ba donne l'aldéhyde-β-naphtoïque avec un rendement de 50-60 0/0 ; cette dernière est réduite par Zn amalgamé + ClH en méthyl-2-naphtalène qui est oxydé en méthyl-2-naphtoquinone-1.4.

Note sur la synthèse de la méthyl-2-naphtoquinone-1.4 (vitamine K) à partir du benzène et de l'acide citrique ou de l'acide d-tartrique ; Sah P. P. T. et Brüll W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1430-1432). — La méthyl-2-naphtoquinone-1.4 a été préparée à partir de l'acide méthylsuccinique lui-même obtenu dans la distillation sèche de l'acide *d*-tartrique, ou par réduction de l'acide citraconique formé dans la distillation sèche de l'acide citrique. L'anhydride méthylsuccinique, F. 36°, Eb_{10} : 155-160°, est condensé avec C_6H_6, par Cl_3Al, en *acide α-méthyl-β-benzoylpropionique*, F. 136°, lequel est réduit par Zn amalgamé + ClH en *acide α-méthyl-γ-phényl-n-butyrique*, Eb_{20} : 178-182° ; le *chlorure d'acide* de ce dernier, Eb_{20} : 132-135°, est cyclisé par Cl_3Al en *méthyl-2-α-tétralone*, Eb_{20} : 135-140°, réduite en *méthyl-2-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène*, Eb_{60} : 228-230°, déshydrogéné par S ou Se en méthyl-2-naphtalène qui est oxydé en méthyl-2-naphtoquinone.

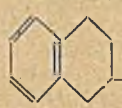
Une méthode rapide et pratique pour la préparation du chlorhydrate de méthyl-2-oxy-1-amino-4-naphtalène ou vitamine K_5, à partir de la méthyl-2-naphtoquinone-1.4 ; Sah P. P. T. et Brüll W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 552-554). — La méthyl-2-naphtoquinone-1.4 est transformée en monoxime, qui est réduite par Cl_2Sn + ClH en chlorhydrate de méthyl-2-oxy-1-amino-4-naphtalène ou vitamine K_5.

Synthèse de la phytyl-2-naphtoquinone-1.4 ; Karrer P., Geiger A., Ruegger A. et Schwab G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 585-590). — Le bromure de naphtyléthylmagnésium est condensé avec la triméthyl-2.6.10-pentadécanone-14 en un alcool tertiaire, séparé par chromatographie, qui traité par $SOCl_2$ donne le [tétraméthyl-3.7.11.15-chloro-3-hexadécyl]-β-naphtalène. Ce composé chauffé en tube scellé ou avec de la pyridine donne le phytyl-β-naphtalène, $Eb_{0.15}$: 180-190°, qui par action de Br, puis de CrO_3 se transforme en bromophytyl-naphtoquinone. A partir de ce corps purifié par chromatographie on obtient la phytyl-2-naphtoquinone.

Mécanisme reliant l'accélération et le ralentissement de l'auto-oxydation des hydrocarbures. I. Influence des accélérateurs et inhibiteurs d'auto-oxydation sur la décomposition de peroxydes organiques ; Ivanov K. I., Savinova V. K. et Mikhaïlova E. G. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 34-39). — Les catalyseurs négatifs des auto-oxydations n'ont pas une action générale définie sur la décomposition de l'hydroperoxyde de tétrahydronaphtyle ;


(I)

ou de l'hydroxyméthyl peroxyde :


(II)

Les catalyseurs positifs des auto-oxydations accélèrent la décomposition de (I) et sont sans influence sur celle de (II). Le plomb tétraéthyle accélère fortement la décomposition de (I) et ralentit faiblement celle de (II). Le nitrite d'octyle accélère la décomposition de (I) et (II). Ces résultats ne confirment pas ceux de Yamada (*J. Chem. Ind. Japan*, 1936, **39**, 450) qui opérait à partir du produit brut de l'oxydation prolongée de la tétraline à l'air et non avec des peroxydes cristallisés purs. — **II. Influence des accélérateurs et des inhibiteurs d'auto-oxydation sur la formation des peroxydes ;** Id. (*Ibid.*, p. 40-42). — Les inhibiteurs d'auto-oxydation inhibent très fortement la formation initiale d'hydroperoxyde de tétrahydronaphtyle (I) par oxydation de la

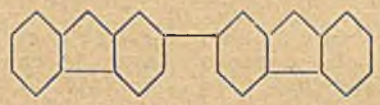
tétraline. Les naphténates de Fe et Mn, catalyseurs positifs de l'oxydation des hydrocarbures, accélèrent très fortement la formation de (I). Il en est de même du nitrite d'octyle. Le plomb tétraéthyle a une action inverse très prononcée. Il n'existe donc pas de parallélisme entre l'action des catalyseurs envisagés sur l'oxydation des carbures et leur influence sur la décomposition des peroxydes. Par contre, il y a parallélisme complet entre le sens de leur action sur la vitesse d'oxydation d'ensemble des carbures et leur influence sur la vitesse de formation des peroxydes. (Anglais.)

Octahydrodinaphtyline et octahydronaphtidine ; Parkes G. O. et Walton G. N. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 201-202). — La dinaphtyline et la naphtidine ont été hydrogénées, par Na + alcool amylique, respectivement en *ar-octahydrodinaphtyline*, F. 213°, qui n'a pu être acétylée ni benzoylée, transformée par l'isocyanate de phényle en *bis-N.N'-phénylcarbamyl-ar-octahydrodinaphtyline*, F. 168° ; et en *ar-octahydronaphtidine*, F. 50°, *dérivé diacétylé*, F. 317°. Le premier de ces composés est méthylé par le sulfate de méthyle, en *tétraméthyl-ar-octahydrodinaphtyline*, F. 154° ; *tétraméthyldinaphtyline*, F. 212°, hydrogéné dans le précédent. La tétraméthylnaphtidine forme un *di-iodométhylate*, F. 220°.

Sur l'acide dibromo-5.8-naphtoïque-2 et la dibromo-5.8-naphtylamine ; Goldstein H. et Stern K. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 809-817). — En faisant agir le Br sur l'acide bromo-5-naphtoïque-2 on forme l'*acide dibromo-5.8-naphtoïque-2*, aiguilles incolores, F. 287° (cor.) (*esters méthylique*, F. 152°, *éthylique*, F. 94° ; *chlorure*, paillettes jaune pâle, F. 130° ; *amide*, F. 242° ; *anilide*, F. 217°). Ce dérivé donne avec l'hydrate d'hydrazine, l'*hydrazide* correspondant, longues aiguilles incolores fondant avec sublimation à 231-235° (dérivé N-acétylé, F. 306°) hydrazones avec l'acétone F. 180°, de l'aldéhyde benzoïque, F. 260°, de l'aldéhyde *p*-nitrobenzoïque, F. 275°) que le NO_2Na transforme en azide (F. vers 112° puis déflagre). L'azide avec CH_3OH et C_2H_5OH fournit les méthyl- et éthyluréthane, F. 168-170° et 155° ; chauffée dans CH_3CO_2H il se transforme en *bis-(dibromo-5.8-naphtyl-2)-urée* déc. vers 300° ; dans C_6H_6 puis action de $C_6H_5NH_2$ il fournit la *phényl-(dibromo-5.8-naphtyl-2)-urée*. L'azide réagit avec l'anhydride acétique en donnant le dérivé acétylé de la dibromo-5.8-naphtylamine-2, F. 215° d'où on peut isoler l'amine, longues aiguilles, F. 105°, picrate déc. 221-228°, dérivés N-formylé F. 226°, N-benzoylés F. 216°. Par diazotation intermédiaire on isole finalement le dibromo-1.4-naphtalène, F. 82-83°. (Allemand.)

Une nouvelle synthèse de la bromo-5-naphtylamine-2 ; Goldstein H. et Stern K. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 818-820). — La bromo-5-naphtylamine-2, F. 38° est préparée en soumettant à la dégradation de Curtius l'acide bromo-5-naphtoïque-2. Les bromo-2-naphtoyl-hydrazine-2 F. 214-215° ; bromo-5-naphtazide-2, F. avec déflagration 87°. N-acétyl-bromo-5-naphtyl-amine-2, aiguillles, F, 165° ; bromo-5-naphtyl-éthyluréthane-2 ont été obtenus. (Allemand.)

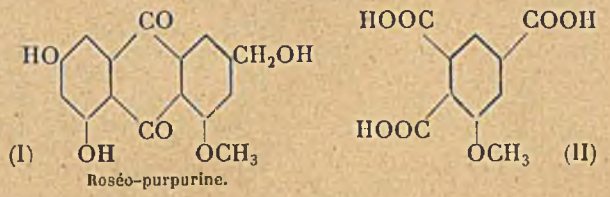
Hydrogénation catalytique des halogénures d'alcoyles. II ; Busch M. Weber W. et Zink H. (*J. prakt. Chem*, 1940, **155**, 163-176). — On hydrogène sous pression à 130-140°, dans HOK en solution méthanol, les dérivés halogénés de l'anthraquinone, de la benzanthrone, de la quinoléine, etc..., en présence de Pd + CO_3Ca + hydrazine. La *bromo-2-anthraquinone* et la *chloro-2-anthraquinone* donnent dans ces conditions du β.β-*dianthraquinonyle*, F. 384°. Avec la *chloro-1-anthraquinone* on a seulement déshalogénation et formation d'anthraquinone. La *bromo-1-benzanthrone* ne donne pas le dibenzanthronyle attendu, mais de la *violanthrone*. En présence de peu d'hydrazine, la *bromo-7-quinoléine* est transformée en *diquinonyle-7.7'*, F. 171°. Si on augmente la quantité d'hydrazine, on n'obtient que de la quinoléine. Le *dibromo-9.10-anthracène* ne donne que de l'anthracène. Le *dibromo-2.7-fluorène* donne du fluorène, mais aussi du *difluorényle* (I), F. 310-312°. A partir du *dibromo-4.4'-dibenzyle*, on

(I) 

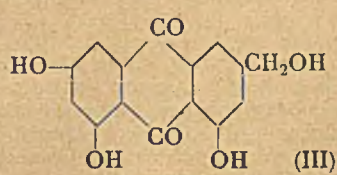
obtient du dibenzyle, du *bisdibenzyle*, F. 151° (diphénylèthyl-4.4'-diphényle) et du *p-terdibenzyle*. La *dibromo-4.4'-benzophénone* donne principalement du *dibenzoyl-4.4'-diphényle*, F. 214°.

Sur la synthèse de l'acide anthracène-dicarbonique-9.10 ; Beyer H. et Fritsch H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 494-499). — Le dibromo-9.10-anthracène réagit avec $Cu_2(CN)_2$ dans la quinoléine bouillante, pour donner le *dicyano-9,10-anthracène*, F. 328-330°, *diamide*, F. 342-345° (déc,) ; le dinitrile et la diamide n'ont pu être hydratés en diacide, la réaction de NO_2H sur la diamide n'a pas non plus permis d'obtenir le diacide. La réaction de CO_2 sur le dérivé mono-Mg du dibromo-9.10-anthracène fournit l'*acide bromo-9-anthracène-carbonique-10*, F. 273°, *esters*, *méthylique*, F. 114-115°, *éthylique*, F. 83° ; cet acide est hydrogéné en *acide tétrahydro-1.2.3.4-bromo-9-anthracène-carbonique-10*, prismes. L'acide bromo-9-anthracène-carbonique forme avec l'anhydride maléique un *produit d'addition*, F. 265° (déc.). La réaction de CO_2 sur le dérivé disodé-9.10 du dihydro-9.10-anthracène fournit l'*acide dihydro-9.10-anthracène-carbonique-9*, F. 206-207°, *esters*, *méthylique*, F. 98-99°, et *éthylique*, F. 54-55°, *hydrazide*, F. 206-207°, et l'*acide dihydro-9.10-anthracène-dicarbonique-9.10*, F. 305-307° (déc.), *esters*, *diméthylique*, F. 165°, et *diéthylique*, F. 68-70°, *dihydrazide*, F. 310-312° ; cet acide chauffé avec Se à 300° est déshydrogéné et décarboxylé en anthracène, son ester diméthylique est déshydrogéné en *anthracène-dicarbonate de méthyle*, F. 180-181°, saponifié en *acide anthracène-dicarbonique-9.10*, F. 341-342° (déc.).

Recherche sur la biochimie des champignons inférieurs. IV. Sur le pigment de Pénicillum roseo-purpureum DierckX ; Posternak (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1046-1053). — Le nouveau pigment, appelé roséo-purpurine (aiguilles jaunes. F. 285°) est un dérivé méthylé de la citréo-roséine. extraite précédemment de *Penicillum citreo-roseum* Dierckx. Sa constitution (I) a été établie notamment par oxydation permanganique alcaline, puis acide, en acide méthoxy-3 benzène tricarbonique-1,2,5 (II), lui-même identifié par



Roséo-purpurine.



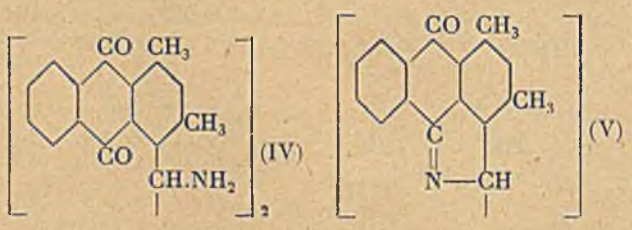
Citréo-roséine.

synthèse à partir du méthoxy-3, diméthyl-1.5, acétyl-2 benzène(oxydation permanganique alcaline, puis acide). Il en résulte que la citréo-roséine a la constitution III. Dérivé triacétylé de (I), F. 210°. Dérivé triméthylé, identique au dérivé tétraméthylé de (III), F. 187°. Dans les les cultures de *Penicillum roseo-purpureum* Dierckx sur milieu de Czapek-Dox, on a caractérisé aussi l'acide benzoïque, non rencontré jusqu'ici dans les cultures de microorganismes. (Français.)

Sur le travail de Fierz-David et Max Rutishauser : La composition et la constitution du rouge turc (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1298); Haller R. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1529). — L'auteur a déjà signalé (*Kolloïd. Z.*, 1913, **13**, 263) que les restes acides gras n'interviennent pas dans la constitution de la molécule de la laque et ne servent que comme milieu dispersif. (Allemand.)

Sur la composition et la constitution du rouge turc ; Fierz-David H. E. et Rutishauser M. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1298-1311). — Le rouge turc est un complexe alizarine-aluminium-calcium : $Al_2Ca_3(C_{14}H_6O_4)_4(OH)_4$, $5\,OH_2$ qu'on peut obtenir par cuisson prolongée des constituants en milieux aqueux (les métaux étant ionisés). Al peut y être remplacé par Fe ou Cr, et Ca par d'autres métaux divalents. Ces complexes sont solubles dans la pyridine aqueuse, d'où ils cristallisent sous la forme $Al_2Ca_3(C_{14}H_6O_4)(OH)_4$, 2 pyridine, $7\,OH_2$. Les complexes pyridiniques, chauffés dans le vide à 130° perdent la pyridine et l'eau, sauf 2 mol. qui ne sont pas éliminées, même à 600°, en donnant des laques noires. Celles-ci absorbent à l'air 3 mol. d'eau en redonnant des laques rouges. Lors de l'avivage par Cl_2Sn, l'étain remplace une partie du calcium mais non l'aluminium. Des modèles de structure pour ces complexes sont présentés. (Allemand.)

Recherches sur les dérivés ω-aminés de différentes cétones ; Diesbach H. de (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1232-1252). — On s'est proposé de rechercher si les réactions des aminométhyl-oxy-anthraquinones, obtenues par condensation des oxy-anthraquinones avec les dérivés méthylolés des amides d'acides, sont généralisables à des anthraquinones non oxhydrylées ou à des composés carbonylés autres que des anthraquinones. On a préparé la diméthyl-2,4-(trichloro-acétyl-aminométhyl)-1 anthraquinone, F. 185° (I) et la diméthyl-2,4-(phtaloyl-aminométhyl)-1 anthraquinone, F. 199-200° (II), par condensation de la diméthyl-1,3 anthraquinone avec les dérivés méthylolés de la trichloracétamide et de la phtalimide. La saponification alcaline de (I) donne un aldéhyde, la formyl-1 diméthyl-2,4 anthraquinone, F. 159° (III), une amine, l'aminométhyl-1 diméthyl-2,4 anthraquinone, instable, isolée par benzoylation, ainsi que deux produits de démérisation IV et V. Ces réactions rappellent celles de la série des

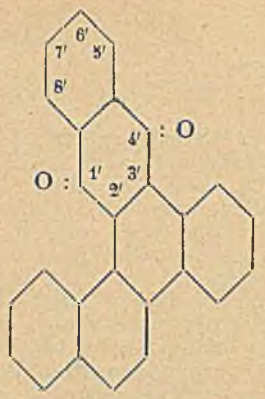


oxyanthraquinones, avec plus de stabilité des amines et des dérivés aminoéthaniques, qui ne se transforment pas en dérivés éthyléniques, par perte d'ammoniaque. La phénanthrène-quinone, la benzanthrone et leurs dérivés donnent de même des combinaisons mono- ou di-acyl-aminométhylées, dont la saponification conduit, avec départ d'ammoniaque à des produits de polymérisation analogues à ceux qui dérivent des oxyanthraquinones. Il en est à peu près de même pour la fluorénone, la xanthone, la benzophénone et l'acénaphtènequinone, sauf, pour celle-ci, en ce qui concerne la saponification de combinaisons acyl-aminométhylées, qui ouvre la liaison entre les deux carbonyles. En partant des acides toluyliques et xyliques on obtient des combinaisons acyl-aminométhylées qui ne sont saponifiables qu'en milieu acide et conduisent normalement aux amines. (Français.)

Sur la préparation de quelques colorants azoïques dérivés du fluorène ; Bielenberg W., Goldhahn H. et Pluskal H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 878-881). — Le chlorure de fluorène diazonium-2 a été condensé avec divers phénols dans les azoïques suivants : *Fluorène-azo-phénol*, F. 187°,5-191° ; ... *o-*, *m-* et *p-crésol*, F. 173-174°, 200° et 143-144°, ... *thymol*, F. 164-164°,5 ; ... *gaïacol*, F. 145-146° ; *résorcine*, F. 204-204°,5 ; ... *orcine*, F. 220-221° ; ... *oxy-4-diméthyl-1.3-benzène*, F. 179-180° ; ... *pyrocatéchine*, F. 175° ; ... *phloroglucine*, se ramollissant à 215° ; et ... *pyrogallol*, poudre brune. A l'exception des dérivés de la résorcine, de l'orcine et du thymol, qui sont rouges, ces composés n'ont pas une coloration intense.

Recherches synthétiques dans la série du phénanthrène ; Blumenfeld G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 524-531). — La réaction de C_6H_5MgBr sur l'aldéhyde crotonique conduit au *phénylbutadiène*, Eb_{13} : 90-100°, lequel est condensé avec l'acroléine en *aldéhyde phényl-2.Δ³-tétrahydrobenzoïque*, Eb_{12} : 150° ; la condensation de cette dernière avec l'acide malonique conduit à l'*acide phényl-2.Δ³-tétrahydrocinnamique*, F. 107°, *ester éthylique*, Eb_{13} : 192°, *hydrazide*, F. 180°. L'hydrogénation de l'aldéhyde phényl-2-tétrahydrobenzoïque par l'isopropylate d'Al fournit l'*alcool phényl-2.Δ³-tétrahydrobenzylique*, Eb_{12} : 163°, et par H en présence de Ni Raney, l'*alcool phényl-2-hexahydrobenzylique*, *dinitrobenzoate*, F. 101°, *chlorure* correspondant, Eb_{12} : 148° ; le dérivé Mg de ce chlorure fixe CO_2 pour donner l'*acide phényl-2-hexahydrophénylacétique*, F. 112°, cyclisé par SO_4H_2 concentré en *oxo-9-octahydro-1.2.3.4.9.10.11.12-phénanthrène*, F. 96°. Le phénylbutadiène est condensé avec l'acide acrylique en *acide phényl-2.Δ³-tétrahydrobenzoïque*, F. 122°, et avec l'acrylate d'éthyle en *phényl-2.Δ²-tétrahydrobenzoate d'éthyle*, F. 100-101°, hydrogéné en *phényl-2-hexahydrobenzoate d'éthyle*, F. 110°. L'acide phényl-2-hexahydrobenzoïque est cyclisé par SO_4H_2 ou par Cl_3Al en *hexahydrofluorénone*, *semicarbazone*, F. 204°.

Sur le (naphto-2'.3')-1.2-chrysène ; Beyer H. et Richter J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1319-1328). — Le chrysène est condensé avec l'anhydride phtalique, par Cl_3Al, en *acide o-chrysénoyl-2-benzoïque*, F. 213-214°, *ester méthylique*, F. 176-177°, *ester éthylique*, F. 134°, *chlorure d'acide* F. 219°, *amide*, F. 158° (déc.), réduit par Zn amalgamé + ClH en *acide O-(chrysényl-2-méthyl)-benzoïque*, F. 246-247°, *ester méthylique*, F. 150-151°, *ester éthylique*, F. 174°. L'acide chrysénoyl-benzoïque, chauffé avec le chlorure de benzoylo, dans l'α-chloronaphtalène bouillant est transformé en *dibenzo-1.2.5.6-tétraphènequinone-7.12* (I), F. 272°, fixant 6 H par hydrogénation en présence d'oxyde de Pt; chauffé avec l'acide propionique, (I) donne un *dérivé propionoxy-4'*, F. 209-201°, qui, par distillation avec Zn, donne le *céto-1'-dihydro-1'.4'-(naphto-2'-3')-1.2-chrysène* (H_2 à la place de O dans I), F. 285-286°. La réduction de (I) par Zn amalgamé + ClH fournit le *(naphto-2'.3')-1.2-chrysène* ou *dibenzo-1.2.5.6-tétraphène*, F. 185-186°, composé avec le trinitrobenzène, F. 169° ; dans cette réduction on isole aussi une substance F. 173-174°,



sublimable à 170-180° sous 0,05 mm, qui paraît être une combinaison équimoléculaire du naphtochrysène $C_{26}H_{16}$ avec un dérivé dihydrogéné $C_{26}H_{18}$.

Recherches sur le pérylène et ses dérivés; ZINKE A., TROGER H. et ZIEGLER E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1042-1048). — La condensation du pérylène avec l'anhydride phtalique, par Cl_3Al fournit un mélange de substances : 1° une partie soluble dans la soude qui renferme 3 acides, deux *acides pérylènediphtaloïques* $C_{36}H_{20}O_6$, l'un inf. 360°, l'autre F. 292-296°, et un *acide pérylène-monophtaloïque*, $C_{28}H_{16}O_3$, F. 277-278° ; 2° un produit neutre qui contient deux *diphtaloylpérylènes* $C_{36}H_{16}O_4$, B_1 donnant une cuve bleu violet, et B_2 donnant une cuve bleu vert. Les acides pérylènediphtaloïques sont déshydratés en diphtaloylpérylènes correspondants quand on les chauffe dans le nitrobenzène bouillant ; l'acide F. 292-296° donne B_1 ; le produit obtenu avec l'acide inf. 360° n'a pu être identifié de manière certaine avec B_2. Le pérylène a aussi été condensé avec le chlorure de succinyle en *acide β-pérylénoyl-3-propionique*, F. 255°, *dérivé tétrabromé*, $C_{24}H_{12}O_3Br_4$, F. 190°, *ester méthylique*, $C_{25}H_{18}O_3$, F. 183°, *ester éthylique*, F. 168° ; cet acide est déshydraté et cyclisé avec l'anhydride acétique en $C_{24}H_{14}O_2$, non soluble en cuve.

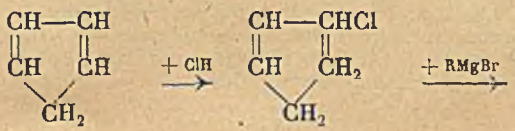
Recherches sur le pérylène et ses dérivés; ZINKE A., NOCULAK U. et SKRABAL R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1187-1192). — La bromuration du pérylène fournit 2 *tétrabromures* $C_{20}H_8Br_4$, F. 310° et 198-203° ; la bromuration du dibromo-3.9 pérylène donne, à côté du tétrabromure F. 310°, un tétrabromure F. 250-251° ; la bromuration du dibromo-3.10-pérylène donne un tétrabromure F. 265°. Le tétrabromure F. 310° est oxydé en une *quinone* $C_{20}H_8O_2Br_2$, rouge brun. Le dichloro-3.9-pérylène forme avec l'anhydride maléique le *composé* $C_{24}H_8O_3Cl_2$, tables rouges. Le dibenzoyl-3.9-pérylène et le tribenzoylpérylène forment avec l'anhydride maléique, dans le nitrobenzène bouillant, les *composés* $C_{38}H_{18}O_5$ et $C_{45}H_{22}O_6$. Le diphénylacépérylène et l'anhydride maléique forment $C_{38}H_{18}O_3$, décarboxylé par la chaux sodée en $C_{24}H_{12}$, cristaux rouges.

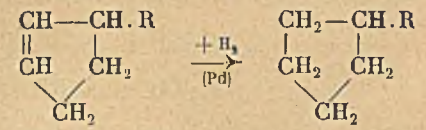
Recherches sur le pérylène et ses dérivés; ZINKE A. et TROGER H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 107-115). — La réaction de Br sur le pérylène, dans C_6H_6, ou de la vapeur de Br sur le pérylène fournit les dérivés dibromés-3.9 et 3.10, par l'intermédiaire du tétrabromure d'addition (voir aussi Brass et Clar, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 604) ; ces dérivés bromés forment avec la vapeur de Br des produits d'addition qui perdent leur Br à chaud pour régénérer les bromures primitifs. Le dibenzoyl-3.9-pérylène forme avec la vapeur de Br un produit très foncé qui, à 120-130°, perd Br et BrH et laisse le *dibromo-3.9-dibenzoyl-4.10-pérylène*, F. 355°.

Recherches sur le pérylène et ses dérivés, synthèse du dibenzo-2.3.10.11-pérylène; ZINKE A. et ZIEGLER E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 115-118). — Le bromo-9-phénanthrène est condensé par Cu à 330-350° en *diphénanthryle-9.9'*, F. 188-189°, qui est cyclisé par Cl_3Al en *dibenzo-2.3.10.11-pérylène*, F. 343-345°, oxydé par CrO_3 en *dibenzo-2.3.10.11-pérylènequinone-1.12* (?), tables rouge brique, F. 330° (déc.).

COMPOSÉS ALICYCLIQUES

Synthèse de quelques homologues monosubstitués du cyclopentane à chaîne latérale normale; PLATE A. F. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 257-262). — La méthode connue partant de la cyclopentanone et d'un halogénure d'alkyl-magnésium et donnant un alcool tertiaire, puis par déshydratation, un alkyl-cyclopentène-Δ_1, et enfin, par hydrogénation, un cyclopentane substitué, a été appliquée pour la 1re fois à la synthèse du *n-amyl-1 cyclopentanol-1*, Eb_7 : 85-87°, *n-amyl* Δ^1*-cyclopentène* Eb_{743} : 177-179°, du *n-amylcyclopentane*, Eb_{752} : 178-179°, du *n-heptyl-1 cyclopentanol-1*, Eb_3 : 91-92°, du *n-heptyl* Δ^1*-cyclopentène*, Eb_{762} : 218-220°, du *n-heptylcyclopentane* Eb_{741} : 222-224°. Par la même méthode, la synthèse du *n-hexylcyclopentane* a été répétée en quantités assez grandes pour une purification meilleure permettant la rectification de ses constantes Eb_{742} : 201°,1-202°,2 et de celles des produits intermédiaires : *n-hexyl-1 cyclopentanol-1*, Eb_4 : 85-86°, *n-hexyl* Δ^1*-cyclopentène*, Eb_{743} : 202-204°,5. Par ailleurs, une autre méthode a conduit aux mêmes cyclopentanes substitués (*n*-amyl et *n*-hexyl) à partir du cyclopentadiène suivant le schéma.



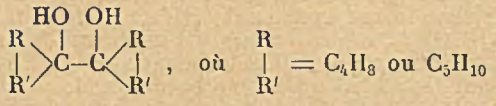


On passe par les Δ^2-cyclopentènes : *n-amyl-*Δ^2*-cyclopentène*, Eb_{747} : 173°,5-175°,2, *n-hexyl-*Δ^2*-cyclopentène*, Eb_{761} : 196°,8-198°,8. (Anglais.)

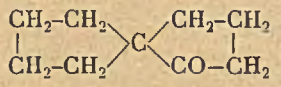
Etudes sur la déshydrogénation. IV; SEN-GUPTA S. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 349-356). — Le méthyl-7- et l'éthyl-7-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène-spiro-2.2-cyclopentane ont été préparés à partir de l'anhydride de l'acide cyclopentane-carboxy-1-acétique-1 et respectivement du toluène et de l'éthyl-benzène par condensation, réduction de Clemmensen et cyclisation. La déshydrogénation par Se donne lieu à la formation de méthyl-3- ou d'éthyl-3-phénanthrène et de β-méthyl- ou de β-éthyl-anthracène.

Etudes sur la déshydrogénation. V; SEN-GUPTA S. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 101-106). — Synthèses et déshydrogénations par Se du *tétrahydrophénanthrène-spiro-2.2-cyclopentane* et du *méthyl-9-tétrahydrophénanthrène-spiro-2.2-cyclopentane*. Le premier donne, par déshydrogénation, du chrysène, et l'autre forme du méthyl-3-benzo-1.2-anthracène.

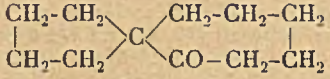
Chimie des spiro-composés. I. Préparation de la cyclopentane-spiro-cyclopentanone et de la cyclohexane-spiro-cycloheptanone; QUDRAT-I-KHUDA M. et RAY A. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 525-531). — Par réduction de la cyclopentanone et de la cyclohexanone avec les amalgames de Mg et de Al, on a préparé respectivement le dicyclopentane-diol et le dicyclohexane-diol :



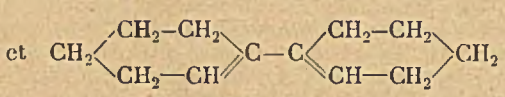
Ces diols sont accompagnés de cyclopentylidène-cyclopentanone et de cyclohexylidène-cyclohexanone en proportions importantes. Le dicyclopentane-diol, traité par SO_4H_2 à 20 0/0 à chaud subit la transformation pinacolique et donne la cyclopentane-spiro-cyclohexanone qui par oxydation nitrique fournit l'acide cyclopentane-1-carboxy-1-butyrique, dont l'ester, par action de l'éthoxyde de Na, hydrolyse et décarboxylation, produit la cyclopentane-spiro-cyclopentanone :



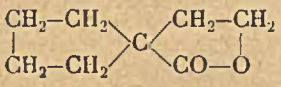
Dans les mêmes conditions, le dicyclohexane-diol donne un mélange de cyclohexane-spiro-cycloheptanone et de dicyclohexène :



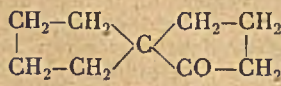
et



— II. Synthèse de la cyclopentane-spiro-cyclopentanone; QUDRAT-I-KHUDA M. et MUKHERJEE A. (*Ibid.*, 532-535). — Synthèse de la cyclopentane-spiro-cyclopentanone établissant sa constitution. L'anhydride de l'acide cyclopentane-1-carboxy-1-acétique, réduit par Na dans C_2H_5OH, donne la lactone :



Sous l'action de Br_5P, on obtient un bromure de bromo-acide par ouverture du noyau lactone. L'ester bromé dérivé, réagissant avec l'ester malonique de Na, fournit le dérivé tricarboxyéthoxy-, qui, par hydrolyse, est converti en acide cyclopentane-1-carboxy-1-butyrique identique à celui dont on est parti pour la synthèse précédemment décrite (*Ibid.*, 1939, **16**, 518). L'acide adipique donne l'ester correspondant qui, après condensation de Dieckmann, fournit l'ester cétonique qui par hydrolyse donne la cétone :



On peut aussi obtenir la cyclopentane-spiro-cyclopentanone par distillation sèche de l'acide cyclopentane-adipique en présence de $(OH)_2Ba$.

Caractères physiques des alcoylcyclohexanes; SCHMIDT A. W. et GROSSER A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 930-933). — Détermination des densités, indices de réfraction et viscosités à diverses températures du *n-butylcyclohexane*, Eb_{12} : 64°, *n-heptyl*..., F. —41°, Eb_{12} : 109-110°, *n-dodécyl*..., F. 12°, $Eb_{0,8}$: 131-132°, *n-tétradécyl*..., F. 25°, $Eb_{0,8}$: 155°, et *n-hexadécylcyclohexane*, F. 32°,5. $Eb_{1,5}$: 163-164°.

L'acide méthyl-2-phényl-4-cyclohexylacétique et ses dérivés; CHUANG C. K., CHU J. H. et KAO Y. S. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1347-1353). — Le méthyl-2-cyclohexanolacétate-1 d'éthyle est déshydraté par $SOCl_2$ + pyridine en un ester non saturé qui a été condensé avec C_6H_6, par Cl_3Al, en *acide méthyl-2-phényl-4-cyclohexylacétique*, F. 126-128°, *ester éthylique*, Eb_2 : 165-167°, *amide*, F. 183-184°, déshydrogéné par S en *acide méthyl-3-diphényl-acétique-4*, F. 145°. La constitution de l'acide méthyl-2-phényl-4-cyclohexylacétique a été démontrée par condensation de son ester avec C_6H_5MgBr en un *carbinol*, sirupeux, qui est oxydé par CrO_3 en *acide méthyl-2-phényl-4-cyclohexane-carbonique*, F. 140-141°, *amide*, F. 176-177°, lequel, chauffé avec Se donne du méthyl-3-diphényle, oxydé en acide diphényl-carbonique-3, F. 165-166°; l'acide méthyl-2-phényl-4-cyclohexane-carbonique a été déshydrogéné par S en *acide méthyl-3-diphényl-carbonique-4*, F. 62-63°.

Sur l'o-méthylènecyclohexanone; DIMROTH K., RESIN K. et ZETZCH H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1399-1409). — La condensation de la cyclohexanone avec CH_2O et le chlorhydrate de diméthylamine fournit la *N-diméthylaminométhyl-2-cyclohexanone*, $Eb_{11,5}$: 93-94°, *iodométhylate*, F. 136-137° en se solidifiant puis déc. 200°, *dinitrophénylhydrazone* de ce dernier, F. 206-207°; la déc. de l'iodométhylate à 165°, sous la pression ordinaire ou dans le vide, ne donne pas l'*o-méthylènecyclohexanone*, mais son *dimère*, Eb_{14} : 163-164°, qui forme seulement une *monosemicarbazone* $C_{15}H_{23}O_2N_3$, F. 190°, *oxime*, F. 120°,5. La condensation de la cyclohexanone avec CH_2O et le chlorhydrate de méthylamine fournit l'*o*-méthylcyclohexanone, *semicarbazone*, F. 185°. La cyclohexanone, CH_2O et le chlorhydrate de pipéridine donnent la *N-pipéridinométhyl-2-cyclohexanone*, Eb_{14} : 118-120°, *chlorhydrate*, F. 160-161°; la déc. de ce chlorhydrate par la chaleur donne également le dimère de l'*o*-méthylènecyclohexanone, et non l'*o*-méthylènecyclohexanone elle-même comme l'ont indiqué Mannich et Hönig (*Arch. Pharm.*, 1927, **265**, 598); la déc. de la base elle-même, à 170°, donne à côté du dimère précédent, une *substance* $C_{14}H_{22}O_3$, F. 149°. Les essais de déshydratation de l'*o-oxyméthylcyclohexanone*, $Eb_{11,5}$: 109-110°,5, ont conduit à des produits de condensation de poids moléculaire élevé; la réaction du chlorure de benzoyle sur l'*o*-oxyméthylcyclohexanone donne le composé $C_{14}H_{22}O_3$.

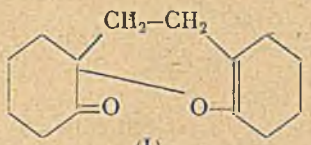
Sur la conduite de l'hydrogénation de l'ester O-acétylphénylglycolique; KINDLER K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 315-321). — Le O-acétylphénylglycolate d'éthyle n'est pas hydrogéné en présence de Pd à la température ordinaire; à 100°, il fournit, avec un rendement de 95 0/0 de la théorie, le cyclohexylacétate d'éthyle; les dérivés diméthoxy-3.4 et méthylènedioxy-3.4 se comportent de manière analogue. En présence de BrH, de Cl_2Zn, ou de SO_4H_2, le radical aromatique n'est pas altéré, et l'on obtient les esters arylphénylacétiques correspondants.

Sur l'o-méthylènecyclohexanone; MANNICH C. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 554-556). — L'*o-méthylènecyclohexanone* est obtenue en chauffant à 150-180°, sous 0,3 mm. le chlorhydrate de pipéridinométhylcyclohexanone : elle forme une *semicarbazone* suintant à 160°, déc. à 210°, et réagit sur CH_3MgI pour donner le *méthylcarbinol* correspondant :

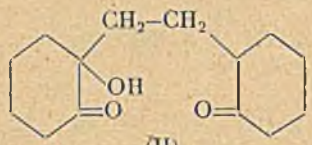
$$C_6H_8(=CH_2)(CH_3)(OH),$$

Eb_{10} : 58°, à odeur de menthol ; elle a été hydrogénée en *o*-méthylcyclohexanone.

Sur le dimère de l'o-méthylènecyclohexanone ; MANNICH C. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*. 1941, **74**, 557-564). Le *dimère de l'o-méthylènecyclohexanone* répond à la constitution (I), Eb_{14} : 160-161°, *semicarbazone*, F. 206°,

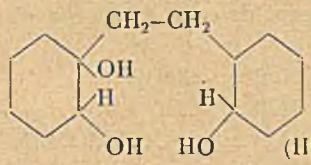


(I)

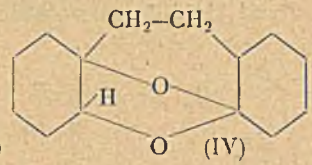


(II)

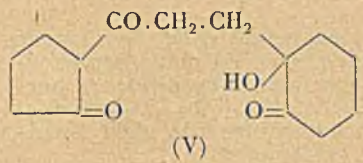
oxime, F. 123° ; (I), chauffé avec ClH à 20 0/0 est transformé dans l'*oxydicétone* (II), F. 154-155°, *dioxime*, F. 195°, *bis-phénylhydrazone*, F. 191°. L'hydrogénation de (II) en présence de Pt fournit le trialcool (III), F. 154°, *dérivé triacétylé*, F. 71-72°. Le produit d'hydrogénation de (I) ($<^{H}_{OH}$ à la place de $=O$), F. 69-70°, Eb_{12} : 164-167°, *acétate*, F. 69-70°, Eb_{12} : 177-180°, est hydrogéné à son tour en *o.o'-dioxydiphényléthane*, F. 115°, est transformé par ClH à 20 0/0 dans le *dioxyde* (IV), Eb_{12} : 146-149°. L'oxydation chromique de (II) ou de (IV) fournit le *tricétoalcool* (V), F. 134°, dont la scission



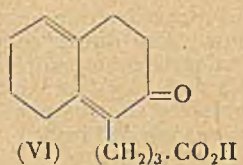
(III)



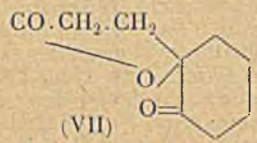
(IV)



(V)



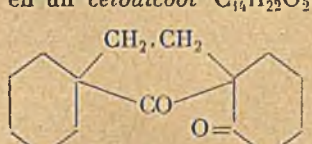
(VI)



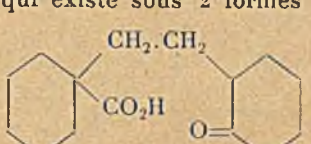
(VII)

par les alcalis fournit 3 substances, de la cyclopentanone, un *céto-acide* (VI), F. 111°, *semicarbazone*, F. 224°, et une *lactone* (VII), F. 60°, *semicarbazone*, F. 196° (déc.), *oxime*, F. 124-125° ; le céto-acide VI, fixe 3 H_2 par hydrogénation pour donner $C_{14}H_{24}O_3$, F. 147° ; la lactone VII est oxydée par Ag_2O en acide γ-cétoazélaïque.

Sur la transformation du dimère de l'o-méthylènecyclohexanone par les acides ; MANNICH C. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 565-570). — Par l'action d'un excès de SO_4H_2 à 20 0/0 bouillant (5 heures), le dimère de l'*o*-méthylènecyclohexanone ou l'oxydicétone (II du mémoire précédent), sont transformés dans la *dicétone-1.3* (I) Eb_{10} : 155-156°, *monoxime*, F. 156-157°, *monosemicarbazone*, F. 157-158°, hydrogénée sur PtO_2 en un *cétoalcool* $C_{14}H_{22}O_2$, qui existe sous 2 formes

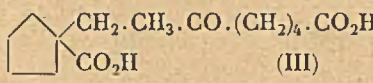


(I)



(II)

isomères, huile, Eb_{12} : 162-163°, *oxime*, F. 198-199°, *dérivé monoacétylé*, F. 171°, et cristaux F. 94-95°, *oxime*, F. 149-150° ; la réduction de chacun de ces cétoalcools par Na et l'alcool fournit un *glycol* $C_{14}H_{24}O_2$, F. 169-170°, *dérivé diacétylé*. F. 73°. L'hydrolyse de (I) par HOK à 10 0/0 donne le *cétoacide* (II), F. 84°, lequel chauffé avec P_2O_5 à 105°, régénère (I), *semicarbazone*, F. 198°, *p-nitrophénylhydrazone*, F. 156° (déc.), *dérivé benzylidénique*, F. 126° : ce céto- acide est oxydé par MnO_4K en un *acide cétodicarbonique* (III). F. 83°, *semi-*



(III)

carbazone, F. 171° (déc.). L'oxydation de (II) par MnO_4K fournit les acides oxalique, succinique, glutarique, adipique, *cyclopentane-acétique-1-carbonique-1*, F. 158°, *anhydride*, F. 32°, et cyclopentane-dicarbonique-1.1.

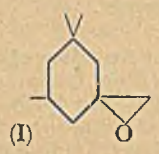
Sur l'aldéhyde triméthyl-1.1.3-cyclohexényl-formique-5 ; BARBIER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 793-795). — L'aldéhyde triméthyl-1.1.3-cyclohexylformique est aisément bromé, Eb_3 : 75°, mais on ne peut enlever Br et obtenir ainsi l'aldéhyde triméthyl-1.1.3-cyclohexényl-formique-5 qu'en traitant le dérivé bromé par la semicarbazine, il se fait ainsi la semicarbazone de l'aldéhyde, F. 172°. Le diméthylacétal ne peut pas être bromé. (Français.)

L'électrosynthèse du dicyclohexyle ; FICHTER Fr. et PETROVITCH A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 806-807). — Le dicyclohexyle se forme dans l'électrolyse d'une solution acide d'acide cyclohexanecarbonique. En utilisant une solution d'acide dans la potasse alcoolique, additionnée de pyridine anhydre, les proportions de KOH et d'acide étant telles qu'il y ait un excès d'acide libre (0,38 *n* de sel de K, 1,9 *n* d'acide libre) on obtient des rendements satisfaisants : 14,2 0/0.
(Allemand.)

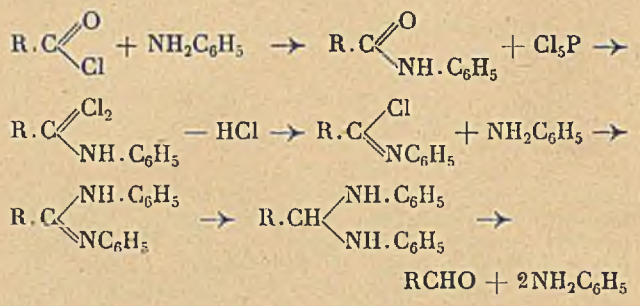
Stéréochimie des noyaux monocycliques. I. Conversion du méthylcyclohexane en noyau méthylcycloheptanique et synthèse de la méthyl-4-cycloheptanone ; QUDRAT-I-KHUDA M. et GHOSH S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 19-31). — On a réalisé la synthèse de la méthyl-4-cycloheptanone par trois méthodes différentes. La méthyl-4-cyclohexanone-cyanhydrine a été convertie en méthyl-4-cyclohexényl-cyanure qui a été réduit en méthyl-4-cyclohexylméthyl-amine et en di-méthyl-4-cyclohexylméthylamine. La distillation du produit obtenu par action de NO_2H sur l'amine primaire conduit au méthyl-4-cycloheptanol, à côté de méthyl-4-cycloheptène et de méthyl-4-cyclohexylcarbinol. Le méthyl-4-cycloheptanol, par oxydation, donne un mélange de cétones parmi lesquelles se trouve la méthyl-4-cycloheptanone sous plusieurs formes isomères. En partant de l'ester méthyl-succinique, par action de l'ester sodiomalonique sur le dibromure et hydrolyse, on obtient l'acide méthylcyclopentanecarboxylique. Par action du diazométhane sur la méthyl-4-cyclohexanone par la méthode de Mosettig et Burger, on obtient un mélange de cétones duquel on isole la semicarbazone de la méthyl-4-cycloheptanone avec un bon rendement,

Produits à odeur de violette. VIII. Travaux synthétiques dans la série de l'irone. Synthèse de la triméthyl-1.1.6-cycloheptanone-4 ; RUZICKA L., SCHINZ H. et SEIDEL C. F. (*Helv. Chim. Acta*. 1940, **23**, 935-941). — La condensation du formiate d'amyle avec la dihydroisophorone donne l'*hydroxyméthylène-dihydroisophorone* (I), Eb_3 : 91-101°. Ce corps oxydé par MnO_4K, puis estérifié donne un diméthylester que l'on réduit par Na en *triméthyl-2.4.4-dihydroxy-1.6-*

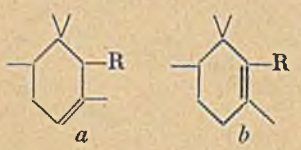
hexane. On transforme le glycol en dibromure puis en dinitrile à partir duquel on obtient l'*acide triméthyl-3.3.5-octane-dicarboxylique-1.8*. Par décarboxylation du sel de thorium de cet acide on a finalement la *triméthyl-1.1.6-cycloheptanone-4* (II), Eb_{11} : 84° (semicarbazone F. 187-189° ; *p*-nitrophénylhydrazone, Eb. : 153-154°, picrate de la combinaison avec l'amine-guanidine, F. 212-213°). — **VIII. Synthèse du triméthyl-1.1.6-(butène-3^1-ylone-3^3)'3-cycloheptène ;** Stoll M. et Scherrer W. (*Ibid.*, 941-948). Contrairement aux résultats de Barbier (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23,** 519) par l'action du diazométhane sur la dihydroisophorone on obtient deux cétones isomères, séparable par SO_3HNa ; une seule donne une combinaison bisulfitique, c'est la *triméthyl-1.1.6-cycloheptanone-4*, identifiée avec la cétone préparée par Ruzicka, Schinz et Seidel (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23,** 935), l'autre est par suite la *triméthylcycloheptanone-1.1.6.3*. En outre on isole encore 46 0/0 d'un produit devant être l'*oxyde* (I),



Eb_{13} ; 67-69°, $n_D^{18.5} = 1.4441$. La triméthylcycloheptanone-1.1.6.3 est transformée en dérivé hydroxyméthylénique, puis est oxydé en acide triméthylpimélique, qui redonne par décarboxylation la dihydroisophorone. Le triméthyl-1.1.6-(butène-3^1-ylone-3^3)-3-cycloheptène s'obtient à partir de la cétone en passant par les termes suivants : cyanhydrine, *hydroxy-3-cycloheptane-carbonate de méthyle-3*, Eb_{14} : 123-128°, $n_D^{19.5} = 1,4640$; *triméthyl-1.1.6-cycloheptène-carbonate de méthyle*, Eb_{18} : 118-122°, $n_D^{22.5} = 1.4743$; acide correspondant, prismes F. 116-117°, chlorure de l'acide. *triméthyl-1.1.6-cycloheptène-formaldéhyde* (semicarbazone, F. 172-174°), qui condensé avec $CH_3.CO.CH_3$ donne la cétone désirée (semicarbazone, F. 208-209°) qui possède une odeur différente de celle de l'irone, qui rappellerait un peu celle de la méthylionone. — **IX. Sur la synthèse des homologues de l'ionone méthylé dans le cycle, tétraméthyl-1.1.3.6-(butène-2$_1$-ylone-2$_3$)-2-cyclohexène-(2 et 3) ;** Ruzicka L. et Schinz H. (*Ibid.*, 959-974). — Les auteurs préparent la diméthylhepténone-2.3.2.6 en traitant à 125° pendant 24 heures, par $Ba(OH)_2$ une solution alcoolique du céto-ester, obtenu lui-même par condensation du monohydrobromure de diméthylbutadiène (résultant de l'action de BrH sur le diméthylbutadiène) avec l'éther acétique, dans une solution alcoolique de Na. La méthylhepténone condensée avec l'éther bromacétique suivant la méthode de Réformatzky donne un hydroxy-ester qui, par élimination de OH_2 au moyen de Br_3P dans la pyridine et l'éther de pétrole, se transforme en ester de l'acide géranique, Eb. : 112-114°, et également partiellement en ester cyclogéranique. La même suite de réaction conduit à partir de la diméthyl-hepténone aux esters de l'acide méthyl-géranique et d'un acide cyclique (III). L'acide méthylgéranique, libéré par saponification, est cyclisé par chauffage avec HCO_2H en acide méthylcyclogéranique, mélange d'isomères (I *a* et *b*). La forme prépondérante dépend du choix du procédé de cyclisation. Avec HCO_2H c'est principalement la forme I où la double liaison est en β.γ par rapport à $-CO_2H$, ainsi qu'il résulte de la cyclisation de l'acide géranique, où l'on obtient des isomères déjà connus. Les acides cyclogéranique et méthylcyclogéranique sont réduits en aldéhydes suivant la méthode de Merling (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1908, **41,** 2064) résumé schématiquement ainsi :



Le méthylcyclocitral ainsi obtenu est un mélange d'au moins deux isomères (II *a* et *b*) (semicarbazones de II_a, F. 214-215°, de II_b F. 140-145°). (Il y a lieu d'envisager en outre des isomères cis-trans.) L'aldéhyde condensé avec $CH_3.CO.CH_3$ donne la *tétraméthyl-1.1.3.6-(butène-2^1-ylone-2^3)-2-cyclohexène-(2 et 3)* (IV *a* et *b*) dont les constantes physiques $Eb_{0.75}$: 105-108,. $d_4^{22} = 0,9392$, $n_D^{22} = 1,511$ diffèrent notablement de celle de l'irone et

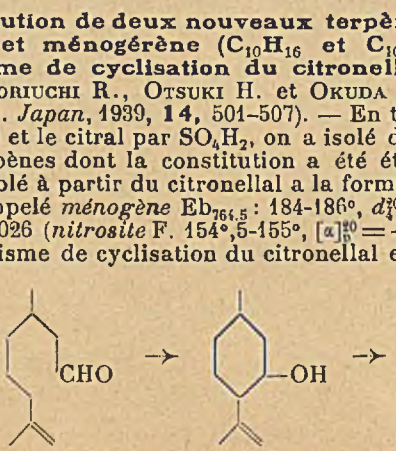


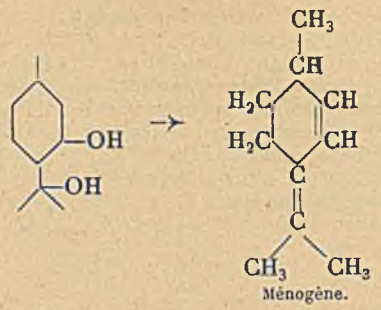
I R = -COOH
II R = -CHO
IV R = -CH=CH.CO.CH$_3$

qui possède une odeur rappelant celle de l'ionone mais s'écartant de celle de l'irone. En outre la phénylsemicarbazone peut être fractionnée en plusieurs parties de F. 165-166° ; 162°,5-164° ; 147-149° ; 130-131°, dont aucune d'elles ne peut être identifiée à la phénylsemicarbazone de l'irone. (Allemand.)

Les produits d'oxydation du triméthyl-1.1.4-cycloheptène ; Barbier H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23,** 1477-1480). — Le triméthylcycloheptène est oxydé au moyen de SeO_2 (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23,** 531) en un mélange de corps dont on peut isoler deux semicarbazones. L'une F. 177° correspond à celle de la triméthyl-1.1.4-cyclohepténone-3.5, l'autre F. 196-200°, est celle de l'aldéhyde diméthyl-1.1-cycloheptényl-formique-4, qui par oxydation à OAg_2 donne l'*acide diméthyl-1.1-cycloheptényl-formique-4*, F. 63-64° (ester de *p*-phénylphénacyle, F. 73°). (Français.)

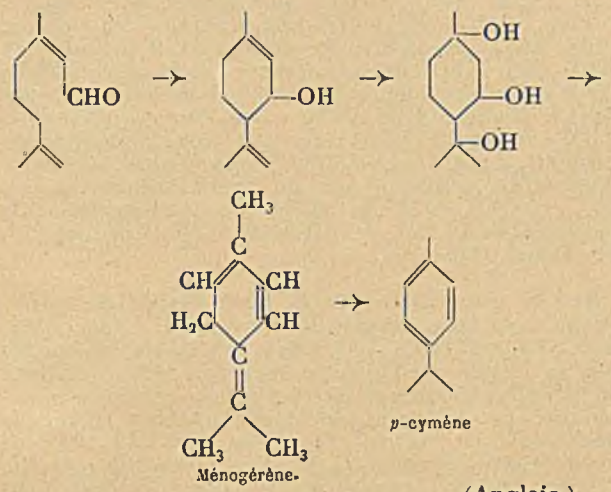
Constitution de deux nouveaux terpènes, ménogène et ménogérène ($C_{10}H_{16}$ et $C_{10}H_{14}$). Le mécanisme de cyclisation du citronellal et du citral ; Horiuchi R., Otsuki H. et Okuda O. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14,** 501-507). — En traitant le citronellal et le citral par SO_4H_2, on a isolé deux nouveaux terpènes dont la constitution a été étudiée. Le terpène isolé à partir du citronellal a la formule $C_{10}H_{16}$ et a été appelé *ménogène* $Eb_{764.5}$: 184-186°, $d_4^{20} = 0,8624$, $[n]_D^{20} = 1,5026$ (*nitrosite* F. 154°,5-155°, $[\alpha]_D^{20} = -174°,06$). Le mécanisme de cyclisation du citronellal est le suivant :





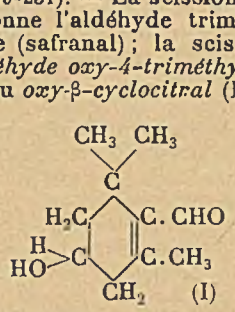
Ménogène.

Le terpène obtenu à partir du citral a la formule $C_{10}H_{14}$ et a été appelé *ménogérène* F. 180-181°, $d_4^{20} = 0{,}8672$, $n_D^{20} = 1{,}5005$ (*dibromure*, F. 114°,5-115°). Ce terpène est instable et sous l'action prolongée de SO_4H_2 à 20 0/0, il se transforme en *p*-cymène. Le mécanisme de cyclisation du citral est le suivant :



(Anglais.)

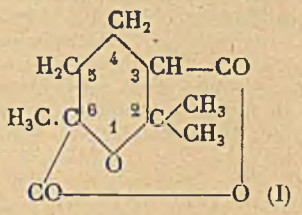
Aldéhyde oxy-4-triméthyl-2.6.6-Δ^1-tétrahydrobenzoïque ; Kuhn R. et Löw I. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 219-231). — La scission de la picrocrocine par ClH donne l'aldéhyde triméthyl-2.6.6-$\Delta^{1\cdot3}$-dihydrobenzoïque (safranal) ; la scission par l'émulsine fournit l'*aldéhyde oxy-4-triméthyl-2.6.6-Δ^1-tétrahydrobenzoïque* ou *oxy-β-cyclocitral* (I), huile épaisse,

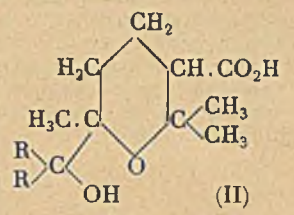


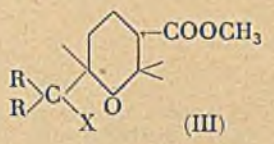
$Eb_{0.001}$: 90-100°, $\alpha_D^{20} = 87°$, s'oxydant à l'air comme le β-cyclocitral, *thiosemicarbazone*, F. 190°,5-191°,5 (déc.), cristallisant avec 1/5 $CHCl_3$ et 1/3 C_6H_6. Par distillation avec l'eau de baryte concentrée, (I) est déshydratée en safranal, dont l'activité physiologique est 10 fois plus faible que celle de (I). On a aussi étudié la cinétique de l'hydrolyse de la picrocrocine par ClH.

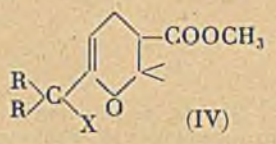
Sur le cis-Δ^2-menthène ; Hückel W. et Wagner H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 657-662). — Le *cis* Δ^2-*menthène*, Eb_{10} : 46-48°, $\alpha_D = +33°,4$, est obtenu avec un rendement de 60 0/0 par action de Na + alcool sur le toluènesulfonate de *d*-isomenthol.

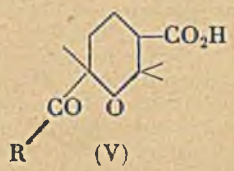
Nouvelle méthode de dégradation de l'acide cinéolique ; Rupe H. et Zweidler R. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1025-1045). — Par action des halogénures d'aryl- ou alcoyl-Mg sur l'anhydride cinéolique (I), il y





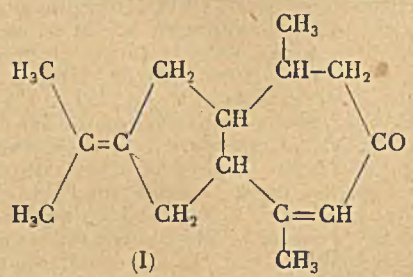






a fixation, sur le carbonyle lié à l'atome de carbone 6, d'un ou deux radicaux (suivant leur nature). Dans le 2e cas, (R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, $CH_2.C_6H_5$, $-C_6H_4.CH_3$ (*p*), α-$C_{10}H_7$) on obtient un acide-alcool (II) qui donne facilement une ε-lactone (ébullition avec l'anhydride acétique), un ester méthylique halogéné (III) (par un hydracide sur la solution méthylique). L'ester halogéné conduit (par P_2O_5) à un ester non saturé (IV), par migration d'un groupe CH_3. La constitution de l'ester non saturé a été établie (pour R = C_6H_5) par l'oxydation permanganique, qui donne de l'acide α.α'-diphénylpropionique, et de l'acide térébique. Si R est $-CH_2.CH_2CH_3$, $-CH(CH_3)_2$, cyclohexyle, un seul radical est fixé. Mais l'acide cétonique attendu (V) est réduit par le réactif de Grignard en un acide alcool secondaire. Dans le cas où R = $CH(CH_3)_2$, l'acide cétonique (V) a été obtenu, en même temps que de l'acide térébique, par réoxydation chromique de l'acide alcool secondaire. (Allemand.)

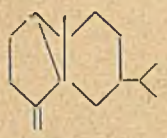
Etude sur les matières végétales volatiles. XI. Sur la constitution de la β-vétivone ; Pfau A. St. et Plattner Pl. A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 768-792). — On peut isoler de l'essence de vétiver des cétones sesquiterpéniques $C_{15}H_{21}O$ (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 640) et en particulier la β-vétivone. L'étude de la déshydrogénation des vétivones, et de leurs dérivés ainsi que celle de leurs produits de dégradation conduit à attribuer à la β-vétivone la formule (I):



(Français).

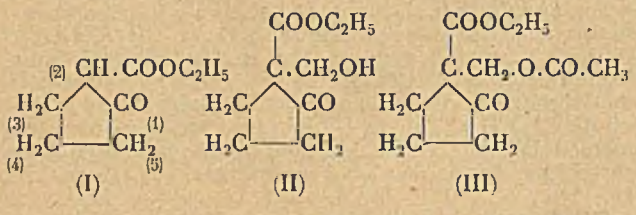
Etudes sur les matières végétales volatiles. XII. Contribution à la connaissance de la structure de l'aromadendrène ; Naves Y. R. et Perrottet E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 912-924). — Les auteurs ont isolé dans l'essence d'*Eucalyptus globu-*

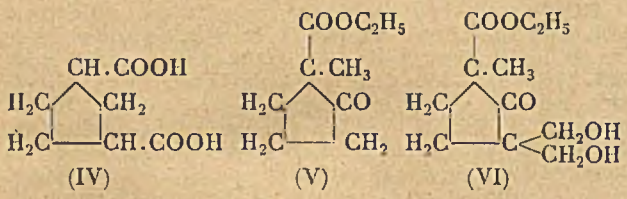
lus une fraction sesquiterpénique dont le principal constituant est un sesquiterpène tricyclique l'*aromadendrène*, Eb_4 : 114°. Par hydrogénation catalytique en présence de PtO_2 il fixe une molécule d'hydrogène se transformant en dihydroaromadendrène, Eb_4 : 104-104°,5 et par ozonolyse il donne une cétone cristallisée, F. 83°,5-84° : l'aromadendrone. Déterminations de constantes physico-chimiques de ce corps. Ses propriétés s'expliquent en admettant la formule proposée par Radcliffe et Short (*J. Chem. Soc.*, 1938, p. 1201).



(Français-)

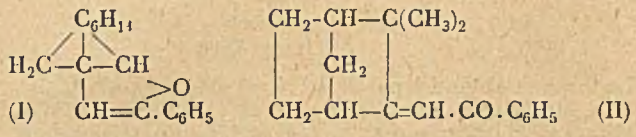
I. Sur la condensation des esters cyclopentanone-carboxyliques avec la formaldéhyde. II. Sur l'acide nor-camphorique ; Daltroff L. (*Ann. Chim.*, 1940, **14**, 207-262). — 1. L'ester cyclopentanone-carboxylique $C_8H_{12}O_3$ (I), *semicarbazone* F. 143°), obtenu par cyclisation de l'ester adipique, se condense molécule à molécule avec l'aldéhyde formique en présence de CO_3K_2 en donnant sans élimination d'eau l'*ester monohydroxyméthyl-cyclopentanone-carboxylique* $C_9H_{14}O_4$ (II). Ce composé très instable n'a pu être isolé mais sa production a été prouvée et sa composition établie en le transformant par CH_3COCl en présence de pyridine en un dérivé acétylé stable, l'*ester acétyl-hydroxyméthyl-cyclopentanone-carboxylique* $C_{11}H_{16}O_5$ (III). La condensation donne secondairement un mélange d'esters polyhydroxyméthylés, en particulier les esters dihydroxyméthyl-2.5, trihydroxyméthyl-2.5.5 cyclopentanone-carboxyliques et trihydroxyméthyl-2.5.5-cyclopentanol-1-carboxylique, difficiles à séparer et à caractériser. II. L'hydrolyse alcaline de (III) sapo-





nifie les deux fonctions esters puis détermine la rupture de la chaîne cyclopentanonique en 1.2 et sa recyclisa-en 5-7 : on obtient ainsi, sous la forme de son sel de Na, l'*acide nor-camphorique* $C_7H_{10}O_4$ (IV), cristaux, F. 121°,5, *ester diméthylique* $C_9H_{14}O_4$, Eb_{25} : 138-138°,5 ; *diamide* $C_7H_{12}O_2N_2$ préparée par action de NH_3 liquide, solide blanc, F. 224°. Cependant tous les essais effectués en vue d'obtenir l'anhydride nor-camphorique étant restés négatifs, il est possible que l'acide obtenu soit l'acide *trans* et non l'acide *cis*, bien que son point de fusion et ses propriétés chimiques l'identifient au composé *cis* de la littérature. III. Les essais de condensation de l'acétone avec (I) en vue de la synthèse de l'acide apo-camphorique ont été négatifs. IV. La condensation de l'ester méthyl-cyclopentanone-carboxylique (V) avec deux molécules d'aldéhyde formique donne l'*ester dihydroxy-5.5-méthyl-2-cyclopentanone-1-carboxylique* $C_{11}H_8O_5$ (VI). F. 78°.

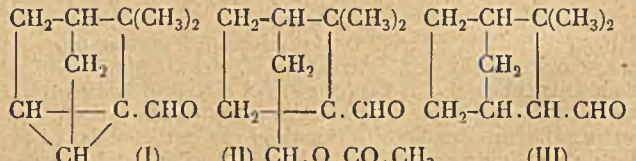
Sur l'ω-benzoylcamphène ; Asahina Y. et Sano T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 747-753). — La déshydratation de l'ω-benzoylbornéol par SO_4KH, à 180-190°, ne donne pas l'ω-benzoylcamphène attendu mais le *phényl-5-camphylidène-2.3-dihydro-2.3-furan* (I), huile, Eb_4 : 145-150° ; l'oxydation de (I) par MnO_4K donne de la camphénilone, *semicarbazone*, F. 224°, de l'acide benzoïque, et de l'ω-*benzoyltricyclène* (II), F. 59-60°, Eb_5 : 155°, *semicarbazone*, F. 210-211°. La réaction de C_6H_5MgBr sur (II) fournit le *diphényl-11-tricyclényl-2-*



éthylène, F. 70-71°. La réaction de C_6H_5MgBr sur (I) donne un *hydrocarbure* $C_{23}H_{24}$, $Eb_{0.08}$: 172-173°, oxydé par O_3 en benzophénone et en un *acide tricyclénique* $C_{10}H_{14}O_2$, F. 151°, et oxydé par MnO_4K en $C_{23}H_{26}O_2$, F. 160°, et $C_{10}H_{16}O_3$, F. 190-192°. L'ω-*benzoylcamphène*, huile, $Eb_{0.03}$: 125-127°, a été obtenu en chauffant avec SO_4H_2 dilué la cétimine résultant de l'action de C_6H_5MgBr sur le camphénylidène-acétonitrile ; son oxydation par MnO_4K donne de l'acide benzoïque, de la camphénilone et de l'ω-benzoyltricyclène ; il réagit avec C_6H_5MgBr pour former $C_{23}H_{26}O$, $Eb_{0.02}$: 150-154°, lequel est déshydraté par l'anhydride acétique en un *hydrocarbure* $C_{23}H_{24}$, $Eb_{0.01}$: 150-154°, oxydé par O_3 en benzophénone et acide tricyclénique F. 151°, et par MnO_4K, en diphényl-1.1-tricyclényl-2-éthylène.

Sur le mécanisme de la sulfonation du camphre ; Lipp P. et Knapp H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 915-921). — L'acide camphre-ω-sulfonique doit se former par l'intermédiaire de l'oxy-1-camphène car la sulfonation de ce dernier donne cet acide ω-sulfonique. Les auteurs confirment Asahina, Samo et Mayekawa (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1938, **71**, 312) qui considèrent le composé $C_{12}H_{18}O_5S$ de Frèrejacques (*C. R.*, 1926, **183**, 607) comme une acétoxysultone ; ce composé ne peut être un anhydride mixte acétique-sulfonique d'un ester sulfurique, car son hydrolyse par la baryte sépare le groupe acétique et non le groupe sulfoné ; il ne fixe ni Br ni H. La réaction de O_3 sur l'oxy-1-camphène ne donne pas de CH_2O mais du camphre. L'oxy-1-camphène a été hydrogéné sur Pt en *oxy-1-isocamphane*, F. 113°,5-114°.

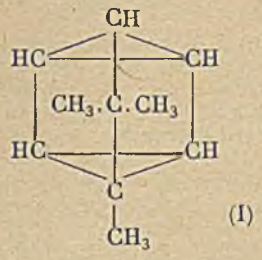
Contribution à l'étude de l'ω-nitrocamphène ; Lipp P., Bräucker H. et Sauer H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1146-1150). — La réduction de l'ω-nitrocamphène par Zn + acide acétique fournit l'oxime correspondante mélangée d'un dérivé O-acétylé de cette oxime : l'hydrolyse de ce dernier, qui est le plus abondant donne le *tricyclal* (I), et son hydrolyse avec trans-



position, l'*aldéhyde acétoxy-2-apocamphane-carbonique* (II), Eb_{13} : 128-131°, *semicarbazone*, F. 216°,5-217°,5, oxydée par MnO_4K en *acide acétoxy-2-apocamphane-carbonique*, F. 121-122°, *chlorure d'acide*, $Eb_{0.3}$: 111-113°, *amide*, F. 99-100°, acide *oxy-2-apocamphane-carbonique*, F. 225-226° ; l'hydrolyse de l'oxime donne l'*aldéhyde camphénilanique* (III) Eb_3 : 76-82° ; il se forme aussi, par réduction de cette dernière, de l'*isocamphanol*, se sublimant

à 63-64°,5 *p-nitrobenzoate*, F. 143-149°, l'oxime est déshydratée en *nitrile isocamphénilanique* Eb_8 : 93°,5-96°.

Recherches sur la préparation d'un hydrocarbure tétracyclique de la série du camphane; Lipp M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 1-6). — Les auteurs ont essayé, sans y réussir, de préparer l'hydrocarbure tétracyclique (I), par les réactions suivantes :



(I)

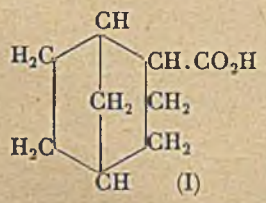
La *cyclocamphanylamine-1*, Eb_{12} : 125-132°, *phénylurée*, se sublimant sans F. vers 150°, est transformée en *éthyluréthane* $C_9H_{14}>CH.NH.CO_2C_2H_5$, Eb_9 : 142°, puis en dérivé N-nitrosé, et ce dernier par l'action de CH_3ONa en diazo $C_9H_{14}>CN_2$, dont la déc. aurait pu donner (I) ; la déc. de ce diazo fournit en réalité, principalement un *alcool* $C_{10}H_{16}O$, F. 160-163°, se sublimant à 82-84°, $\alpha_D^{20} = +27°,72$, dont l'oxydation donne de la cyclocamphanone-2, et en petite quantité un *éther méthylique* $C_{10}H_{15}OCH_3$, Eb_{12} : 64°, et un peu d'uréthane ci-dessus ; la formation de cet alcool indique que le diazo doit se trouver sous la forme diazotate :

$$C_9H_{14}>CH.N=NONa,$$

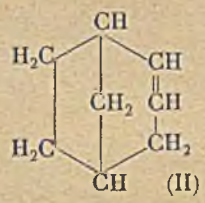
dont la déc. donne naissance au sel de Na de l'alcool.

Sur l'isocyclocamphanol-2; Lipp M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 6-12). — Tandis que l'hydrogénation du camphre par Na et l'alcool donne le bornéol, l'hydrogénation catalytique, en présence de Pt Vavon, sous 40-60 atm., fournit, dans l'acide acétique, de l'isobornéol, et dans l'hexahydrotoluène de l'épiisobornéol. L'hydrogénation de la cyclocamphanone-2 par Na et l'alcool donne le *cyclocamphanol-2*, stable, F. 174-176°, *dinitrobenzoate*, F. 138°, et par voie catalytique, sur Pt, l'*isocyclocamphanol-2*, F. 180°, *dinitrobenzoate*, F. 113°, ce dernier se transpose en cyclocamphanol-2 par action de Na dans C_6H_6.

Sur le mésométhylène-1.5-cycloheptane, l'homologue bicyclique annulaire du norcamphane ; v. Braun J. et Reitz J. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 273-275). — L'acide *méso*-méthylène-cycloheptane-carbonique est transformé, par l'intermédiaire de l'azide correspondante en *amino-2-méso-méthylène-1.5-cycloheptane* (I) Eb_{14} : 69-70°, *chlorhydrate*,



(I)

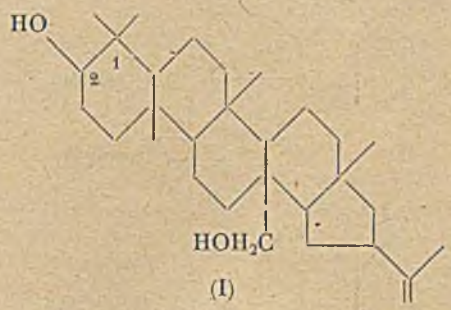


(II)

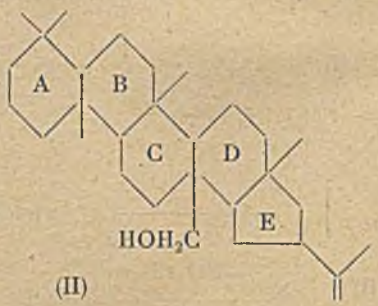
déc. à 275-280°, *picrate*, F. 180°, méthylé en *diméthylamino-2-méso-méthylène-1.5-cycloheptane*, Eb_{13} : 83°, *chlorhydrate*, très hygroscopique, *chloroplatinate*, F. 173°, *picrate*, F. 197° ; la distillation du sulfométhylate avec la baryte donne aussi 45 0/0 de *méso-méthylène-1.5-cycloheptène-2* (II), Eb_{13} : 132°, hydrogéné en *méso-méthylène-1.5-cyclopentane*, C_8H_{14}, $D_4^{16.5} = 0,8714$.

Recherches sur les synthèses dans la série du camphane. V. Synthèse du bicyclo-1.2.2-heptanedione dicarboxylate d'éthyle à partir du cyclopentanone-2.5-dicarboxylate d'éthyle; Guha P. C. et Hazra G. D. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 107-110). — Le dérivé monosodé du cyclopentanone-2.5-dicarboxylate d'éthyle réagit avec une molécule de bromacétate d'éthyle pour donner deux formes isomères, cis et trans, du *dicarbéthoxy-2.5-cyclopentanone-5-acétate d'éthyle*, Eb. : 145-160° C/3 mm. Ce triester de cyclopentanone, par traitement avec Na en suspension benzénique donne naissance à un produit contenant de l'ester bicyclo-1.2.2-heptanedione dicarboxylique qui n'a pas pu être isolé du produit de Dieckmannisation, car il se décompose au cours de la distillation, même sous 2 mm. de pression. Par hydrolyse et décarboxylation on le transforme en *acide bicyclo-1.2.2-heptanedione-carboxylique*.

Contribution à la connaissance des triterpènes (57e com.). Sur la désoxy-2-bétuline et la désoxy-2-allobétuline ; Ruzicka L. et Heineman S. D. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1512-1519). — La position du OH primaire de la bétuline (I) n'étant pas encore fixée, les recherches sur l'allobétuline doivent permettre de résoudre ce problème. Dans ce but les auteurs ont préparé la *désoxy-2-allobétuline*, petites feuilles brillantes, F. 234-235°, $\alpha_D + 54°$. Ce composé est obtenu par réduction de l'allobétulone selon la méthode de Wolff-Kishner, ou par cyclisation dans $CHCl_3.HCO_2H$ de la désoxy-2-bétuline. La préparation de ce dernier corps est réalisée en partant du monacétate-2 de bétuline dont on fait le phénylcarbamate, F. 226°,5-227°, puis par saponification partielle le phénylcarbamate de la bétuline, prismes, F. 228-232°, qui oxydé par CrO_3 donne l'ester de la bétulone, F. 226°,5-227° ; cet ester par réduction et saponification simultanée fournit la désoxy-2-bétuline (II), F. 140-141°, $[\alpha]_D = +16°$ (acétate, aiguilles,



(I)



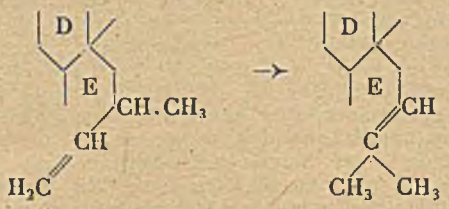
(II)

F. 164-164°,5), coloration jaune avec $C(NO_2)_4$.

(Allemand.)

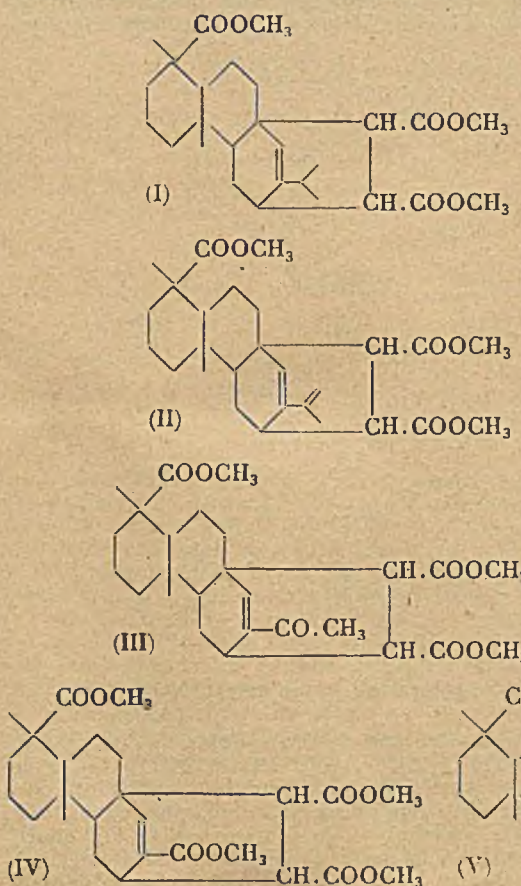
Sur la constitution de l'onocérine ; Zimmermann J. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1110-1113). — Pour éclaircir la nature de la transformation, sous l'influence des acides, de l'α-onocérine en β-onocérine, on a étudié les produits d'hydrolyse de leurs ozonides. L'α-onocérine donne de la formaldéhyde et pas d'acétone, la β-onocérine donne de l'acétone et pas de formaldéhyde.

Les deux isomères manifestent, par titration à l'acide perbenzoïque, deux doubles liaisons. La transformation d'α- en β-onocérine s'accompagne vraisemblement du déplacement de la double liaison dans le cycle ouvert E.

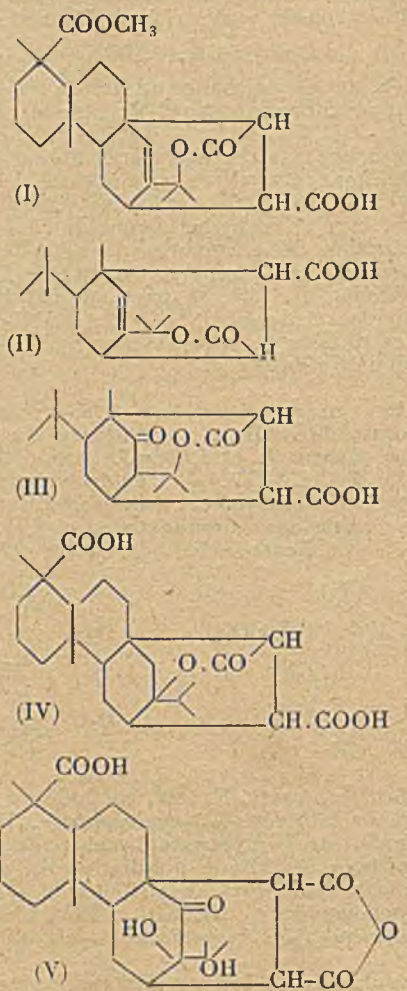


Dans les produits d'ozonolyse de l'α-onocérine, on peut caractériser un diol dicarbonylé en C_{28}, transformable en un diacétate et en une diacétyldioxime. (Allemand.)

Contribution à la connaissance des diterpènes (43e communication). Sur la position des doubles liaisons de l'acide lévo-pimarique ; Ruzicka L. et Kaufmann St. (*Helv. Chim Acta*, 1940, **23**, 1346-1356). — L'ester triméthylique du produit d'addition de l'anhydride maléique et de l'acide lévo-pimarique (I) donne par ozonisation deux triesters. L'un (F. 124-126°) est un produit de déshydrogénation (II) de la matière première, qu'il reproduit par hydrogénation catalytique. L'autre est un triester cétonique (III) F. 168-169° dont l'hydrogénation catalytique donne un alcool F. 128-129°. Les spectres d'absorption de ces substances indiquent que la double liaison du produit d'addition primitif (et par suite une de celles de l'acide lévo-pimarique) est voisine de la chaîne latérale isopropylique. L'oxydation par l'hypobromite, suivie de méthylation au diazométhane, transforme le triester cétonique (III) en un ester tétraméthylique (IV) F. 152-153°. Le triester cétonique (III), réduit en dérivé éthylé par Zn + ClH, puis déshydrogéné par Se, donne le méthyl-1 éthyl-7 phénanthrène F. 86-87°. De même le triester cétonique (III) donne par traitement à C_2H_5MgI, puis déshydrogénation par Se, le méthyl-1 sec-butyl-7 phénanthrène. Ces faits sont interprétables par les formules de structure suivantes : qui correspondent, pour l'acide lévo-pimarique, à la structure (V). (Allemand.)

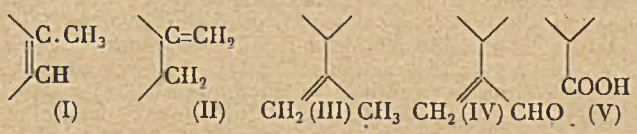


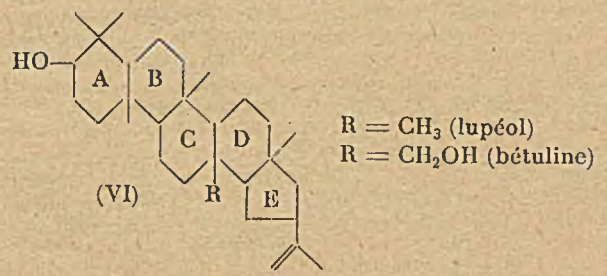
Contribution à la connaissance des diterpènes (44e communication). Sur l'action de l'ozone et du permanganate sur le produit d'addition de l'anhydride maléique et de l'acide lévo-pimarique; Ruzicka L. et La Lande W. A. jr. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1357-1366). — L'action de l'ozone sur le produit d'addition de l'anhydride maléique et de l'ester méthylique de l'acide lévo-pimarique permet d'isoler deux nouvelles substances isomères F. 289-290° et 226-227°, esters monométhyliques de diacides à fonction lactonique, pour lesquels on suggère les structures (I) ou (II). L'ester diméthylique correspondant au corps fondant à 226-227° fond à 182-183°. Un 3e produit, déjà signalé, de l'ozonisation est une cétone F. 252-253°, structure possible (III). L'oxydation permanganique du produit d'addition de l'anhydride maléique et de l'acide lévo-pimarique donne deux acides lactone-dicarboniques. L'un $C_{24}H_{32}O_6$, F. 211-212° est l'acide correspondant aux esters monométhyliques (I) ou (II). L'autre $C_{24}H_{34}O_6$, F. 250-252°, ester diméthylique F. 218-220° a la structure possible (IV). A son tour, l'acide F. 211-212, oxydé par



MnO_4K donne un monoacide cétonique $C_{24}H_{32}O_8$, F. 307 308°; structure possible (V), ester méthylique F. 276-278°; diacétate F. 273-275° (Allemand.)

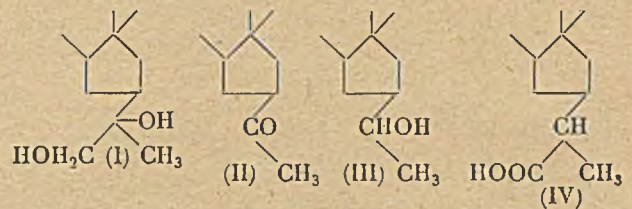
Contribution à la connaissance des triterpènes (54e communication). Sur le lupénal et le lupénalol et leurs transformations ; Ruzicka L. et Rosenkranz G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1311-1324). — Le produit de l'oxydation de l'acétate de lupéol par SeO_2 est l'acétate, non d'une cétone-alcool, comme il avait été supposé (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 144), mais d'un aldéhyde-alcool, nommé lupénalol F. 224-226°. De même, l'oxydation par SeO_2 de l'α-lupène donne un aldéhyde, le lupénal, F. 203°. Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet, comparés à ceux de substances analogues, confirment la nature aldéhydique de ces produits. L'oximation de l'acétate de lupénalol s'accompagne de l'élimination du groupe acétyle et donne l'oxime du lupénalol F. 245-246°, dont la réacétylation par l'anhydride acétique conduit, par élimination d'eau, au nitrile de l'acide acétyl-lupénolique. F. 254°. L'oxydation de l'acétate de lupénalol par CrO_3 amène la perte de 2 atomes de carbone avec formation d'un acide saturé $C_{31}H_{50}O_4$, dénommé acide acétyl-bis-nor-lupanolique F. 271-272° (ester méthylique F. 236-237°). La saponification du groupe acétyle donne l'acide bis-nor-lupanolique $C_{28}H_{46}O_3$, F. 261-262° (ester méthylique F. 221-223°). D'une façon analogue, l'oxydation du lupénal par CrO_3 donne un acide saturé $C_{28}H_{46}O_2$, l'acide bis-nor-lupanique F. 238-240°, et le produit de l'oxydation de l'acétate de lupéol par CrO_3 (F. 267-268°) est l'acétyl-nor-lupanolone, dont la saponification donne la nor-lupanolone $C_{29}H_{48}O_2$, F. 234-236°. D'après ces résultats, la double liaison des dérivés du lupène ne serait ni cyclique (I), ni liée à un méthylène semi cyclique (II), mais liée à un groupe isopropényle. Il en résulterait les structures partielles (III), (IV), (V) pour le





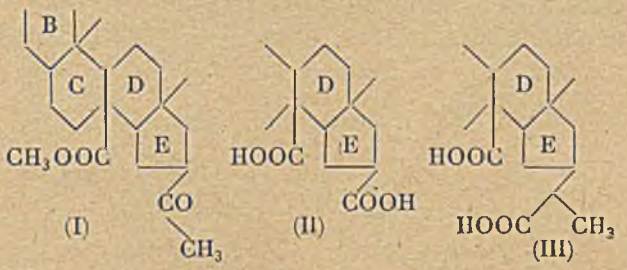
lupéol, le lupénalol, l'acide bis-nor-lupanique. Le lupéol et la bétuline auraient alors un cycle pentagonal, avec la structure (VI), compatible avec les produits de leur déshydrogénation. (Allemand.)

Contribution à la connaissance des triterpènes (55e communication). Sur les produits d'oxydation de la bétuline et de son diacétate; Ruzicka L. et Brenner M. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1325-1337). — La double liaison de la bétuline peut être hydroxylée par oxydation au moyen de OsO_4. La dioxy-dihydro-bétuline formée (I), F. 303-305° (sous vide) donne par oxydation periodique une cétone (II), la dioxy-nor-lupanone F. 229-231°. L'oxydation du diacétate de bétuline par CrO_3 donne 2 acides diacétoxy-monacarboniques isomères et le diacétate de la dioxy-nor-lupanone, F. 190°, hydrogéné catalytiquement en diacétoxy-nor-lupanol, F. 252-254°, structure partielle (III). Les 2 acides sont les acides (+) et (—) diacétoxy-lupaniques, séparables sous forme d'esters méthyliques (ester méthylique (+) F. 234-236° ; ester (—) F. 212-213°), et de structure partielle probable (IV). L'oxydation du diacétate



de bétuline par O_2H_2 donne, outre les 2 acides ci-dessus, des corps neutres parmi lesquels on a isolé l'ester formique du diacétoxy-nor-lupanol F. 235-237°, dont la saponification totale conduit au nor-lupanetriol F. 313-317°. (Allemand.)

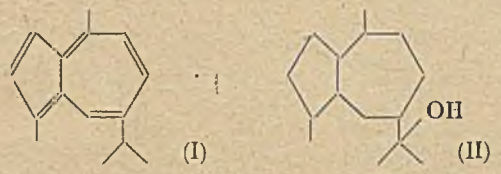
Contribution à la connaissance des triterpènes (56e communication). Sur l'oxydation du monoacétate de bétuline et de l'ester méthylique de l'acide acétyl-bétulinique par le trioxyde de chrome ; Ruzicka L. et Lamberton A. H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1338-1345). — L'oxydation de l'ester méthylique de l'acide acétyl-bétulinique par CrO_3 à 80-90° donne un mélange de produits qu'on a séparés par traitement avec des solutions de CO_3Na_2 et ONa. On a ainsi isolé un corps neutre, ester méthylique de l'acide nor-lupanolonique (I) F. 250-252°, l'ester monométhy-



lique (F. 274-276°) de l'acide dicarbonique A (II), l'ester monométhylique (F. 259-260°) de l'acide dicarbonique E (III). Ces réactions déterminent la constitution probable des acides dicarboniques A et E, obtenus précédemment en oxydant par O_3Cr_2 le monoacétate de bétuline. La déshydrogénation des acides A et E par le sélénium donne le triméthyl-1,5,6 naphtalène. (Allemand.)

Contribution à la connaissance des sesquiterpènes-44e. Sur le squelette carboné du guaïol et du guaïazulène ; Pattner Pl. A. et Lemay L. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 897-911). — Par hydrogénation le guaïol donne le *dihydroguaïol* (F. 78-79°; $[\alpha]_D$ — 54°) (dinitrobenzoate F. 150°; α_D — 14°,2). Le meilleur rendement, 60 0/0, est obtenu par hydrogénation à 100° sous 100 at. en présence de Ni-Raney. On peut en outre isoler les dinitrobenzoates de deux isomères dextrogyres, aiguilles F. 135° et cristaux F. 144°. Par déshydratation (les meilleures conditions étant réalisées en présence de SO_4KH) le dihydroguaïol donne le *dihydroguaïène*, $[\alpha]_D$ = —59°. L'action de O_3 fournit des mélanges de différentes cétones suivant la matière première, dont on isole des semicarbazones $C_{17}H_{23}ON_3$, F. 205-206°, α_D — 81°,4, F. 196-197°, α_D + 17°,5. A partir de la première correspondant au dihydroguaïol F 79° on obtient la cétone dont la constitution la plus probable en fait la *diméthyl-2.6-bicyclo-(0.3.5)-décanone*. Eb_{11} : 130-131°. Elle est réduite en présence de Ni-Raney en alcool, Eb_{10} : 130-134° qui perdant OH_2 par chauffage

en présence de SO_4KH donne le *diméthylazulène-1.4* identifié par comparaison avec le produit synthétique (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 907). On peut attribuer avec le plus de vraisemblance la formule I au guaïazulène et II au dihydroguaïol.

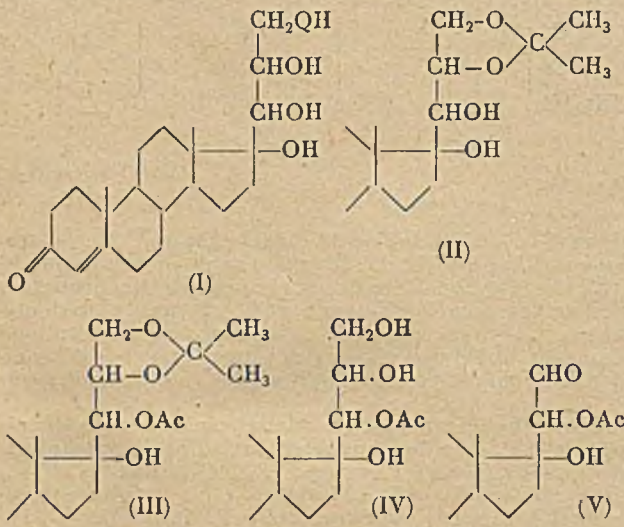


(I) (II)

(Allemand.)

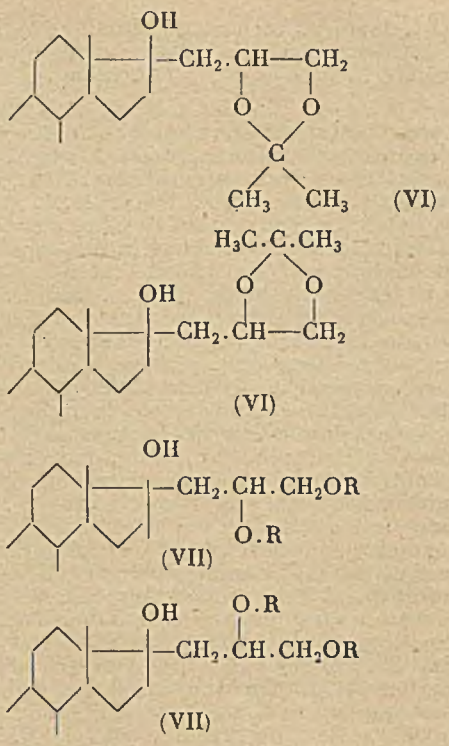
Contribution à la connaissance des sesquiterpènes (45e com.). Synthèse du 1.4-diméthylazulène; Plattner Pl. A. et Wyss J. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 907-911). — Le diméthyl-1.4-indane se condense par chauffage avec l'éther diazoacétique. Le produit de condensation est saponifié, puis distillé en présence de charbon-palladium. On obtient le diméthyl-1.4-azulène, huile bleue (trinitrobenzénate, aiguilles noires, F. 177-178°; picrate, aiguilles noires, F. 142-143°). Spectre d'absorption. (Allemand.)

Sur les constituants de la cortico-surrénale (41e communication). Monoacétate-20 de prégnène-4-one-3-al-21-diol-17.20; Von Euw J. et Reichstein T. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1114-1125). — En vue d'étudier son rôle biologique comme constituant éventuel des extraits des surrénales, on a réalisé la synthèse partielle d'un aldéhyde-alcool du groupe des dérivés de la progestérone. En traitant la [trioxy-α,β,γ propyl] testostérone (I) par l'acétone et SO_4Cu



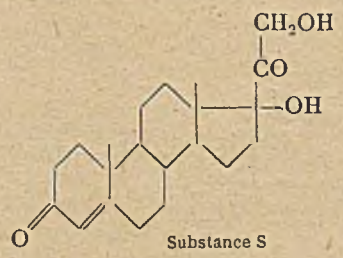
(I) (II) (III) (IV) (V)

anhydre, on obtient le composé acétonique (II), F. 235-236° dont l'acétylation par l'anhydride acétique et la pyridine donne le monoacétate (III), F. 221-223°. Le chauffage avec l'acide acétique aqueux élimine l'acétone en donnant le triol (IV), F. 210-211°,5. En remplaçant l'acétone par la cyclohexanone, on obtient une série de composés analogues aboutissant au même triol (IV). L'oxydation périodique du triol (IV) conduit enfin à l'acétate d'un aldéhyde-diol (V), *monoacétate-20 de prégnène-4 one-3 al-21 diol-17,20*, F. 206-208°. Semicarbazone se décomposant sans fondre à 190°. Au cours d'autres essais de synthèse, on a préparé les 2 stéréoisomères (VI) séparables par analyse chromatographique, ainsi que les 2 dibenzoates stéréoisomères correspondants (VII).



(Allemand.)

Sur les constituants de l'écorce des surrénales (42e communication). Synthèse partielle de la substance S; Reichstein T. et von Euw J (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1258-1260). — Le monoacétate-20 de prégnène-4 diol-17,20 one-3 al-21 dont la préparation est décrite dans une communication précédente (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1114-1125) est saponifiable par CO_3HK en solution méthanol. Le diol-aldéhyde obtenu, chauffé dans la pyridine, se transpose en diol-cétone, F. 200-205° (déc.) identique à la substance S naturelle.



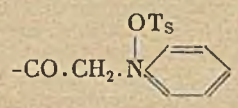
Substance S

(Allemand.)

Constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (34e com.). Désoxycorticostérone et autres dérivés du prégnane à partir des acides étio-lithocholique et 3-β-oxy-étio-cholannique; Reichstein T. et Fuchs H. G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 658-669). — Par réduction au moyen de l'oxyde de platine en atmosphère d'hydrogène du céto-3-étiocholénate-4 de méthyle il se forme surtout les *esters méthyliques des acides étiolithocholique et β-hydroxy-3-alloétiocholannique*, F. 133-135°, $[\alpha]_D^{15} = +57°,2 \pm 4$, $[\alpha]_{5461}^{15} = +68°,2 \pm 3$; *dérivé acétylé*, F. 122-124°, $[\alpha]_D^{15} = +54° \pm 3$, $[\alpha]_{5461}^{15} = 63°,9 \pm 5°$. Ces deux esters donnent par oxydation chromique le même ester de l'acide céto-3-étiocholannique, F. 145-147° (cor.). L'acide étiolithocholique est transformé par l'intermédiaire du chlorure de son dérivé acétylé en *acétate du diazo-21-prégnanolone-3α.20*, F. 76-84° (déc.), cristaux jaunes,

puis en diazo-21-prégnanolone-3α,20, F. 174-178° (déc.). Le dérivé diazoïque donne par chauffage dans CH_3CO_2H l'*acétate-21 de prégnanediolone-3α,21.20*, cristaux incolores, F. 179°,5-181°, $[\alpha]_D^{18} + 109,4° \pm 2°$. L'oxydation chromique de l'hydroxyle libre donne l'acétoxy-21-prégnanedione-3.20, F. 140°151°, $[\alpha]_D^{17} = +109°,0$. La diazoprégnanolone-21.3 α.20, soumise à l'action de HCl gazeux, livre la chloroprégnanolone-21.3 α-20 qui est oxydée en *chloro-prégnanedione-21.3 α.20*, F. 185-189°. L'acétoxy-prégnanedione-21.3.20, qui peut encore être préparée par acétylation du corps précédent ou à partir de la diazoprégnanolone-21.3 β.20, transformé intermédiairement en acétoxy-prégnanolone-21.3 β.20, F. 119-123°, livre par traitement à $Br.CH_3.CO_2H_2$, puis à la pyridine l'*acétate de désoxycorticostérone*, aiguilles, F. 154-158°. La diazo-alloprégnanolone-21.3.β.20 traitée par HCl gazeux ou BrH donne la *chloro-alloprégnanolone-21.3 β.20*, cristaux incolores, F. 157-159° (corr.) ou la *bromo*..... F. 144-145°,5 (corr.) qui sont oxydées en *chloro-alloprégnanedione-21.3.20*, F. 186-194° ou *bromo*....., cristaux incolores, F. 177-179°.
(Allemand.)

Constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (35e com.). Esters phosphoriques et p-toluènesulfonique de la désoxy-corticostérone et des substances voisines; Reichstein T. et Schendler W. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 669-674). — Le chlorure de « tosyle » qui habituellement réagit aisément sur les fonctions alcool primaire, ne donne pas les esters attendus avec le désoxycorticostérone et autres dérivés du prégnane à chaîne latérale $-CO-CH_2OH$, Les « tosylesters » qui cependant ont pu être préparés à partir des diazoacétoxyprégnénone-21.3.5.20, diazoprégnénolone-21.5.3.20, diazoprogestérone-21 (F. des tosylesters 120-121°, 123-124°, tablettes incolores, F. 170-171°) sont très réactifs. Avec la pyridine ils livrent des sels de pyridine quaternaire :

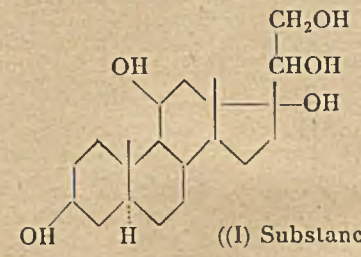


avec INa dans l'acétone ils donnent les iodocétones : *iodoacétoxy-prégnénone-21.3.5.20*, F. 129-131°; avec BrNa dans le méthanol les bromocétones : *bromoprégnénolone-21.5.3.20*, F. 149-151°; avec $(CH_3)_4NCl$ les chlorocétones : *chloroacétoxyprégnénolone-21.3.5.20*, F. 155-156°, et avec CO_3K_2 les cétols. Le diazoprogestérone-21 livre avec l'acide phosphorique anhydre, dans le dioxane, l'ester phosphorique, dont le sel de sodium est facilement soluble dans l'eau. L'essai biologique n'a pas permis de fixer si cette substance intervient dans l'organisme au cours du processus de phosphorylation. (Allemand.)

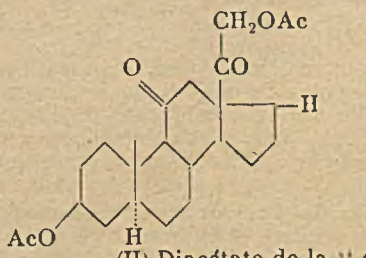
Constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (36e com.). Démonstration de la position de la double liaison dans la corticostérone; Reichstein T. et Fuchs H. G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 676-683). — L'acétate de déshydrocorticostérone oxydé par CrO_3 ou l'acide periodique, puis estérifié par le diazométhane se transforme en dicétoétiocholénate-3.11.4 de méthyle, qui traité par O_2 puis par Zn donne le *cyclopentano-1.2-diméthyl-2.5-dicéto-4.6-décaline-propanoïque-5-carboxylate de méthyle-3'*, F. 165-170° (corr.). Celui-ci réduit par Zn-Hg-HCl fournit le cyclopentano-1.2-diméthyl-2.5-décaline-propanoïque-5-méthanoïque-3' purifié grâce à son dianilide. Ce corps obtenu en très faible quantité par ce procédé se prépare encore par ozonisation du cétoétiocholénate-3.4 de méthyle, donnant le *cyclopentano-1.2-diméthyl-2.5-décalone-6-propanoïque-5-carbonate de méthyle-3'*, F. 159-161°, $[\alpha]_D^{17} = +7°,70$ qui est réduit, F. 263-266° (corr.) $[\alpha]_D^{17} + 53°,7$ (*diméthyl ester*, aiguilles, F, 65-66°; *dianilide*, F. 177-179 $[\alpha]_D^{17} = +82°,8$). La double liaison de la corticostérone est donc très vraisemblablement en 4.5. La progestérone traitée par O_3 donne l'(*acéto-3'-cyclopentano*)-*1.2-diméthyl-2.5-décalone-6-propanoïque-5*, F. 173,175° $[\alpha]_D^{17} = 108°$, qui réduit livre le (*éthyl-3'-cyclopentano*)-*1.2-diméthyl-2.5-décaline-propanoïque-5*, aiguilles fondant en deux stades, F. 126° et 141-145° (corr.) $[\alpha]_D^{15} = +8°,6$. (Allemand.)

Constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (37e com.). Réduction de l'hydroxyle en 21 de la corticostérone et des cétols analogues; Reichstein T. et Fuchs H. G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 684-688). — En traitant la désoxycorticostérone par le chlorure de tosyle en milieu $CHCl_3$-pyridine, on obtient un mélange de l'ester et de la chloro-désoxycorticostérone si les solutions sont diluées et sans excès de pyridine; ce mélange est transformé par INa en iodocétone très instable, qui traitée CH_3CO_2H + un peu de Zn, fournit avec un bon rendement la progestérone, F. 125-127°. Des opérations identiques permettent d'obtenir l'*hydroxy-11-progestérone*, F. 187-188° $[\alpha]_D^{17} = 3,89°$ qui est oxydée en *céto-11-progestérone*, F. 172-174° $[\alpha]_D^{17} = 238°,5$. L'hydroxy-11-progestérone possède tout au plus une très faible action (au plus 1/6 de celle de la progestérone) hormone du corps jaune. (Allemand.)

Constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (38e com.). Transformation de la substance A en substance N; Shoppee C. W. et Reichstein T. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 729-739). — La « substance A » (1) Reichstein T. (*Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 29) est acétylée en milieu pyridinique, on obtient le triacétate, F. 219-220°, qui, chauffé dans le toluène avec de la poudre de zinc, donne un corps voisin, mais non identique, au diacétate de la substance R, isolé précedemment. Il s'agit d'une isomérie portant sur C_{17}, car s'il n'est pas possible de passer directement au diacétate R, on peut oxyder par CrO_3, obtenir ainsi un composé portant la même isomérie, le diacétate de la substance iso-17-N, feuillets, F. 131-132°, $[\alpha]_D^{14} = -44°$, transposable facilement par HCl en diacétate de la substance N (II) qui a été



((I) Substance A)

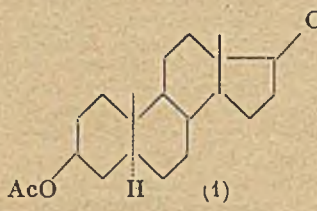


(II) Diacétate de la " substance N "

isolée de la surrénale (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1185). Le diacétate de iso-17-N peut être également préparé par oxydation au moyen de CrO_3 du triacétate de A; le triacétate-3.20.21 d'alloprégnanetétrolone-3 β.17.20.21.11 ainsi obtenu étant alors traité par Zn dans

le toluène, permet de passer d'un composé de la corticosurrénale de la série $C_{21}O_5$ la « substance A » $C_{21}H_{35}O_5$ en un autre de la série $C_{21}O_4$, la « substance N » $C_{21}H_{33}O_4$ ce qui vient à l'appui de la conception de la similitude de position des O dans les deux séries. (Allemand.)

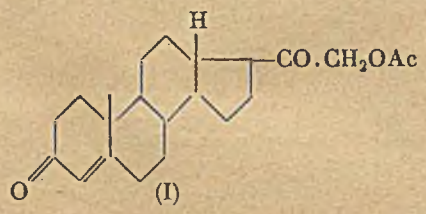
Constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (39e com.). Preuve chimique de l'existence d'un atome d'oxygène en position-3; Shoppee C. W. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 740-746). — L'« iso-R-diacétate » traité à chaud par CH_3CO_2H-HCl perd un OH_2 par scission du OH en 11, petites aiguilles, F. 142°, propriété qui semble commune aux 11 hydroxystéroïdes, L'androstanediolone-3.11.17 qui dérive de la « substance A » par oxydation, se transforme par le même traitement en androsténolone-11-(?)-3.β.17 (dérivé acétylé, F.102° $[\alpha]_D^{14}+110°,8$). Le même acétate est obtenu en distillant sur SO_4KH



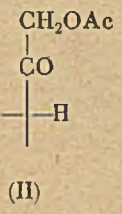
(I)

l'acétate androstanediolone. Par réduction, en présence de O_2Pt, puis acétylation on obtient le diacétate d'androstanediol-3 β.17 trans (I), F. 127-129° $[\alpha]_D^{14}=+1,3°$, qui saponifié et oxydé par CrO_3 livre l'androstanedione, F. 132-134°. La position en 3 de l'oxygène ayant été incontestablement établie pour ces deux corps, ces diverses substances de la corticosurrénale possèdent un O en 3. (Allemand.)

Constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (40e com.). La 17-isodésoxycorticostérone; Shoppee C. W. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 925-934). — L'acétate-17 α-isodésoxycorticostérone (I) est obtenu par ébullition dans le toluène en présence de zinc du diacétate-20.21, de prégnène-4-triol-17.20.21-one-3. On peut en isoler deux modifications, prismes incolores, F. 137-138° et feuillets, F. 172° $[\alpha]_D^{17}=-26°$. Chauffé en présence de ClH il est facilement transposé en acétate de désoxycorticostérone déjà connu $[\alpha]_D^{17}=+169°,5$ (II). Il est facilement saponifié en isodésoxycorticostérone, prismes, F. 179-181°, qui oxydée par l'acide periodique se transforme en acide 17-iso-céto-3-étiocholénique-4, F. 191-195° (ester méthylique), F. 115-116°. Cet acide et son ester ne se transposent pas par ébullition en présence de ClH. (Allemand.)

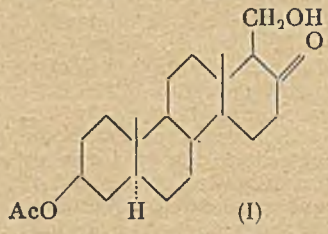


(I)

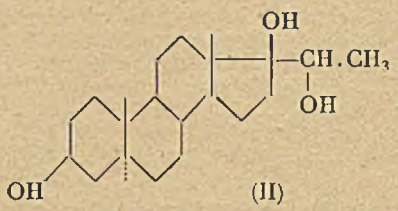


(II)

Constituants de la corticosurrénale et substances apparentées (43e com.). Le quatrième isomère allopregnanetriol-(3 β.17.20); Prins D. A. et Reichstein T. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1440-1501). — La substance K soumise à une succession de réactions : action du chlorure de tosyle, de INa, de H_2 en présence de Ni-Raney, acétylation, donne une substance cristallisée $C_{25}H_{38-40}O_5$ octaèdres, F. 188-190°, $[\alpha]_D^{16}=0°$. Ce même corps est également préparé par action de ClH alcoolique sur le triacétate de la « substance K », puis acétylation du produit obtenu. Il y aurait une transposition et il répondrait à la formule (I).



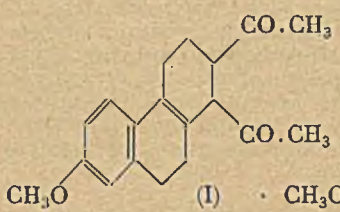
(I)



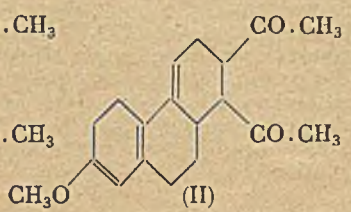
(II)

L'action de CH_2MgBr sur le diacétate de formyl-17-androstènediol-3β.17α permet d'isoler le quatrième isomère *allo-prégnanetriol-3β.17α.20β* (II), aiguilles, F. 235° $[\alpha]_D^{12}=-8°,7$; diacétate, F. 203-204° $[\alpha]_D^{16}=10°,9$, Dégradé au moyen de l'acide periodique il donne la *t*-androstérone et CH_3CHO. (Allemand.)

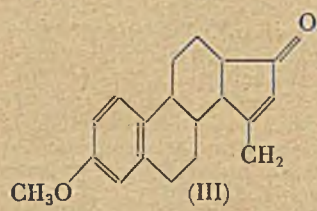
Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. (63e com.). Recherches pour la synthèse d'œstrogènes avec utilisation de l'α.β-diacétyléthylène; Goldberg M. W. et Müller P. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 831-840). — L'α-tétralone condensée avec le bromure d'acétylène magnésium fournit avec un bon rendement l'éthynyl-1-tétralol-1, qui est hydrogéné en vinyl-1-tétralol, lequel par perte de OH_2 se transforme en éthylnaphtalène, F. 98°. La déshydratation de l'éthynyltétralol fournit l'éthynyl-1-dihydro-3.4-naphtalène. La méthoxy-6-tétralone-1 se condense avec CH≡CBrMg en éthynyl-1-méthoxy-6-dihydro-3.4-naphtalène, qui peut être hydrogéné en présence de Pd en vinyl-1-méthoxy-6-dihydro-3.4-naphtalène, lequel se condense avec l'α.β-diacétyléthylène, en formant deux composés isomères $C_{19}H_{22}O_3$ (I), F. 174-175°, (II) F. 107-108°. Ceux-



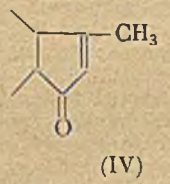
(I)



(II)



(III)



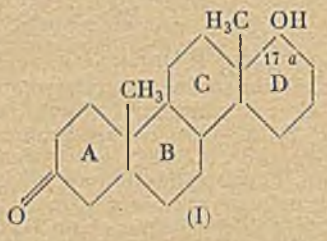
(IV)

ci sont hydrogénés en *diacétyl-1 2-méthoxy-7-octahydrophénanthrène-1.2.3.4.9.10.11.12*, F. 127-128°. Le produit (I) est assez facilement décyclisé en présence de méthylate de sodium par perte de OH_2 et de H_2 en *ester méthylique de la méthyl-15-déhydro-15-n-nor-équilénine*, F. 116-117° ou sur l'isomère. Le dérivéhydrogéné de I et II cyclisé de façon identique donne naissance à l'*ester méthylique de la méthyl-15-déhydro-15-*

n-nor-œstrone III ou son isomère IV, F.181-183° (*oxime*, F. 185-186°), saponifiable en méthyl-45-déshydro-15-*n*-nor-œstrone.

(Allemand.)

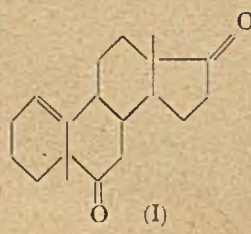
Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles (64° com.). Préparation de la D-homo-dihydrotestostéroné; GOLDBERG M. W. et MONNIER R. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 840-845). — La D-homo-dihydrotestotérone (I) F. 187-189° est préparé en appliquant la



(I)

méthode de Ruzicka, Wettstein et Kägi (*Helv. Chim. Acta*, 1935, **18**, 1478) à l'acétate de l'hydroxy-3-trans-D-homo-androstanone-17*a* (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 376). On isole immédiatement l'*acétate-3-benzoate-17 a du D-homo-androstanediol-(3-trans-17 a)*, F. 201-202°, le *benzoate-17 a du D-homo-androstanediol-(3-trans-17 a)*, F. 230-233°, le *benzoate du D-homo-androstanone-3-ol-17 a*, F. 194-195°. (Allemand.)

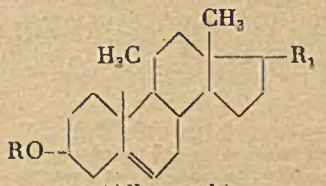
Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles (65° com.). Préparation de la Δ^4-androstènedione-6.17; RUZICKA L., GROB L. et RASCHKA S. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1518-1529). — Les acides perbenzoïque ou perphtalique transforment le benzoate-trans-déhydro-androstérone en oxyde-5 6 correspondant, aiguilles incolores, F. 218-220°, qui est hydrolysé en *monobenzoate-3-d'androstane-triol-3 . 5 . 6-one-17*, F. 262-264° (décomposé) par chauffage prolongé, ou en tube scellé avec une solution aqueuse de dioxane. Lorsque l'acide perbenzoïque réagit sur l'acétate on obtient un mélange d'oxyde d'où on isole un oxyde, F. 105-207 $[\alpha]_D^{17} = -28°$ et un autre F. 222-223° $[\alpha]_D^{17} = -12°$ ($CHCl_3$). Par action de solution aqueuse de dioxane on transforme les oxydes en *acétate-3-di androstane-triol-3.5.6-one-17*, F. 231-232° $[\alpha]_D^{14} = +34°$ ($CHCl_3$). L'oxydation soit des esters, soit des oxydes, soit des triols, conduit aux esters de l'androstane-diol-3.5-dione-6.17 (*acétate*, F. 210-214°, *benzoate*, F. 256-257°), lesquels sont saponifiés. En androstanedioldione-3·5.6-17, F. 296-298°, ce dernier corps est éthérifié par le chlorure de tosyle en ester, F. 133° qui par chauffage dans la pyridine, perd le OH en 3 en donnant le Δ^3-*androstènedionol-6.17.5*, F. 238-240°, qui est réduit en présence de Pd en *androstane-dionol-6.17.5*, F. 225-228°. L'acétoxy-5-androstanedione-6.17, F. 187°, obtenue par action de l'anhydride acétique sur l'hydroxydicétone, sublimé à 200° sous un vide de 13 mm. est transformée par perte de OH_2 en Δ^4-*androstènedione-6.17*, F. 179-181°. L'élimination de OH_2 dans la molécule de l'androstane-diolone-6.17.5 en passant par l'intermédiaire du chlorure de tosyle permet d'obtenir une dicétone non saturée, $C_{19}H_{26}O_2$, F. 215-236° $[\alpha]_D = 21°$ dont la double liaison n'est pas en $\alpha.\beta$ par rapport au groupe cétonique, et qui doit répondre à la formule (I). L'acti-



(I)

vité androgène du Δ^4-androstène-dione-6.17 est deux fois et demie plus faible que celle de l'isomère dicétonique-3.17, son activité œstrogène est nulle pour 2 fois 100 γ. (Allemand.)

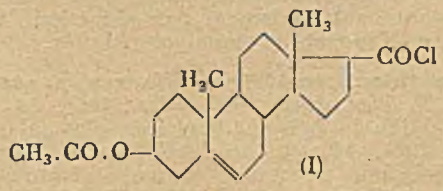
Sur les stéroïdes (27° communication). Homologue de l'hormone des glandes sexuelles. III. Nor-20-prégnénolone; MIESCHER K., HUNZIKER F. et WETSTTEIN A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1367-1371). — Le prégnène-Δ^5 triol-3*t*,20,21 (I), oxydé par l'acide periodique, donne un aldéhyde-alcool, le *formyl-17 androstène-Δ^5 ol-3 t* (II) F. 148–153° (*acétal diméthylique* F. 185-189°; *semicarbazone* F. 226-228°; *dinitro-2,4 phénylhydrazone* F. 207-209°; *acétate* (III) F. 169-171°).



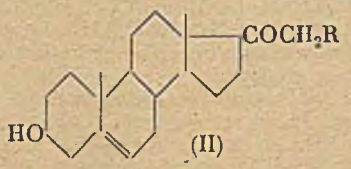
(I) R = H ; R_1 = -CHOH-CH_2OH
(II) R = H ; R_1 = -CHO
(III) R = CH_3CO- ; R_1 = -CHO

(Allemand.)

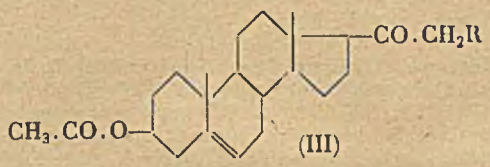
Sur les stéroïdes (28° communication). Homologues des hormones des glandes sexuelles. IV. Homologues supérieurs de la prégnénolone et de la progestérone; WETTSTEIN A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1371-1379). — En partant du chlorure d'acide (I) on a préparé des homologues supérieurs de la pré-



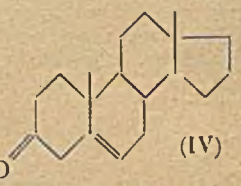
(I)



(II)



(III)



(IV)

a : R = H
b : R = CH_3
c : R = CH_2CH_3
d : R = $(CH_2)_2CH(CH_3)_2$

gnénolone et de la progestérone, soit par condensation avec les esters maloniques substitués sodés ou magnésiés, soit par action des organozinciques. *Prégnène Δ^5 ol-3 t one-20* (II *a*) F. 192-194°, par l'ester malonique sodé; *méthyl-21 prégnène-Δ^5 ol-3 t one 20* (II *b*) F. 170-171°, par l'ester méthylmalonique sodé ou magnésié ou le zinc diéthyle (acétate III *b*. F. 175°,5-176°,5); homologue éthylé (II *c*.) F. 125-127° par l'ester éthylmalonique sodé ou l'iodure de zinc propyle (acétate III *c* F. 114-115°); homologue isoamylé (II *d*) *Nor-20 cholestène-Δ^5 ol-3t one-20*, F. 136-138° (acétate III *d*. F. 142-143°) Les homologues méthylé (II*b*) et éthylé (II*c*) se transforment

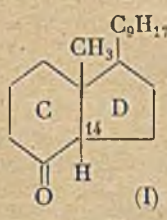
en les dicétones correspondantes : *méthyl-21 progestérone* (IV *b*) F. 151-152°, et *éthyl-21-progestérone* (IV *c*) F. 118-120° par l'isopropylate d'aluminium. La méthylprogestérone a une activité biologique positive mais inférieure à celle de la progestérone. L'éthylprogestérone est inactive. Ainsi l'activité décroît quand on s'éloigne de la progestérone du côté des homologues supérieurs comme des homologues inférieurs. (Allemand.)

Dérivés de l'oxy-12 et céto-12-prégnane; Reichstein T. et v. Arx E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 747-753). — L'oxydation de la prégnanediolone-3 α-12.20 donne la *prégnanetrione-3.12.20*, F. 201-202°, $[\alpha]_D^{17} = 182°,1 \pm 7$, $[\alpha]_{5461}^{17} = 218°,6 \pm 8$ et non l'étiocholanetrione-3.12.17 ainsi que l'ont prétendu Hoehn et Mason (*Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1493). L'hydroxy-3 α-acétoxy-12-one-20-prégnane, donne par oxydation à CrO_3 l'*acétoxyprégnanedione-12.3.20*, F. 121-122°, $[\alpha]_D^{16} = +141° \pm 3$. (Allemand.)

Sur la transformation photochimique des cétones stéroïdes α,β- non saturées sous l'action de la lumière ultraviolette; Butenandt A. et Poschmann L. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 893-897). — Sous l'influence de la lumière ultraviolette, la cholesténone en solution dans l'hexane subit une réduction intramoléculaire et donne 4 0/0 de la *pinacone* correspondante $C_{54}H_{90}O_2$, F. 200°, $\alpha_D^{24} = +103°$ (6,2 mmg dans 2 cm³ $CHCl_3$) ; le propionate de la testostérone en solution dans un mélange de benzène et d'hexane (1 : 10) donne 2 0/0 du *propionate de testostéronepinacone*, F. 223°, s'obtenant également par réduction du même propionate au moyen de l'amalgame de Na.

Sur la thiocholestérine; Wagner-Jauregg J. et Lemartz T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 27-32). — La réaction de P_2S_5 sur la cholestérine (Montignie, *Bull.* (4), 1931, **49**, 73), ne donne pas la thiocholestérine, mais une substance contenant 2 atomes de S pour 1 de P, de composition $(C_{27}H_{45}S)_2POOH$, hydrolysée en cholestérine, H_2S et PO_4H_3. La thiocholestérine ne peut non plus s'obtenir par action de NaSH sur le bromure de cholestéryle ; elle a été préparée par réduction du sulfocyanure ou du disulfure de cholestéryle au moyen de Zn amalgamé + ClH ; la *thiocholestérine* $C_{27}H_{45}SH$, F. 99°,5, $\alpha_D = -23°,85$ dans $CHCl_3$, *cinnamate*, F. 224-226°, *ester chaulmoogrique*, F. 67-69°, *éther benzylique*, F. 98°,5.

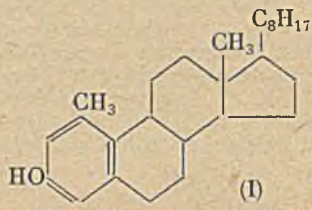
La liaison stérique des noyaux C et D des stéroïdes ; Dimroth K. et Jonsson O. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 520-523). — Wieland a montré que les noyaux C et D des stéroïdes se trouvent en position *trans*, tandis que d'après Peak (*Nature*, 1937, **140**, 280). ils seraient en *cis*. Les auteurs confirment que ces noyaux se trouvent bien en position *trans* car l'oxydation de la vitamine D_2 par MnO_4K donne une *cétone* (I),



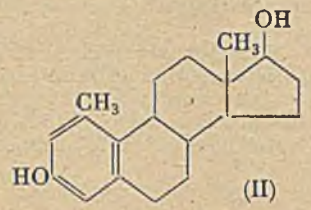
(I)

semicarbazone, F. 226°, instable, dérivée du *trans*-hydrindane, et transformée par l'amylate de K dans la *cétone cis* correspondante, *semicarbazone*, F. 207° (déc.).

Transformation des stérines en composés aromatiques; Inhoffen H. H. et Zühlsdorff G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 604-616). — La $\Delta^{1\cdot2\cdot4\cdot5}$-cholestadiénone-3, chauffée avec l'anhydrine acétique + SO_4H_2, est transformée presque quantitativement en *stérine-phénol* (I) F. 145-146°, *dinitrobenzoate*, F. 179-



(I)



(II)

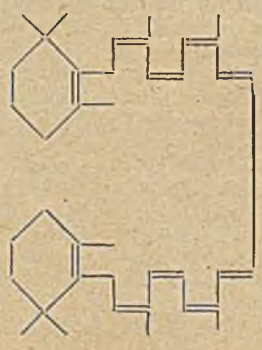
180°, *éther méthylique*, F. 104-105° (I), est copulé avec le chlorure de diazobenzène en un *azoïque* $C_{33}H_{46}ON_2$, F. 182-183°, et avec le *p*-nitrophénylantidiazotate de Na en $C_{33}H_{45}O_3N_3$, F. 208-209° (I) ; est bromé en un *dérivé monobromé* $C_{27}H_{41}OBr$, F. 83-84°. *dinitrobenzoate*, F. 179-180°, régénérant (I) par réduction au moyen de l'amalgame de Na, condensé avec le *p*-nitrophénylantidiazotate de Na dans l'acide acétique, en un *acétate d'azoïque* de stérine-diphénol, $C_{35}H_{47}O_5N_3$, F. 229-230°, *diacétate*, F. 227-228°. L'androstadiénolone, chauffée avec l'anhydride acétique + SO_4H_2, donne le *diacétaté du méthyl-1-ostradiol*, F. 135-136°, saponifié en *méthyl-1-œstradiol* (II), F. 231-232°, *éther monométhylique*, F. 114°, *monoacétate-17*, F. 199-200° ; *benzèneazoïque du méthyl-1-œstradiol*, F. 196-197°, *diacétate*, F. 193-194°.

Sur les stéroïdes (26e com.). Acétoxy-21-prégnanedione-3.28 et acétoxy-21-alloprégnanedione-3.20 par hydrogénation de l'acétate de désoxycorticostérone; Wettstein A. et Hunziker F. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 764-768). — L'hydrogénation de l'acétate de désoxycorticostérone en solution alcoolique et en présence d'un catalyseur à carbonate de calcium-palladium se poursuit rapidement, il se forme une petite quantité d'*acétoxy-21-allo-prégnanedione-3.20*, F. 197-199° et une quantité plus importante d'*acétoxy21-prégnanedione-3,20*, F. 153-154°. (Allemand.)

Alumine avec pouvoir adsorbant gradué pour adsorption chromatographique; Brockmann H. et Schodder H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 73-78). Les auteurs ont préparé 5 alumines de pouvoir adsorbant gradué, en activant plus ou moins l'alumine par agitation dans l'air humide. Les pouvoirs adsorbants sont appréciés par l'action de ces alumines sur des solutions, dans un mélange de 1 p. de benzol et 4. de benzine, de méthoxyazobenzène, jaune et rouge Soudan, aminoazobenzène et oxyazobenzène. Ils citent ensuite quelques exemples de séparations réalisés avec ces alumines, lycopine et carotine par exemple.

La constitution et la signification physiologique du carotène et des pigments dérivés; Morton R. A. (*Chemistry Industry*, 1940, **59**, 301-307).

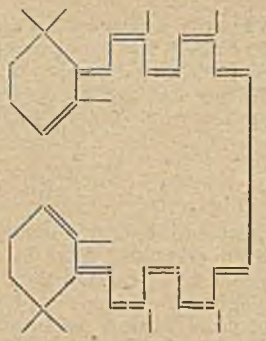
Un β-dihydrocarotène cristallisé ; Karrer P, et Rüegger A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 955-959). — Dans la réduction du β-carotène par l'amalgame d'alu-



minium, il se forme un mélange de substances. En utilisant la séparation par chromatographie, les auteurs ont isolé un β-*dihydrocarotène*, lamelles brillantes rouges, F. 182°. La considération du spectre d'absorption de cette substance et le fait qu'elle est sans action vitaminique lui font attribuer la formule ci-dessus.

(Allemand.)

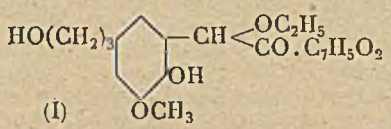
La constitution de l'« isocarotène » ; KARRER P. et SCHWAB G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 578-581). — Les propriétés de l'« isocarotène » que l'on obtient à partir du tétra-iodo-β-carotène conduisent à lui attribuer la formule d'un déhydro-β-carotène $C_{40}H_{54}$.



(Allemand.)

COMPOSÉS HÉTÉROCYCLIQUES

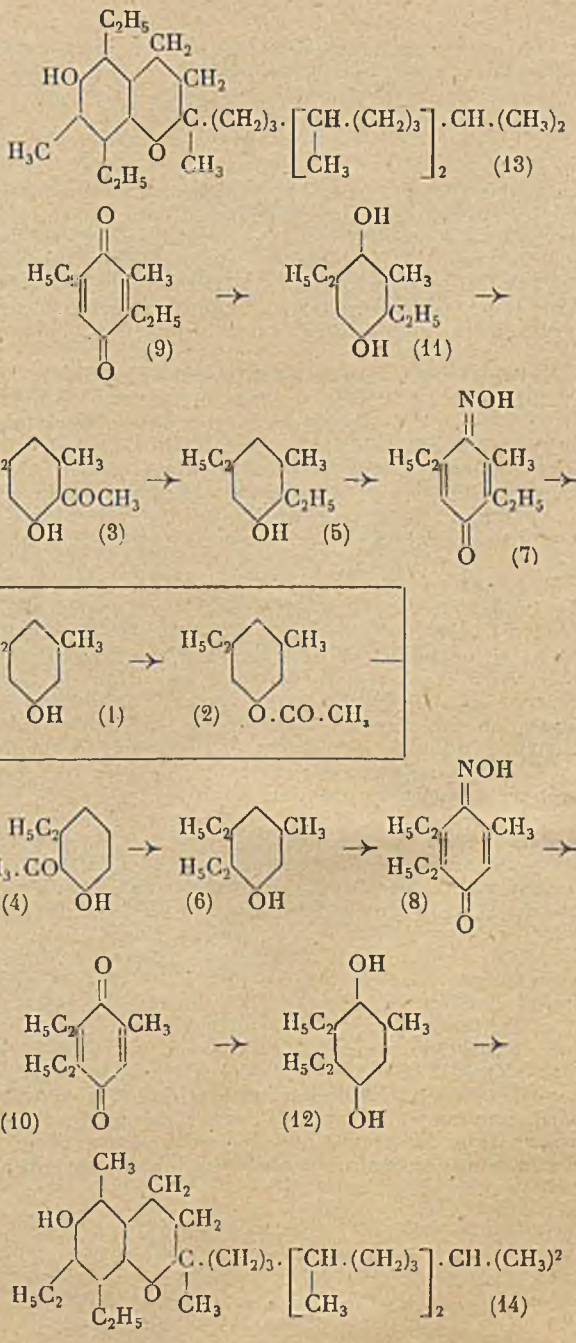
Sur le bromo-4- et le nitro-3-acétylégonol et un nouveau produit de dégradation du noyau furanique nitré en 3 ; KAWAI S., NAKAMURA T., KITAZAWA Y. et KOMATSU K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1328-1337). — La réaction de HOK alcoolique sur le nitro-3-acétylégonol fournit l'*α-oxo-α-(méthylènedioxy-3.4-phényl)-β-éthoxy-β-[oxy-2-méthoxy-3-(γ-oxy-n-propyl)-5-phényl]-éthane* (I), F. 147°, et du *méthoxy-2-(γ-oxy-*



(I)

n-propyl)-4-éthoxyméthyl-6-phénol, isolé à l'état de *p-nitrobenzoate*, F. 130-130°,5. La dégradation du *bromo-4-nitro-3-acétylégonol*, F. 139°, par C_2H_5ONa, donne le *bromo-4-nitro-3-oxy-2-dihydro-2.3-égonol*, F. 166°,5, lequel, par action de HOK.2*n*, donne le *bromo-5-méthoxy-2-méthylol-6-(γ-oxy-n-propyl)-4-phénol*, F. 129°,5, *tri-p-nitrobenzoate*, F. 189°,5; ce dernier est méthylé par le sulfate de méthyle, puis oxydé par MnO_4K en *acide bromo-1-diméthoxy-3.4-benzène-dicarbonique-2.6, ester diphénacylé*, F. 153°,5. La synthèse de ce dernier acide a été réalisée à partir de l'*éther allylique de la bromo-6-vanilline*, F. 89°, qui est transposé en *bromo-6-allyl-5-vanilline*, F. 134°, dont l'*éther méthylique*, F. 63-64°, est oxydé par MnO_4K dans l'acide dicarbonique ci-dessus.

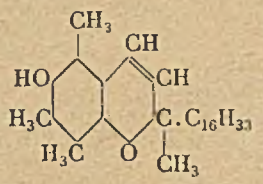
Sur un nouvel homologue de l'α-tocophérol ; KARRER P. et HOFFMANN O. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1126-1131). — On a fait la synthèse d'un méthyl-diéthyl-tocol, et on en a reconnu l'efficacité comme vitamine E. Le méthyl-3 éthyl-5 phénol (1) donne, par CH_3COCl, l'acétate (2), que le chauffage avec Cl_3Al transpose en un mélange des deux cétones (3) et (4). Les semicarbazones des cétones sont séparables par cristallisation dans l'alcool aqueux (F. 228° et F. 193°), ce qui permet la séparation des cétones (F. respectivement 93° et 18-19°). La réduction des cétones par l'amalgame de zinc en présence d'acide chlorhydrique conduit aux méthyldiéthylphénols (5) et (6), séparés mais non identifiés (Eb_{13} : 123° et Eb_{12} : 122-123°). A partir du méthyl-diéthylphénol correspondant à la semicarbazone F. 193°, on obtient un dérivé isonitrosé (7) ou (8) F. 150° (déc.). La saponification par ClH et NO_2Na donne la quinone (9) ou (10) $Eb_{0.4-0.6}$: 94-99°, dont la réduction par le dithionate de Na donne l'hydroquinone (11) ou (12), F. 141-142°. Enfin, on condense l'hydroquinone, en présence de Cl_2Zn, avec le bromure de phytyle, en méthyldiéthyl-tocol (13) ou (14), purifié par passage à l'allophanate F. 166°. (Allemand.)



Sur un dérivé non saturé de la série du tocophérol (d,l-déhydro-3,4 α-tocophérol) ; KARRER P., LEGLER R. G. et SCHWAB G. (*Helv. Chim. Acta*. 1940, **23**, 1132-1137). — Par l'action de Br_3P sur le tétraméthyl-3,7,11,15 hexadécyne-1 ol-3, on obtient un mélange des bromures :

$C_{16}H_{33}.C(CH_3)(Br).C\equiv CH$ et $C_{16}H_{33}.C(CH_3)=C=CHBr$

où le second semble prédominer fortement. Le mélange de bromures réagit vivement avec la triméthylhydroquinone en présence de Cl_2Zn. On peut tirer du produit de réaction et purifier par son allophanate F. 163° un composé dont la constitution probable est celle d'un déhydro-3,4 α-tocophérol :

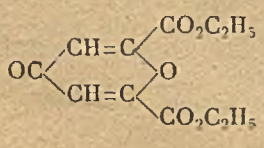


La vraisemblance de cette constitution résulte des propriétés suivantes : efficacité comme vitamine E voisine de celle de l'α-tocophérol, analogie des spectres d'absorption des allophanates. (La différence des intensités des minima d'absorption est attribuable à l'existence, dans le produit non saturé, d'une double liaison conjuguée avec une du noyau benzénique). (Allemand.)

Ester phosphorique du d,l-α-tocophérol ; KARRER P. et BUSSMANN G. (*Helv. Chim. Acta*. 1940, **23**, 1137-1138). — Le *d,l*-α-tocophérol, en solution pyridinique anhydre, est estérifié par la quantité théorique de $POCl_3$. On transforme l'ester en son sel de Na. $C_{29}H_{49}O_2PO_3Na_2$. La saponification est très difficile. Cependant l'activité de l'ester (ou de son sel de Na) comme vitamine E est à peu près égale à celle de l'α-tocophérol. (Allemand.)

Pyrones et dérivés. I. Formation et structure de la dihydroxy-2,6-pyrone-1,4 ; KAUSHAL R. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 138-143). — En répétant les expériences de Willstätter et Pfannenstein (*Ann.*, 1921, **422**, 7), on a obtenu, par agitation de l'acide acétone dicarboxylique pur avec de l'anhydride acétique, un isomère de l'anhydride de l'acide acétone dicarboxylique, la *dihydroxy-2.6-pyrone-1.4*. Ce corps est décrit, ainsi que ses principaux dérivés que l'on a préparé à partir du premier.

Vitesse de transformation des 1.3.5-tricétones en γ-pyrones disubstituées en 2.6. I. Vitesse de transformation de l'acétone-dioxalate d'éthyle en ester chélidonique ; DESHAPANDE S. S., BHAGWAT W. V. et SUBNIS C. W. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 60-64). — En vue d'étudier la structure des 1.3.5-tricétones par des méthodes physicochimiques, on a choisi l'acétone-dioxalate d'éthyle comme substance type de comparaison à cause de sa constitution définitivement connue. L'acétone-dioxalate d'éthyle : $C_2H_5.CO_2.CO.CH_2.CO.CH_2CO.CO_2.C_2H_5$ synthétisé par Claisen à partir de l'acétone et de l'ester oxalique, perd une molécule de OH_2, sans même que l'on se trouve dans des conditions déshydratantes, pour former le composé cyclique correspondant : l'*ester chélidonique* :

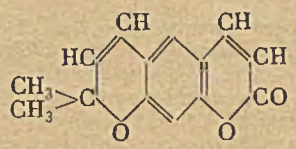


Dans un milieu non-déshydratant, tel que l'acétone ou l'alcool dilué, en présence d'un catalyseur, cette transformation est quantitative, n'est accompagnée d'aucune réaction accessoire, et se trouve être l'une des rares réactions qui soient strictement unimoléculaire. On donne les constantes de vitesse de cette transformation et une explication du mécanisme de la réaction est fournie.

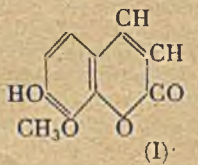
Un nouvel homologue inférieur de l'α-tocophérol ; KARRER H. et JAP K. S. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 581-584). — La méthylheptanone donne par action sur l'acétylène en présence de NH_2Na, la diméthyl-3.7-oxy-3-octyne-1, qui hydrogénée se transforme dans le dérivé éthylénique correspondant, Eb_{12} : 71-75° ; par action de Br_3P sur ce composé on obtient le bromo-1-diméthyl-3.7-octène (2) qui condensé avec la triméthylhydroquinone donne le tétraméthyl-2.5.7.8-[méthopentyl-2^4]-2-hydroxy-6-chromane. (Allemand.)

Sur la constitution de l'athamantine ; SPÄTH E. et SCHMIT H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1309-1317). — L'*athamantine*, $C_{24}H_{30}O_7$, F. 58-60°, retirée de *Athamanta Oreosilinum L.*, est scindée par ClH dans CH_4O en 1 mol. de orésolone $C_{11}H_{10}O_3$ et 2 mol. d'acide isovalérique. Son ozonolyse donne une oxyaldéhyde $C_{12}H_{10}O_3$, F. 96°, *éther méthylique* $C_{13}H_{12}O_3$, huile, $Eb_{0.02}$: 140-145° ; et son oxydation par MnO_4K donne de l'acétone. Ces résultats et les recherches antérieures (*Ber. dtsch. chem. Ges.* 1940, **73**, 709), montrent que l'athamantine est une oxy-7-coumarine condensée en 7.8 avec un noyau oxydihydrofuranique, la position 2 du noyau furanique portant le groupe $-C(OH)(CH_3)_2$ ou $-CH(CH_3(CH_2OH)$, les deux OH alcooliques étant estérifiés par l'acide isovalérique.

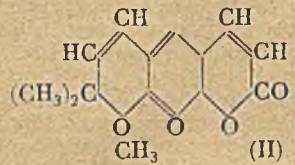
Sur la constitution de la luvangétine ; SPÄTH E., BOSE P. K., SCHMID H., DOBROVOLNY E. et MOOKERJEE A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1361-1368). — Il a été retiré de *Luvanga scandens Ham.*, de l'isopimpinelline et de la *luvangetine* $C_{15}H_{14}O_4$, F. 151-152°, non déshydrogénée sur Pd à 240-250°, non acétylable, hydrogénée sur Pd en *dihydroluvangetine*, F. 131°, et *tétrahydroluvangetine*, F. 99° ; chauffée avec BrH + P la luvangetine donne de l'acide triméthoxy-2 3.4-benzoïque ; son oxydation par O_3 donne l'*oxy-7-méthoxy-8-coumarine-aldéhyde-6*, F. 197°,5-198°,5, et son oxydation par MnO_4K de l'acide *d*-oxyisobutyrique. Ces réactions conduisent à attribuer à la luvangetine la constitution :



Synthèse de la luvangétine ; SPÄTH E. et SCHMID H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 193-196). — L'éther méthylique-2 du pyrogallol est transformé, par CNH + ClH, en *aldéhyde dioxy-2.4-méthoxy-3-benzoïque*, F. 85°,5-86°,5 condensée avec l'anhydride acétique + acétate de Na en *éther méthylique-8 de la daphnétine* (I), F. 161°, dont la condensation avec le méthyl-2-



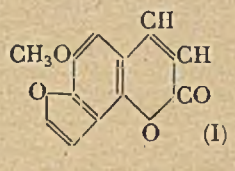
(I)



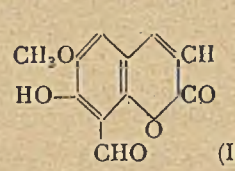
(II)

butine-3-ol-2, fournit la luvangétine (II), F. 106-107°.

La constitution de la sphondine ; Späth E. et Schmid H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 595 598). — La sphondine doit répondre à la constitution (I). Son



(I)



(II)

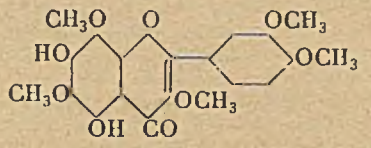
ozonolyse donne l'*aldéhyde-8 de la scopolétine* (II), F: 191°,5-192°,5, oxydée par H_2O_2 en fraxétine; la synthèse de (II) a été effectuée par la réaction de l'hexaméthylènetétramine sur la scopolétine.

Synthèse des coumarines à partir des ortho-hydroxy-aryl-alcoyl-cétones II. Formation des acides ortho-coumariques à partir des ortho-hydroxy-aldéhydes; Chakravarti D. et Majumdar B. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 389-392). — En vue de la synthèse des coumarines à partir des ortho-hydroxy-aldéhydes, on a obtenu des esters trans-cinnamiques, qui ne donnent pas de coumarines par chauffage avec III ou par action de SO_4H_2 concentré à froid, comme dans le cas des esters cinnamiques formés à partir des ortho-hydroxy-aryl-alcoyl-cétones. Ainsi la méthoxy-2-benzaldéhyde et la diméthoxy-2.4-benzaldéhyde se condensent bien avec l'α-bromacétate d'éthyle et avec l'α-bromopropionate d'éthyle, pour former des esters trans-cinnamiques, inaptes à engendrer des coumarines, Ceci montre qu'il faut un groupement alcoyl en β dans l'ester cinnamique formé pour qu'il y ait production ultérieure de coumarines. On décrit en outre la synthèse de la *méthoxy-7-diméthyl-3-4-coumarine* et de l'*hydroxy-7-diméthyl-3.4-coumarine* à partir de l'ester diméthylique de la résacétophénone et de l'α-bromopropionate d'éthyle.

Synthèse des coumarines à partir des o-hydroxy-aryl-alcoyl-cétones. III ; Chakravarti D. et Dutta N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 65-71). — Etude de l'influence de différents substituants, tels que Cl, Br, alcoyle, etc. dans les diverses positions sur le noyau benzénique des *o*-hydroxy-aryl-alcoyl-cétones sur la formation de coumarines. On étudie aussi l'influence des substituants en positions α et β de l'ester cinnamique produit sur la formation des acides *o*-coumariques.

Synthèses améliorées de l'oxy-7- et de la dioxy-5.7-flavanone; Fujise S. et Tatsuta H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 275-278). — Le rendement en dioxy-5.7-flavanone, par condensation de la phloroglucine avec le chlorure de cinnamyle, dans le nitrobenzène en présence de Cl_3Al, a été approximativement doublé (porté à 40 à 48 0/0 de la théorie), en observant les conditions suivantes : opérer à l'abri de l'humidité, employer 1,4 à 1,8 mol. de Cl_3Al, en solution dans le nitrobenzène car Cl_3Al solide produit des résinifications. Le rendement en oxy-7-flavone, par condensation de la résorcine avec le chlorure de cinnamyle est également amélioré (6,1 g d'oxy-7-flavone pour 5 g de résorcine). On décrit aussi la purification de ces substances par voie chromatographique.

Flavones naturelles. IV. Sur la constitution de l'érianthine, matière colorante jaune de Blumea eriantha Dc.; Bose P. K. et Dutt P. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 45-48). — On a extrait de Blumea eriantha Dc. en fleurs, des cristaux d'érianthine, avec un rendement inférieur à 0,03 0/0. Après purification, F. 161° C. L'érianthine forme des cristaux prismatiques en aiguilles, jaunes transparents, solubles dans les solutions alcooliques de HOK et dans ClH concentré. Au point de vue chimique, cette substance se comporte comme une hydroxyflavone. Les données analytiques de l'érianthine conduisent à la formule $C_{15}H_3O_2(OCH_3)_5(OH)_2$. La scission hydrolytique de l'érianthine, qui conduit à l'acide vératrique, la stabilité de sa solution alcaline à l'air, et sa méthylation au moyen du diazométhane permettent de regarder cette substance comme la *dihydroxy-5.7-pentaméthoxy-3.6.8.3'.4'-flavone*, de formule développée :



Composés du furane. I Synthèse de la furo-3'-méthyl-5.6.(4'.5')-coumarine et de la furo-3'-éthyl-5.6.(4'.5')-coumarine; Shah H. A. et Shah R. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 41-44). — L'hydroxy-5-acétyl-6-coumarine-carboxylate-3 d'éthyle, par condensation avec le bromacétate d'éthyle en solution acétonique en présence de CO_3K_2 donne l'ester éthylique de l'acide carbéthoxy-3-acétyl-6-coumarine-*o*-5-acétique, qui, par hydrolyse avec un alcali dilué et fermeture du cycle produit l'acide furo-3'-méthyl-5.6-(4'.5')-coumarine-3-carboxylique. Cet acide, par décarboxylation avec la quinoléine et le bronze de Cu, donne enfin la furo-3'-méthyl-5.6-(4'.5')-coumarine. De même, la furo-3'-éthyl-5.6-(4'.5')-coumarine a été synthétisée à partir de l'hydroxy-5-propionyl-6-coumarine-carboxylate-3 d'éthyle.

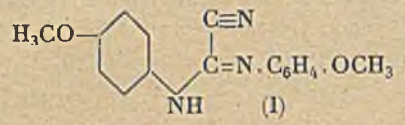
Condensation de Pechmann du β-résorcylate de méthyle avec quelques esters β-cétoniques; Sethna S. M. et Shah R. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 37-40). — On a condensé le résorcylate de méthyle avec les α-chloro- et α-benzoyl-acétylacétates d'éthyle et avec l'acétone-dicarboxylate d'éthyle en présence de SO_4H_2. Les produits obtenus sont l'*hydroxy-7-chloro-8-méthyl-4-coumarine-carboxylate-6 d'éthyle*, l'*hydroxy-7-phényl-4-coumarine-carboxylate-6 de méthyle* et l'*hydroxy-7-carbométhoxy-6-coumarine-acétate-4 d'éthyle*. Les résultats obtenus montrent que, comme dans le cas de la condensation du β-résorcylate de méthyle avec les α-alcoyl-acétylacétates d'éthyle, le groupe carbométhoxy-4 dans le noyau résorcinol n'a qu'une faible influence retardatrice sur la condensation de Pechmann.

Expériences de synthèses dans la série des pyrones. Essai d'oxydation des chromanones par l'oxyde sélénieux. I; Chakravarti D. et Dutta J. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 639-644). — Un essai d'oxydation par O_2Se des chromanones préparées à partir des acides phénoxypropioniques par cyclisation sous l'action de O_5P_2 ayant été infructueux, que les chromanones soient halogénées, nitrées ou non, on a préparé des chalcones halogénées et nitrées sur le noyau benzénique et on les a oxydées par O_2Se. En conformité avec les observations de Venkataraman, les chalcones se sont transformées en flavones avec un rendement satisfaisant.

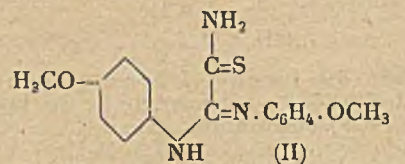
Le lin-dibenzothionaphtalène dans le goudron de houille; Kruber O. et Rappen L. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1184-1186). — On a retiré de la fraction, Eb. : 440°, du goudron de houille, du *lin-dibenzothionaphtène*, oxydé par H_2O_2 en *dibenzothionaphtènesulfone* $C_{10}H_6 — C_6H_4$ (avec SO_2), F. 231°: dont la synthèse a été

effectuée, par condensation de S avec le β-phénylnaphtalène au moyen de Cl_3Al et par action de P_2S_5 sur l'oxy-3-β-(oxy-2-phényl)-naphtalène.

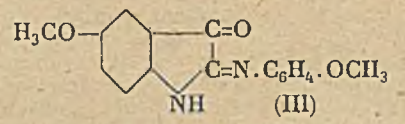
Synthèse de la méthoxy-5-isatine; Ferber E. et Schmolke G. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 234-240). — Par action de CS_2 sur la *p*-anisidine, on obtient la *N.N'-bis-(méthoxy-4-phényl)-thiourée*, qui par CNK + CO_3Pb est transformée en *nitrile* de formule (I),



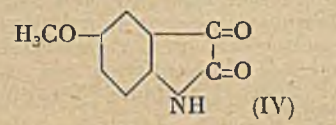
(I)



(II)



(III)

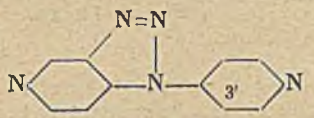


(IV)

F. 157°. L'action de $SHNH_4$ sur ce nitrile donne la *thiooxamide* (II), F. 147° (décomp.). En traitant (II) par SO_4H_2 concentré on obtient la *méthoxy-5-isatine-α-p-anisidide* (III), qui par hydrolyse avec les acides minéraux dilués conduit à la *méthoxy-5-isatine* (IV). Rendement : 6,05 0/0 de la théorie.

Préparation d'acides alcoyloxy-o-aminophénylacétiques, d'alcoyloxyindoles et d'alcoyloxyisatines; Hahn G. et Tulus M. R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 500-519). — Le dérivé bisulfitique de l'isovanilline est condensé avec CNH en *nitrile oxy-3-méthoxy-4-phényl-glycolique*, F. 99-100°, dont le *dérivé diacétylé*, F. 84°, traité par ClH, donne l'*α-chloro-(méthoxy-4-acétoxy-3-phényl-acétamide*, F. 135-136°, *dérivé nitré-6*, F. 137° (déc.); on a préparé de manière analogue, l'*α-chloro-(diméthoxy-3.4-phényl-)acétamide*, F. 145°, *dérivé nitré-6*, F. 186° (déc.), et l'*α-chloro-(méthylènedioxy-3.4-phényl)-acétamide*, F. 107°, *dérivé nitré-6* F. 145-150° (déc.). La réduction catalytique de ces dérivés nitrés se fait avec des rendements de 94-98 0/0, en présence de Pd dans l'acide acétique, et beaucoup moins élevés dans l'acide acétique + ClH, on a ainsi obtenu la *diméthoxy-3.4-amino-6-phénylacétamide*, F. 147°, *chlorhydrate*. F. 214°, et la *méthylènedioxy-3.4-amino-6-phénylacétamide*, F 146-147°, *chlorhydrate*, F. 190° (déc.), il se forme en même temps du *diméthoxy-5.6-oxindole*, F. 204-205°, et du *méthylènedioxy-5.6 oxindole*, F. 218°. La réduction catalytique de l'acide *o*-nitrophénylacétique, sur Pd dans l'acide acétique + 1 mol. ClH, a donné 76 0/0 d'acide *o*-aminé et 22 0/0 d'oxindole. L'acide nitro-6-diméthoxy-3.4-phénylacétique a donné l'acide amino-6-homovératrique, *chlorhydrate*, F. 203-204°, et le *diméthoxy-5.6-oxindole*, l'acide aminé a été copulé avec le β-naphtol en un *azoïque*, F. 214-215° ; l'*acide amino-6-méthylènedioxy-3.4-phénylacétique*, *chlorhydrate*, F. 212-214°, a été copulé avec le β-naphtol en un *azoïque*, F. 228-229°. Le diméthoxyoxindole a été condensé avec l'isatine en *diméthoxy-5.6-indigo* déc. à 334°. Le diméthoxy-5.6-oxindole a été transformé, par l'intermédiaire du dérivé tribromé, F. 187° en *bromo-7-oxy-6-méthoxy-5-isatine*, déc. à 280° ; et par l'action de NO_2H en *oxime-3* de la *diméthoxy-5.6-isatine*, F. 213-214°. hydrogénée sur Pd en *amino-3-diméthoxy-5.6-oxindole* : l'*oxime de la méthylène-dioxyisatine*. F. 242°, a été réduite en *amino-3-méthylènedioxy-5.6-oxindole*, *chlorhydrate*, déc. à 300° ; ces amino-oxindoles chauffés avec HONa.2 *n*, régénèrent l'isatine correspondante.

Sur le diaza-3.6-carbazole; Kœnigs E. et Nantka P. L. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 215-217). — Le pyridyl-4'-pyrido-3.4-triazole (I), chauffé dans l'huile de



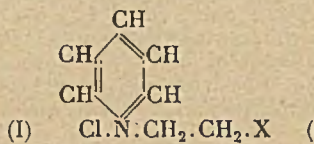
(I)

(II)

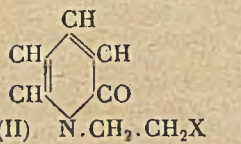
paraffine, ou dans PO_4H_3 sirupeux, à 310-320° est transformé en *diazo-3.6-carbazole* (II), F. 328°, *nitrate*, F. 275-276°, *picrate*, F. 310°, réagissant avec le sulfate de méthyle tandis que la dipyridylamine ne réagit pas, pour conduire, après traitement par $BaCl_2$, au *chlorométhylate*, $C_{11}H_{10}N_3Cl$, F. 259-260°. L'amino-3'-pyridyl-4'-pyrido-3.4-triazole a été transformé de même en *amino-1-diaza-3.6-carbazole*, inf. 350°, *picrate*, F. 283°.

Indigosols et leurs propriétés basorbantes; Ruiggli P et Stäuble M. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 689-717). — Etude de la « substantivité » de plusieurs indigosols. (Allemand.)

Action de l'oxychlorure de phosphore sur certains amino-éthanols dérivés de la pyridine; Gautier J. A. (*C. R.*, 1941, **212**, 164-166). — La condensation avec la pyridine des chlorhydrines dihalogénées symétriques ne conduit pas aux pyridiniuméthanols et aux α-pyridones correspondantes (I) et (II),



(I)



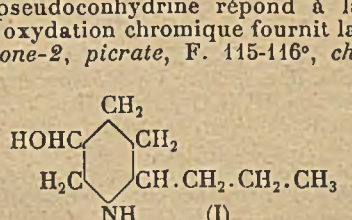
(II)

mais seulement aux halogènures de bis-pyridinium. L'action de $POCl_3$ sur le chlorure de pyridiniuméthanol produit par substitution de Cl à OH la base β-chloréthylpyridinium, picrate, F. 148° (picrate de la base β-hydroxyéthylpyridinium originelle F. 97°), chloraurate F. 135°. Le remplacement de OH par Cl s'effectue également dans l'estérification directe par ClH. La réaction avec $POCl_3$ rapproche la base pyridiniuméthanol de la choline et d'autres aminoéthanols cycliques. L'α-pyridone (II, X=OH, aiguilles, F. 69°) obtenue à partir du chlorure de pyridiniuméthanol donne lieu avec $POCl_3$ à la même substitution.

L'oxydation de quelques sels de β-phényléthylpyridinium; Sugasawa S. et Shigehara H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 459-469). — L'aldéhyde méthyl-6-vératrique est condensée avec l'acide hippurique en *phényl-2-(diméthoxy-3'.4'-méthyl-6-benzylidène)-4-oxazolone-5*, F. 167-168°,5, hydrolysée par HONa en *acide diméthoxy-3.4-méthyl-6-phénylpyruvique*, F. 195-196°,5 lequel est oxydé par H_2O_2 alcaline en *acide méthyl-6-homovératrique*, l'*ester éthylique*, F 102-104°, Eb_4 : 162-164°,5, de ce dernier est réduit par Na et l'alcool en *alcool* β-*(diméthoxy-3.4-méthyl-6-phényl)-éthylique*, Eb_4 : 166-168°. *p-nitrobenzoate*, F. 114°,5-116° ;

le *bromure* de cet alcool, Eb_4 : 158-159°, est transformé en *sel de pyridinium* $C_{16}H_{20}H_2NBr$, F. 154-156°, dont l'oxydation par le ferricyanure fournit la *N*-[β-(*diméthoxy-3'.4'-méthyl-6 phényl)-éthyl*]-*pyridinone-2*, huile, laquelle est transformée par $POCl_3$ en *chlorure de diméthoxy-5'.6'-méthyl-3')-dihydro-3.4-déhydro-9.10-benzo-1'.2'* : *1.2-quinolizinium*, *iodure* correspondant $C_{16}H_{18}O_2NI$, déc. à 186°,5-187°. L'éther méthylique de l'aldéhyde salicylique est condensé avec la rhodanine en *méthoxy-2-benzylidènerhodanine* $C_{11}H_9O_2NS_2$ déc. à 250°, hydrolysée en *acide méthoxy-2-phénylthiopyruvique*, F. 133-135°, l'*oxime* pyruvique correspondante, déc. à 162°,5, déshydratée par l'anhydride acétique, conduit au *cyanure de méthoxy-2-benzyle*. F. 71° ; ce dernier est transformé en β-(*méthoxy-2-phényl)-acétate d'éthyle*, Eb_{10} : 135°, réduit en *alcool* β-*méthoxy-2-phényl)-éthylique*, Eb_8 : 123-124°, *p-nitrobenzoate*, F. 59° ; le *bromure* de ce dernier, Eb_9 : 126-127°, forme un *sel de pyridinium*, très hygroscopique (*picrate* correspondant F. 114-115°,5) qui est oxydé par le ferricyanure en *N*-[β-*méthoxy-2'-phényl)-éthyl*]-*pyridone-2*, F. 130-131°. L'*alcool* β-(*diméthoxy-2.3-phényl)-éthylique*, Eb_2 : 125-128°, *p-nitro-benzoate*, F. 111-112°, est transformé en *bromure*, Eb_3 : 118°, qui forme un *sel de pyridinium*, sirupeux, *picrate* correspondant F. 111-112°, oxydé en *N*-[β-(*diméthoxy-2'.3'-phényl)-éthyl*]-*pyridone-2*, huile, laquelle conduit comme ci-dessus à l'*iodure de diméthoxy-3'.4'-dihydro-3.4-déhydro-9.10-benzo-1'.2'* : *1.2-quinolizinium* $C_{15}H_{16}O_2NI$, déc. à 182°, *picrate*, F. 135-136°, hydrogéné en *diméthoxy-3'.4'-hexahydro-3.4.5.6.7.8-benzo-1'.2'* : *1.2-quinolizine*, huile, *iodhydrate*, F. 170°, *picrate*, F. 147°.5. La *diméthoxy-2.5-benzylidènerhodanine*, F. 243°, est hydrolysée en *acide diméthoxy-2.5-phénylthiopyruvique*, déc. à 186°. l'*oxime* pyruvique correspondante, F. 153° (déc.), est transformée en *cyanure de diméthoxy-2.5-benzyle*, F. 54-55° ; le *diméthoxy-2.5-phénylacétate d'éthyle*, Eb_8 : 162-165°, est réduit en *alcool* β-(*diméthoxy-2.5-phényl)-éthylique*, Eb_8 : 161°, *p-nitrobenzoate*, F. 76-77°,5, le *bromure* de ce dernier, Eb_8 : 149-150°, forme un *sel de pyridinium*, F. 54-54°,5, *picrate*, F. 122°, dont l'oxydation conduit à l'*iodure de diméthoxy-3'.6'-dihydro-3.4-déhydro-9.10-benzo-1'.2'* : *1.2-quinolizinium*, F. 156-157°,5 *chlorure* correspondant F. 63°, hydrogéné en *diméthoxy-3'.6'-hexahydro-3.4.5.6.7.8-benzo-1'.2'.1.2-quinolizine*, *picrate*, F. 127-128°,5 *iodométhylate*, F. 158-159°. L'aldéhyde diméthoxy-2.5-benzoïque est condensée avec le nitrométhane en *ω-nitro-diméthoxy-2.5-styrolène*, F. 119-120°,5, lequel est transformé, par réduction électrolytique, en β-(*diméthoxy-2.5-phényl)-éthylamine*, *chlorhydrate*, F. 139° ; l'*acétamide* de cette dernière. F. 98-99°, est cyclisée en *méthyl-1-diméthoxy-5.8-dihydro-3.4-isoquinoléine*, F. 67-68°, *iodométhylate*, F. 198-199°, *chlorométhylate*, F. 123-125° ; le chlorométhylate est hydrogéné en *diméthyl-1 2-diméthoxy-5.8-tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoléine*, Eb_5 : 149-150°, *picrate*, F. 209-210° ; cette tétrahydroisoquinoléine, soumise à la dégradation d'Hofmann, conduit à la β-(*diméthoxy-2.5-vinyl-6-phényl)-éthyldiméthylamine*, Eb_{10} : 147-150° ; *picrate*, F. 170-172°, hydrogénée en β-(*diméthoxy-2.5-éthyl-6-phényl)-éthyldiméthylamine*, Eb_{25} : 166-169°, *picrate*, F. 182-183°.

La constitution de la pseudoconhydrine ; Späth E. et Lorenz R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 599-603). — La pseudoconhydrine répond à la constitution (I). Son oxydation chromique fournit la *diméthylamino-octanone-2*, *picrate*, F. 115-116°, *chloroaurate*,



(I)

F. 83-84°,5 *iodométhylate*. F. 155°,5-156°.5, dont la synthèse a été effectuée par condensation de la diméthylamine avec la *chloro-1-octanone-2*. Eb. : 91-96°, obtenue par action du diazométhane sur le chlorure de l'acide oenanthique.

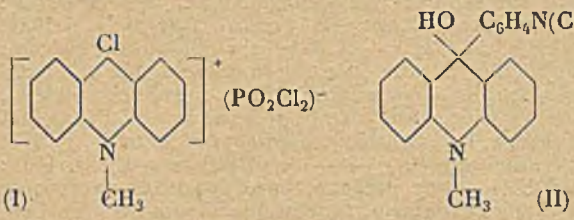
La synthèse des méthoxy-6'-9-rubans ; Rabe P. et Hagen G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 636-647). — Le N-benzoylpipéridine-propionate d'éthyle est condensé avec le quinate d'éthyle en un ester β-cétonique, scindé par ClH à 18 0/0 bouillant en *méthoxy-6-oxo-9-rubatoxane*, celui-ci est bromé en un *dérivé monobromé*, qui, traité par la soude à 0°, fournit le *méthoxy-6'-oxo-9-ruban* $C_{18}H_{20}O_2N_2$, F. 89° ; l'hydrogénation de ce dernier sur Pd fournit un mélange des 4 stéréoisomères du *méthoxy-6'-oxy-9-ruban* ou *méthoxy-6'-rubanol-9*, qui ont été séparés par l'intermédiaire des tartrates : (+ +) *méthoxy-6'-oxy-9-ruban* $C_{18}H_{22}O_2N_2 + H_2O$, anhydre F. 187°. $\alpha_D^{17} = +173°,8$, ($c = 0,6848$ dans l'alcool, *chlorhydrate*, F. 221° (déc.), *d-tartrate acide*, $+3H_2O$, F. 169° (déc.) ; (— —) *méthoxy-6'-oxy-9-ruban*, $+3H_2O$, F. 150-155° (déc.), anhydre F. 187°. $\alpha_D^{20} = -173°;5$, *l-tartrate neutre*, F. 234° (déc.), *dianisoyl-d-tartrate*, F. 188° (déc.), *racémate* (+ + — —) $+6H_2O$, anhydre F. 179° ; l'isomère (— —) ne présente pas l'action de la quinine vis-à-vis de la malaria, tandis que l'isomère (+ +) est actif ; (+ —) *méthoxy-6'-oxy-9-ruban*, huileux. $\alpha_D^{18} = 23°,5$, *monochlorhydrate*, F. 221-223°, *dianisoyl-d-tartrate* $+5H_2O$, F. 155° (déc) ; (— +) *méthoxy-6'-oxy-9-ruban*, huileux, $\alpha_D^{14} = -23°,25$, *monochlorhydrate*, F. 222-223°, *d-tartrate acide*, F. 135° (déc.), *dianisoyl-d-tartrate*, F. 155° (déc.). Ces composés ont été transformés par ClH en *méthoxy-6'-chloro-9-rubans*, (+ +) F. 99°, (— —) F. 98-100°, (+ —) F. 101-102°, et (— +) F. 101-102°, et ces derniers, hydrogénés sur Pd en *méthoxy-rubans* + et —, F. 66°.

Sur la synthèse des méthoxy-6,-rubanols-9 ; Prelog V., Seiwerth R., Heimbach-Juhasz S. et Stern P. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 647-652). — Le méthoxy-6'-oxo-9-ruban, ou méthoxy-6'-rubanone-9 a été préparé à partir du quinate d'éthyle et du N-benzoylpipéridinepropionate d'éthyle, de même façon que par Rabe et Ragen (voir le mémoire précédent). L'hydrogénation de ce composé, en solution alcoolique, et en présence de PtO_2, fournit principalement une paire de *méthoxy-6'-rubanols-9* racémiques, isolés à l'état de *picrates*, F. 224-225°, et 226°, *dichlorhydrate* correspondant au premier, F. 239-240°.

Etudes dans la série de la pyridine. I. Essai de synthèse de la méthyl-2-éthyl-4-pyridine ; Siddiqui R. H. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 410-414). — On a préparé le diméthyl-2.6-éthyl-4-dihydro-1.4-pyridine-dicarboxylate-3.5- par condensation de l'acétylacétate d'éthyle, de l'aldéhyde propionique et d'ammoniaque en présence de pipéridine. Le dihydroester, par oxydation par les vapeurs nitreuses en solution dans l'éther ou par I_2 en solution alcoolique donne naissance au *diméthyl-2.6-éthyl-4-pyridine-dicarboxylate-3.5*. Le sel de K obtenu par hydrolyse fournit la *diméthyl-2.6-éthyl-4-pyridine* qui, condensée avec la benzaldéhyde en tube scellé en présence de Cl_2Zn, forme la *distyryl-2.6-éthyl-4-pyridine*, la *styryl-2-éthyl-4-méthyl-6-pyridine* et l'*α-phényl-β-(méthyl-2-éthyl-4)-6-pyridyl-éthanol*. Le dérivé monostyryle, obtenu avec un bon rendement, donne un *picrate*, F. 232-233° C. — **II. Nouvelle synthèse de la méthyl-2-éthyl-4-pyridine ;** Siddiqui R. H. et Khan A. Q. (*Ibid.*, 415-418). — La styryl-2-éthyl-4-méthyl-6-pyridine, obtenue par condensation de la diméthyl-2.6 éthyl-4-pyridine avec la benzaldéhyde en présence d'anhydride acétique, a été oxydée en solution acétonique au moyen de MnO_4K. Il se forme de l'acide benzoïque et de

l'*acide méthyl-α-éthyl-β-pyridine-α'-carboxylique*. Cet acide α-carboxylique, par décarboxylation avec une trace de Cu en poudre, donne la base correspondante *méthyl-α-éthyl-β-pyridine*, dont le picrate, F. 142° C, correspond à celui de la méthyl-2-éthyl-4-pyridine. Le point de fusion du mélange de ce picrate avec celui de la base $C_8H_{11}N$, isolée de la strychnine et de la brucine par dégradation alcaline, 125° C, montre la non-identité de ces deux bases.

La condensation de la diméthylaniline avec les acridones par l'oxychlorure de phosphore ; Glen K. et Schubert A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 757-761). — La N-méthylacridone forme avec $POCl_3$, comme l'acridone, un composé d'addition de constitution (I) qui réagit avec la diméthylaniline avec élimina-



tion de ClH (remplacement de Cl par $C_6H_4N(CH_3)_2$ dans I) ; le composé formé, traité par les alcalis, donne la *base-carbinol* (II), F. 129°, dont l'OH est très réactif ; par l'action des alcools méthylique et éthylique on obtient les *éthers* de (II), *méthylique*, F. 139°, et *éthylique*, F. 170°, et par l'action de NH_3 le *dérivé aminé* correspondant $C_{22}H_{23}N_3$, F. 146° ; l'éther méthylique, traité par ClH 2*n* donne le *chlorure* $C_{22}H_{21}N_2Cl + 2{,}5H_2O$, bleu, *nitrate acide* correspondant $C_{22}H_{21}N_2.2NO_3H$, jaune. La N-phénylacridone a été transformée de même en un carbinol qui a donné les *éthers méthylique* $C_{28}H_{26}ON_2$, F. 210-211°, et *éthylique*, F. 154°, le *dérivé aminé*, $C_{27}H_{26}N_3$, F. 181°, et le *chlorure* bleu correspondant.

Action des organo-magnésiens sur les combinaisons de l'oxychlorure de phosphore avec les acridones ; Glen K. et Schubert A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 805-811). — La réaction de C_6H_5MgBr sur les combinaisons de $POCl_3$ avec l'acridone fournit du *diacridyle*, F. 385°. Dans le cas de la N-méthylacridone il se forme du *N.N'-diméthyldiacridène* ; et, avec une proportion plus faible de C_6H_5MgBr, de l'acide diphénylphosphinique. Avec la N-phénylacridone on obtient du *N.N'-diphényldiacridène*.

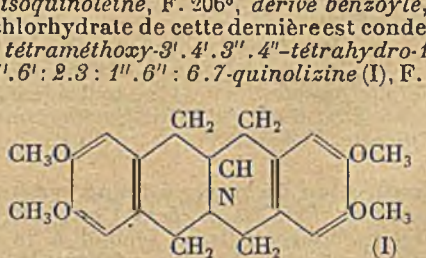
Nouveaux diacridènes et sels de diacridylium ; Glen K. et Schaarschmidt R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 909-915). — La N-éthylacridone est réduite par Zn + ClH en *N.N'-diéthyldiacridène*, F. 275°, *nitrate acide* $C_{30}H_{26}N_2(NO_3)_2.NO_3H + 2H_2O$, aiguilles jaunes ; *nitrate de N.N'-diméthylacridylium* $C_{28}H_{22}N_2(NO_3)_2 + 4H_2O$. L'anile de la N-phénylacridone a été réduite en *N.N'-diphényldiacridène*, F. 342°, *nitrate*, aiguilles jaunes. Le nitrate de N.N'-diéthyldiacridylium est réduit par Mg + I_2Mg en N.N'-diéthyldiacridène et la N-phénylacridone en N.N'-diphényldiacridène, *chlorure de N.N'-diphényldiacridylium* $C_{38}H_{26}N_2Cl_2.2HCl + 8H_2O$, cristaux orangés, *chlorozincate* :

$$C_{38}H_{26}N_2Cl_2.ZnCl_2 + H_2O.$$

Oxydations par le bioxyde de sélénium ; Borsche W. et Hartmann H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 839-842). — On a oxydé par SeO_2, l'α-picoline en *pyridine-aldéhyde-2*, *phényl-hydrazone*, F. 178-179°, *dinitro-2.4-phénylhydrazone*, F. 239-240° ; la tétrahydro-1.2.3.4-acridine en *oxo-4-tétrahydroacridine*, *dinitrophénylhydrazone*, F. 273-274° (déc.), *chlorhydrate* de cette dernière, déc. à 255° ; la méthyl-2-tétrahydro-1.2.3.4-acridine en *méthyl-2-oxo-4-tétrahydroacridine*, *dinitrophénylhydrazone*, déc. à 257-258° ; le benzo-5.6-aza-7-hydrindène en *benzo-azahydrindone*, *dinitrophénylhydrazone*, déc. > 300° ; le diméthyl-1.1-dioxo-3.5-cyclohexane (dimédon) en *oxyde d'anhydrodiméthone-Se*, *bis-dinitrophénylhydrazone* $C_{28}H_{28}O_{10}N_8Se$, F. 281-282° ; et le β-naphtol en *séléniure de dioxydinaphtyle* $C_{20}H_{14}O_2Se$, F. 195-196°, *dérivé dibenzoylé*, F. 213-214°.

Sur la couleur des solutions de phénolbétaïnes dans la série de la quinoléine ; Schneider W. et Pothmann A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 471-493). — La *phényl-2-oxy-7-quinoléine*, F. 229-230°, a été transformée en *iodométhylate*, F. 223°, *éther méthylique*, Eb_{12} : 255°, *iodométhylate* de ce dernier, F. 206° ; l'iodométhylate F. 223°, traité par AgOH, donne la *phényl-2-oxy-7-quinoléine-méthylbétaïne*, $C_{16}H_{13}ON + 2H_2O$, F. 253°, qui donne des solutions jaune à rouge orangé dans divers solvants. L'*iodométhylate de la phényl-2-oxy-6-quinoléine*, F. 110-111° donne la *phényl-2-oxy-6-quinoléine-méthylbétaïne* $C_{16}H_{13}O_2N + 1$ à $2H_2O$, dont les solutions sont jaune, rouge violet et bleu violet. L'*iodométhylate de la p-oxy-phényl-2-quinoléine*, F. 209-210°, donne la *p-oxyphényl-2-quinoléine-méthylbétaïne* $C_{16}H_{13}ON + 4H_2O$, dont les solutions sont jaune, rouge orangé et violette. L'*iodométhylate de la p-oxybenzylidènequinaldine* F. 256°, *basique* $C_{72}H_{61}O_4N_4I + 6H_2O$, F. 149° donne la *p-oxybenzylidène-quinaldine-méthylbétaïne* $C_{18}H_{15}ON + 2{,}5$ à $3H_2O$, F. 212° ; l'*éthylbétaïne de la p-oxybenzylidène-quinaldine*, $C_{19}H_{17}ON + 3H_2O$, obtenue avec l'*iodoéthylate*, F. 231° ; et les bases correspondantes de la *m*-oxybenzylidène-quinaldine (*iodométhylate*, F. 244°, *iodoéthylate*, F. 231°) donnent également des solutions orangé, rouge et violette, ainsi que les bétaïnes suivantes : *p-Oxybenzylidène-quinaldine-benzylbétaïne*, F. 143-144° ; *p-oxybenzylidène-lépidine-méthylbétaïne* $C_{18}H_{15}ON + 3H_2O$, F. 234°, *iodométhylate* correspondant, F. 260° ; *p-oxycinnamylidène-quinaldine-éthyl-bétaïne* $C_{21}H_{19}ON + 1{,}5H_2O$, *iodoéthylate* correspondant, F. 193-194°, *éther méthylique*, de ce dernier, F. 259°.

Synthèse de la tétraméthoxy-3'.4'.3".4"-tétrahydro-1.4.5.8-dibenzo-1.6' : 2.3 : 1".6" : 6.7-quinolizine ; Sugasawas, Kakemi K. et Kazumi H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 782-789). — La *divératrylcétone* $[(CH_3O)_2C_6H_3.CH_2]_2CO$, F. 98-99° *oxime*, F. 108-111°, est condensée avec le formiate d'Am en *divératrylméthylformamide* $[(CH_3O)_2C_6H_3.CH_2]_2CH.NH.CHO$, F. 129-130°, *picrate*, F. 147-149°, *dérivé benzoylé*, F. 156°, transformée par $POCl_3$ en *diméthoxy-6.7-vératryl-3-dihydro-3.4-isoquinoléine*, F. 230-232°, hydrogénée sur Pt Adams en *diméthoxy-6.7-vératryl-3-tétrahydro-1.2.3.4-isoquinoléine*, F. 206°, *dérivé benzoylé*, F. 149-150° ; le chlorhydrate de cette dernière est condensé avec CH_2O en *tétraméthoxy-3'.4'.3".4"-tétrahydro-1.4.5.8-dibenzo-1'.6' : 2.3 : 1".6" : 6.7-quinolizine* (I), F. 283-284°,



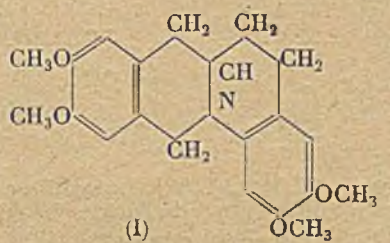
chlorhydrate $C_{21}H_{26}O_4NCl + 0{,}5H_2O$, F. 272° (déc.), *iodométhylate*, déc. à 266°. La *N-homovératroyl-divératrylméthylamine* $[(CH_3O)_2C_6H_3.CH_2]_2CH.NH.CO.CH_2.C_6H_3(OCH_3)_2$, F. 138-139°, est transformée par $POCl_3$ en *diméthoxy-6.7-divératryl-1.3-dihydro-3.4-isoquinoléine*, F. 150°, *chlorhydrate* déc. à 180°, *picrate* + $1{,}5H_2O$ déc. à 196-197°, hydrogénée en... *tétrahydro*..., F. 134-135°, *chlorhydrate* + $0{,}5H_2O$, déc. à 214-215°, condensé

avec CH_2O en *vératryl-4-tétraméthoxy-3'.4'.3".4"-tétrahydro-1.4.5.8-dibenzo-1'.6' : 2.3 : 1".6" : 6.7-quinolizine*, F. 172°, *iodhydrate*, déc. à 229-230°.

Les isosulfocyanates de la série de l'hydroquinine, échange de radicaux des isosulfocyanates et des thiourées ; Zetzsche F. et Fredrich A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1420-1424). — La réaction de CS_2 sur l'amino-5-hydroquinine fournit la *thiocarbonylamino-5-hydroquinine*, F. 198-200°, laquelle s'obtient également dans la réaction de l'isosulfocyanate de phényle sur l'amino-5-hydroquinine (avec formation de diphénylthiourée, ce qui implique un échange de radicaux) ; l'aminohydroquinine ne réagit pas avec les isosulfocyanates d'allyle et de *sec*-butyle. L'amino-5-optochine a été transformée par CS_2 en *thiocarbonylamino-5-optochine*, F. 196-198° (déc.). La réaction ci-dessus n'est pas particulière à la série de l'hydroquinine, car la réaction de l'isosulfocyanate de phényle sur la *p*-aminodiméthylaniline donne l'*isosulfocyanate de p-diméthylaminophényle*, F. 64° ; la benzidine et l'isosulfocyanate de phényle ont donné le *bis-(p.p-thiocarbonylamino)-diphényle*, F. 204°, et une substance, F. 313-315°, qui se forme aussi par réaction de la benzidine avec l'isosulfocyanate de phényle dans l'acétone.

Sur la constitution de la lycorine ; (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1424-1430). — L'ozonolyse de la lycorinanhydrohydrométhine, F. 71-71°,5, donne ClH_2O ; son hydrogénation sur PtO_2 donne un *dérivé hexahydrogéné* $C_{17}H_{23}O_2N$, F. 70-72°, *picrate*, F. 218-221°. La réduction par l'amalgame de Na du *chlorométhylate de la lycorinanhydrohydrométhine* (*iodométhylate* déc. à 235°) conduit à la *lycorinanhydrotétrahydrométhine* $C_{18}H_{21}O_2N$, huile, $Eb_{0.01}$: 165°, *picrate* F. 148°, *iodométhylate*, F. 186-187°, *chlorométhylate* réduit par l'amalgame de Na en *des-N-anydrohydrolycorine* $C_{16}H_{16}O_2$, huile, $Eb_{0.03}$: 160-170°. L'oxydation de la lycorinanhydrohydrométhine par MnO_4K a donné de l'acide hydrastique.

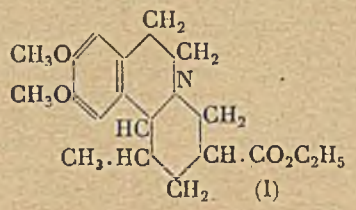
Synthèse de la tétraméthoxy-3'.4'.3".4"-tétrahydro-1.2.5.8-dibenzo-1'.6' : 3.4. : 1".6" : 6.7-quinolizine ; Sugasawa S., Kodama K. et Inagaki H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 455-459). — L'homovératroylacétate d'éthyle est condensé avec l'aldéhyde amino-6-vératrique en *diméthoxy-3'.4'-benzyl)-2-diméthoxy-6.7-quinoléine-carbonate-3-d'éthyle*, F. 140°, *picrate* déc. 179°, *acide* libre, déc. à 230° en (*diméthoxy-3'.4'-benzyl)-2-diméthoxy-6.7-quinoléine*, F. 205° (déc.), *chlorhydrate*, déc. à 234°, *picrate*, déc. à 199-200° ; l'ester éthylique ci-dessus est hydrogéné en un *dérivé tétrahydrogéné* $C_{23}H_{29}O_6N$, F. 94-95° ; la quinoléine précédente est hydrogénée plus lentement en (*diméthoxy-3'.4'-benzyl)-2-diméthoxy-6.7-tétrahydro-1.2.3.4-quinoléine*, F. 99-100°, *chlorhydrate* déc. à 212-213°, *dérivé N-benzoylé*, F. 176°, *picrate du dérivé N-méthylé*, F. 148-149° ; le chlorhydrate de cette dernière est condensé avec CH_2O en *tétraméthoxy-3'.4'.3".4"-tétrahydro-1.2.5.8-dibenzo-1'.6' : 3.4 : 1".6" : 6.7-quinolizine* (I) déc. à



(I)

80°, *iodométhylate*, déc. à 197-198° ; la déshydrogénation du chlorhydrate de (I) donne, après traitement par IK, un *iodure de quinolizinium* $C_{21}H_{20}O_4NI$, F. 235°.

Synthèse de la diméthoxy-4'.5'-méthyl-8-carbéthoxy-6-hexahydro-3.4.5.6.7.8-benzo-1'2' : 1.2-quinolizine ; Sugasawa S., Sakurai K. et Okayama T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 537-541). — L'oxydation par le ferricyanure, des *bromures* de *N*-β-*phénétyl-carbométhoxy-3-pyridinium*, déc. à 197°, *N*-β-*phénétyl-carbéthoxy-3-pyridinium*, déc. à 195°, et *N*-β-*phénétyl-carbaminyl-3-pyridinium*, F. 209°, fournit l'*acide N*-β-*phénétyl-pyridone-2-carbonique-5*, F. 190°, réduit par l'amalgame de Na en *acide N*-β-*phénétyl-pipéridone-2-carbonique-5*, F. 140-141°, lequel a aussi été obtenu par condensation de la β-phénétylamine avec le formylglutarate d'éthyle : la condensation de la β-phénétylamine avec le formylsuccinate d'éthyle donne l'*acide N*-β-*phénétyl-pyrrolidone-2-carbonique-4*, F. 192-193°. L'*α-méthyl-α'-formylglutarate d'éthyle*, Eb_4 : 108-113°, est condensé avec l'homovératrylamine en *N*-β-*diméthoxy-3'.4'-phénéthyl-méthyl-3-carbéthoxy-5-pipéridone-2*, Eb_4 : 208-215°, cyclisée par $POCl_3$ en *chlorure*



(I)

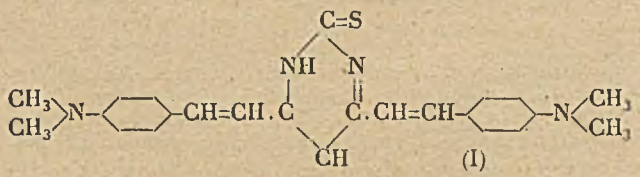
de diméthoxy-4'.5'-méthyl-8-carbéthoxy-6-hexahydro-3.4.5.6.7.8-déhydro-.9.10-benzo-1'.2' : 1.2-quinolizinium $C_{19}H_{26}O_4NCl$, F. 177-178°, réduit catalytiquement en *diméthoxy-4'.5'-méthyl-8-carbéthoxy-6-hexahydro-3.4.5.6.7.8-benzo-1'.2' : 1.2-quinolizine*, (I), F. 115-116°.

Dérivés de l'acridine utilisés comme antimalariens. IV ; Das-Gupta S. J. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 361-368). — Description et préparation de certaines sulfonamidophényl-sulfonamido-5-dialcoylaminoalcoylaminoacridines et 5-acrydilsulfanylsulfanilamides. A la différence des autres dérivés de l'acridine, ils sont relativement insipides, mais possèdent, particulièrement en solution neutre, la fluorescence caractéristique des amino-5-acridines. Leur action bactéricide et antiparasitique est en cours d'étude.

Contribution à l'étude de la cyclotétraméthylène-pyrazolone ; Ruhkopf H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1066-1068). — La phényl-1-méthyl-2-cyclotétraméthylène-3.4-pyrazolone-5 ne forme pas de combinaison avec la diéthyl-, la dipropyl-, la diallyl-, l'éthylcyclohexyl-, et la phénylacétamide, mais des mélanges eutectiques respectivement F. 64°,5, 74°, 41°,5, 73° et 81° ; elle forme des combinaisons équimoléculaires avec l'éthylphényl-, la propylphényl- et la diphénylacétamide, F. 92°, 78° et 125°, lesquelles forment chacune un mélange eutectique avec chacun des constituants, respectivement F. 69°,5 et 81°,5, 65° et 72°,5, 104° et 87°. La même pyrazolone ne forme pas de combinaison avec les uréides diéthyl-, dipropyl- et éthylphénylacétiques, mais des mélanges eutectiques F. 76°, 82° et 69° ; et une combinaison équimoléculaire F. 128°, avec l'uréide diallylacétique, laquelle donne avec les constituants les eutectiques F. 100° et 75°, elle forme avec la diéthyldioxopyrazolidine un mélange eutectique F. 95°, et avec l'éthylphénylhydantoïne une combinaison équimoléculaire F. 146°, laquelle donne avec les constituants les eutectiques F. 139° et 67°. La phényl-1-méthyl-2-cyclotriméthylène-3.4-pyrazolone-5 ne forme pas de combinaison avec l'éthylphényl- et la diphénylacétamide, les uréides diéthyl-, dipropyl- et diallylacétiques, mais des mélanges eutectiques, F. 53°, 93°, 84° et 107°. La phényl-1-diméthyl-2.3-pyrazo-

lone-5 forme des mélanges eutectiques F. 46° et 75° avec l'éthylphénylacétamide et avec la phénacétine. La phényl-1-diméthyl-2.3-diméthylamino-4-pyrazolone-5 forme des mélanges eutectiques, F. 52°, 50°, 86° et 78°,5 avec la diéthylallyl-, l'éthylphényl-, la diphénylacétamide et la phénacétine; une combinaison équimoléculaire, F. 147°, avec l'éthylphénylhydantoïne, combinaison qui forme avec les constituants les eutectiques F. 118° et 92°,5.

Contribution à la connaissance du comportement analytique du groupe -CS-NH-; Feigl F. et Krumholz P. (*Natuurwetenschap. Tijds.*, 1939, **21**, 239-242). — Ce groupe existe notamment dans les rhodanines, déjà proposées comme réactifs de divers métaux lourds. Le groupe CS confère au NH voisin une certaine aptitude à former des sels. Les auteurs préparent le composé (I) en condensant 1 mol de diméthylthiopyrimidone avec 2 mol de *p* diméthylaminobenzaldéhyde. Le sulfate de (I), très peu soluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool en bleu foncé. Cette coloration, stable dans ClH *n*/10, verdit en milieu fortement acide et vire au brun rouge par les alcalis et par les sels de Hg,Ag,Au,Pd. Les auteurs indiquent une méthode de détection de Hg en solution ClH étendue, par touches sur papier réactif imprégné de la solution de (I). On



(I)

peut déceler 0,01 γ Hg, en solution ClH *n*/10, même en présence d'un autre métal lourd à la concentration de 1 0/0. Précautions spéciales nécessaires en présence de Cu ou Ag.Au et Pd gênent.

Sur quelques dioxo-pyrazolidines; Ruhkopf H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 820-822). — Les dioxopyrazolidines suivantes ont été préparées par condensation de l'hydrazine avec les esters dialcoylmaloniques $(R)(R')C(CO_2C_2H_5)_2$. *Diéthyl-4.4-dioxo-3.5-pyrazolidine*, F. 270°; *di-n-propyl...*, F. 256°; *éthyl-4-phényl-4...*, F. 198°; *éthyl-4-propyl-4...*, F. 232°,5; *diallyl...*, F. 280°; l'éthyl-4-phényl-4... est transformée par l'anhydride acétique en *O-acétyl-3-éthyl-4-phényl-4-pyrazolone-5*, F. 159°,5, et par Br en *éthyl-4-phényl-4-dioxo-3.5-éthylphénylmalonyl-1.2-pyrazolidine* :

$C_{22}H_{20}O_6N_2$,

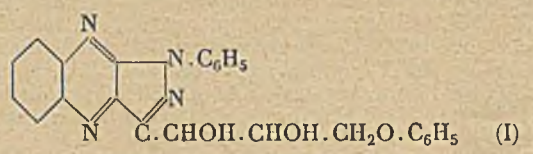
F. 238°. L'hydrazobenzène et l'ester malonique donnent la *diphényl-1.2-dioxo-3.5-pyrazolidine*, F. 173°,5.

Sur la pyridazine de la cholestadione; Bursian K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 922-923). — La pyridazine obtenue par condensation de la cholestadione avec l'hydrazine n'est pas, comme l'a indiqué C. R. Noller (*J. Amer.Chem. Soc.*, 1939, p. 2976), un produit amorphe de poids moléculaire très élevé (3000 environ), mais une substance cristallisée, F. 180-200°, de formule $C_{27}H_{44}N_2$, très sensible à l'air.

Le comportement diélectrique des hétérocycles azotés en solution aqueuse; Hückel W. et Jahnentz W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 652-656). — On a déterminé les constantes diélectriques et les moments électriques de l'imidazol, du méthyl-4-imidazol, du pyrazol, de la pyridazone du triazol-1.2.4 et du glycocolle, afin de rechercher si ces hétérocycles azotés existent en solution à l'état d'ions amphotères, ainsi que le glycocolle. Les moments électriques trouvés sont en accord satisfaisant avec les valeurs calculées dans les cas de l'imidazol, du méthyl-4-imidazol et de la pyridazone, plus élevés dans le cas du pyrazol, et trop faibles pour le triazol-1.2.4, ainsi que pour une substance non polaire bien que le triazol-1.2.4 soit une substance polaire.

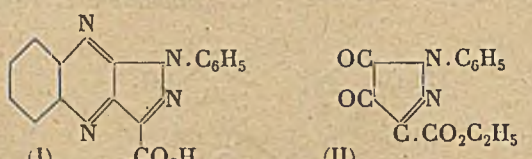
Sur la cyclo-di-octaméthylène diimine (diaza-1.10-cyclooctadécane); Müller A. et Kindmann L. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 416-422). — La diamide sébacique est transformée en diamine-1.8-octane, dont le *dérivé dibenzoylé*, F. 173°, est transformé par PBr_5 en *dibromo-1.8-octane* Eb_{13} : 140-142°. La condensation de ce dibromooctane avec le diamino-1.8-octane ou avec son *dérivé di-p-toluènesulfonylé*, F. 149°, fournit la *cyclo-di-octaméthylènediimine* $NH[(CH_2)_8]_2NH$, F. 55°, Eb_0 : 85-95°. *dichlorhydrate* déc. à 365°, saveur très amère, *dérivé dinitrosé*, F. 72°, *dérivé di-p-toluènesulfonylé*, F. 182°.

Sur le flavazol, nouvel hétérocycle obtenu à partir des sucres, phényl-1-(d-érythrotrioxypropyl)-3-flavazol; Ohle H. et Melkonian G. A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 279-291). — Le phényl-1-(*d*-érythrotrioxypropyl)-3-flavazol de Ohle et Hielscher (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 13), a été transformé en un *dérivé tritylé-3'*, F. 108-110°, *diacétate*, F. 163°,5, *dérivé acétonylé-2'-3'*, F. 174°, *dérivé benzoylé-1' du dérivé acétonylé*, F. 132-133°, $\alpha_D^{20} = -35°,4$, *dérivé acétonylé-1'.2'-benzoylé-3*, F. 165°, $\alpha_D^{20} = +22°,3$, *benzoylé-1'*, F. 182°, *tribenzoylé*, F. 155-155°,5, *benzoylé-3'*, F. 185-186°, *acétonylé-1'.2'*, F. 200-201°. L'oxydation du dérivé benzoylé-1' (I) par le tétracétate de Pb, fournit l'*aldéhyde phényl-1-flavazolyl-3-O-benzoylglycolique* $(CH(OCOC_6H_5).CHO$ à la place de la chaîne latérale de (I), F. 147°, *phénylhydrazone*, F. 124-125°, *méthylphénylhydrazone*, F. 110°,5-111°; le dérivé benzoylé-3' est oxydé par le tétracétate de Pb en *phényl-1-flavazol-aldéhyde-3*, F. 144°, *phénylhydrazone*, F. 196-197°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 271-272°.

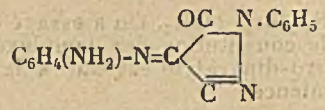


(I)

Sur le flavazol, formation des systèmes cycliques; Ohle H. Melkoman G. A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 398-408). — L'aldéhyde obtenue (*Ber. dtsch.chem. Ges.*, 1941, **74**, 279) à partir du produit de condensation de la phénylhydrazine avec la (*d*-arabotétraoxybutyl)-3-quinoxaline, est oxydée par CrO_3 en *acide phényl-1-flavazol-carbonique-3* (I), F. 244° (déc.), *ester éthylique*, F. 168°, est décarboxylé à 260° en *phényl-1-flavazol*, F. 152°,5-153°,5. La synthèse de (I) a été effectuée par condensation de l'acide phényl-1-dioxo-4.5-pyrazoline-carbonique-3 avec l'*o*-phénylènediamine. La condensation de la phényl-1-méthyl-3-dioxo-4.5-pyrazoline (II) avec l'*o*-phénylènediamine fournit le *phényl-1-méthyl-3-flavazol*, F. 133°,5-134°, par l'intermédiaire de l'*azométhine* correspondante :



(I) (II)

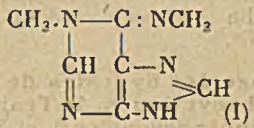


F. 223° (déc.). Le *phényl-1-pyrazolone-carbonate-3 d'éthyle*, F. 181°,5-182°,5, obtenu par condensation de la phénylhydrazine avec l'oxalacétate d'éthyle, est nitrosé en un *dérivé isonitrosé-4*, F. 171-172° (déc.), dont la condensation avec l'*o*-phénylènediamine fournit le phényl-1-flavazol-carbonate-3 d'éthyle. Le phényl-1-pyrazolone-carbonate-3 d'éthyle, chauffé en solution alcoolique avec la *p*-nitrosodiméthylaniline donne la *diphényl-1.1'-dioxy-5.5'-dipyrazolyl-4.4'-dicarbonate-3.3'-d'éthyle*, F. 273° (déc.) *dérivé diacétylé*, F. 169°, la phényl-1-méthyl-3-pyrazolone est transformée de même en *diphényl-1.1'-diméthyl-3.3'-dioxy-5.5'-dipyrazolyle-4.4'*, F. 320°.

L'hydrolyse des acides barbituriques substitués sous pression ; Ruhkopf H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 938-940). — L'hydrolyse de l'acide diéthylbarbiturique par l'eau, en autoclave sous 5 atm., fournit 47 0/0 d'urcide diéthylacétique, F. 209°, et 40 0/0 de diéthylacétamide, F. 111°; sous 3 atm., en présence de ClNa, il se forme 80 0/0 d'uréide diéthylacétique; l'hydrolyse de l'acide diallylbarbiturique par l'eau, sous 10 atm. donne, 95 0/0 de diallylacétamide, F. 83°; l'hydrolyse de l'acide éthylphénylbarbiturique par une solution aqueuse à 5 p. 100 de SO_3Na_2, sous 5 atm., donne 80 0/0 d'éthylphénylacétamide F. 86°.

Synthèse de l'acide uridylique ; Brederеck H. et Berger E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1124-1125). — La condensation de la trityluridine avec le chlorure de l'acide diphénylphosphorique, conduit, après élimination du groupe trityle, à l'acide uridylique, caractérisé par son *sel de brucine*, F. 195°. On a aussi préparé, la *benzylidèneguanosine*, F. 295°, *dérivé acétylé*, F. 263°, la *monoacétylguanosine*, F. 180°, *dérivé tritylé*, amorphe.

Sur la constitution de l'acide thymonucléique; Brederеck H., Müller G. et Berger E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1058-1065). — La méthylation de l'acide thymonucléique par le sulfate de méthyle + HONa fournit un produit contenant 2 OCH_3 et 7 N.CH_3. L'hydrolyse de ce produit méthylé par ClH donne une *diméthyl-1-N_6-adénine* (I) *picrate*, F. 235° : l'hydrolyse



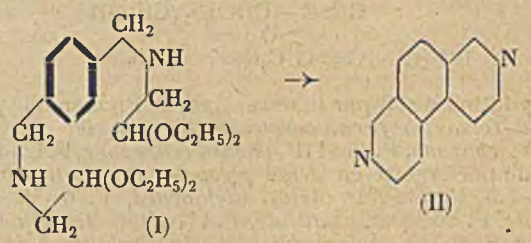
du même produit méthylé par SO_4H_2 à 25 0/0, à 175-180°, donne de la *diméthyl-1-N_6-cytosine*, *picrate*, F. 222°, et de la *méthyl-1-thymine*, *picrate*, F. 210°.

Sur l'existence de l'acide guaninuridylique ; Brederеck H., Berger E. et Richter F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 338-342). — L'acide nucléique de la levure et l'acide thymonucléique sont désaminés par NO_2H pour donner respectivement les composés $C_{38}H_{42}N_{12}O_{20}P_4$ et $C_{39}H_{49}N_{12}O_{28}P_4$, ce qui montre que dans ces acides il n'y a pas de liaison N-P, comme dans l'acide guaninuridylique qui n'est pas désaminé.

La constitution de l'acide ribonucléique de la levure. Acide guanine-uridylique ; Gulland J. M. (*Chemistry Industry*, 1940, **59**, 321-324). — Controverse au sujet de la publication de Tipson et Levene (*Chemistry Industry*, 1939, **58**, 1010) sur l'acide guanine-uridylique isolé des produits d'hydrolyse aqueuse à chaud de l'acide ribonucléique de la levure.

Synthèses dans la série du tétrazole ; v. Braun J. et Rudolph W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 264-272). — Un certain nombre de tétrazoles substitués ont été préparés par action de N_3H sur les iminochlorures d'anilides, selon : R.CCl=N.R + N_3H ⇄ R.N(N_3)=N.R + ClH → N . On a ainsi obtenu le *diphényl-1.5-tétrazole*, le *phényl-1-p-tolyl-5-tétrazole*, F. 136°, le *p-tolyl-1-phényl-5-tétrazole*, F. 132°. le *di-p-tolyl-1.5-tétrazole*, F. 148°, le *phényl-1-o-tolyl-5-tétrazole*, le *di-o-tolyl-1.5-tétrazole* (impur), les *phényl-1-o, m, et p-nitrophényl-5-tétrazoles*, F. 168°, 156°, et 178°, les *phényl-5-o- et m-nitrophényl-1-tétrazoles*, F. 168°, 133°, les *di-o-, m- et p-nitrophényl-1.5-tétrazoles*. F. 209°, 244°, et 262°, le *méthyl-1-phényl-5-tétrazole*, $Eb_{0,3}$: 144-146°, le *butyl-1-phényl-5-tétrazole*, Eb_{12} 190-193°, l'*octyl-1-phényl-5-tétrazole*, $Eb_{0,6}$: 205°, le *p-octadécylphényl-1-phényl-5-tétrazole*, F. 80°, le *méthyl-1-p-tolyl-5-tétrazole*, F. 113°. Les tétrazoles substitués sont très stables vis-à-vis de NO_3H concentré, le butyl-1-phényl-5-tétrazole est transformé en un *dérivé mononitré*, $C_{11}H_{13}O_2N_5$, $Eb_{0,5}$: 205° ; le diphényltétrazole donne un *dérivé dinitré*, F. 260°. La sulfonation du diphényltétrazole est très difficile, avec l'oleum à 20 0/0 SO_3 elle donne un dérivé monosulfoné, *anilide*, F. 213°, on a aussi sulfoné les butyl-1 et octadécylphényl-1-phényl-5-tétrazoles.

Synthèse de la 2.7-phénanthroline ; Ruggli P. et Schetty O. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 725-729).— L'aminoacétal se condense avec les aldéhydes isophtalique, téréphtalique, et nitrotéréphtalique, pour former les bisaminoacétals correspondants. Le téréphtalal-bis-aminoacétal, F. 61° est hydrogéné au moyen du nickel-Raney en *p*-xylène bis-amino-acétal (I) qui traité par l'oléum se cyclise en 2.7-phénanthroline (II), aiguilles



incolores, F. 225° (chromate, chloroplatinate, picrate F. 235°) :

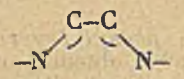
(Allemand.)

Sur l'action antinévritique d'un produit d'oxydation de l'aneurine ; Zima O. et Williams E. R. (*Ber. dtsch. chem, Ges.*, 1940, **73**, 941-949). — L'aneurine forme un *sel de Na* $C_{12}H_{17}ON_4SNa + 3H_2O$, jaune foncé, qui se résinifie à l'air humide; par précipitation de la solution alcoolique de ce sel de Na par l'éther on obtient un sel blanc, qui redissout dans très peu d'eau et précipité par l'acétone donne l'hydrate blanc $C_{12}H_{17}ON_4SNa + 4H_2O$, perdant 2 H_2O sur Cl_2Ca. L'oxydation de la solution aqueuse de ce sel de Na, par I + HONa, donne le *composé* $C_{24}H_{34}O_4N_8S_2$, F. 177°, qui possède aussi une action antinévritique égale à 60-70 0/0 de celle de l'aneurine; ce composé cristallisé avec 1 molécule de butanol, forme un *chlorhydrate* $C_{24}H_{34}O_4N_8S_2.2HCl$, F. 231°, et régénère l'aneurine par réduction, et par l'action des alcalis; sa scission par ClH donne la méthyl-2-aminométhyl-5-amino-6-pyrimidine ; par l'action de la chaleur, ce composé donne $C_{12}H_{16}O_2N_4S$, F. 233-234°.

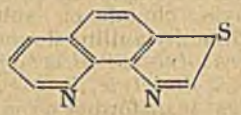
Sur la scission du noyau des sels thiazoliums ; Schöberl A. et Stock M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1240-1252). — Le bromure de N-benzyl-diméthyl-

2.4-thiazolium et l'iodure de N-phényl-diméthyl-2.4-thiazolium donnent avec le nitroprussiate, en solution ammoniacale et en l'absence d'air, une coloration rouge intense et stable, ce qui indique une scission de la liaison S-C du noyau thiazolique ; la réaction peut être utilisée pour la recherche qualitative et quantitative. Le mécanisme de la réaction n'a pas été éclairci ; le sel de thiazolium ne libère pas de H_2S par action de HONa en l'absence d'air. La thioacétamide a été condensée avec le formylchloracétate d'éthyle en un *acide méthyl-2-thiazol-carbonique-5*, F. 209°, différent de l'acide F. 144-145° de Roubleff (*Ann. Chem.*, 1890, **259**, 264), qui doit être l'acide méthyl-2-thiazol-carbonique-4, lequel est obtenu en décarboxylant l'acide dicarbonique-4.5.

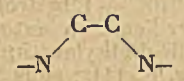
Recherches de chimie structurelle. II. Sur la structure des composés thiazoliques et la connaissance du « groupe spécifique Fe^{++} » ; Erlenmeyer H. et Ueberwasser H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1268-1275). — Pour éclaircir les analogies et les différences de structure entre le thiazole et la pyridine, on a cherché à préparer, à partir de dérivés thiazoliques, des complexes du fer divalent analogues à ceux que donne le dipyridyle, $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]X_2$. Par addition de sulfate ferreux solide à une solution bromhydrique de 2,2' (ou 4.4')-dithiazolyle, puis précipitation partielle par la soude, on a obtenu les complexes : $[Fe(C_6H_4N_2S_2)_2]Br_2$, $2\,OH_2$. On a essayé de vérifier si la différence de constitution des complexes ferro-dithiazolyle et ferro-dipyridyle est due à la différence des angles de valence :



supposés 110 ou 125° dans les dithiazolyles au lieu de 120° dans le dipyridyle. Mais le « chinthiazole » :



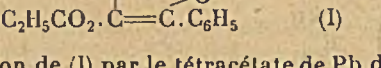
donne un complexe ferreux du type $[Fe(C_{10}H_6N_2S)_2]Br_2$ $2OH_2$ du type des complexes dithiazoliques et non des complexes dipyridyliques bien que l'angle de valence :



puisse être supposé le même que dans le dipyridyle.
(Allemand.)

GLUCIDES

Sur quelques nouveaux dérivés furan-carboniques du glucose ; Szeki T. et Laszlo E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 924-929). — La condensation du glucose avec le benzoylacétate d'éthyle, par Cl_2Zn, fournit le *phényl-2-tétraoxybutyl-5-furan-carbonate-3-d'éthyle* (I), F. 176-177°, *dérivé tétracétylé*, F. 95° ;



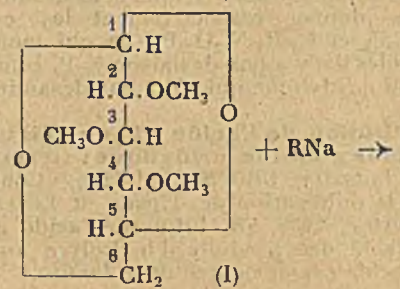
(I)

l'oxydation de (I) par le tétracétate de Pb donne le *phényl-2-formyl-5-furan-carbonate-3 d'éthyle*, F. 76°, *semicarbazone*, F. 170-171°, *phénylhydrazone*, F. 124-126°, oxydé par AgOH en *acide phényl-2-furan-dicarbonique-3.5*, F. 270-271° (déc.). *dichlorure*, F. 68-72°, *diamide*, F. 206-208°, *dianilide*, F. 147-150°, *ester diméthylique*, F. 95-96°, *Acide phényl-2-tétraoxybutyl-5-furan-carbonique-3*, F. 195-197° (déc.). La condensation du glucose avec l'acétone-dicarbonate d'éthyle fournit le *tétraoxybutyl-5-furan-carbonate-3-acétate-2-d'éthyle* $C_{15}H_{22}O_9$, F. 128-130°, oxydé en *formyl-5-furan-carbonate-3-acétate-2-d'éthyle*, huileux, *semicarbazone*, F. 180-182°, *phénylhydrazone*, F. 96-97°, *dinitrophénylhydrazone*, F. 168-170°, puis en *acide furan-tricarbonique-2.3.5*, *ester triméthylique*, F. 68-73°.

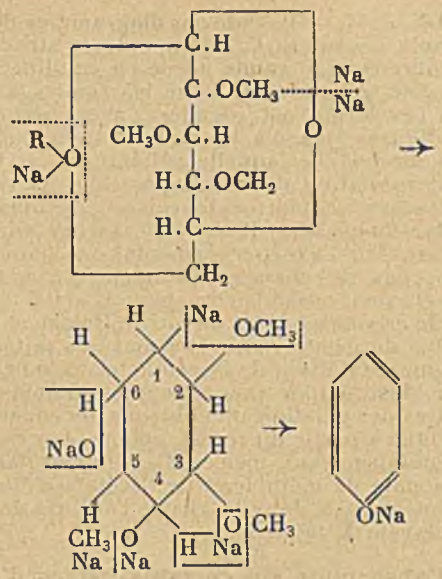
La glucosidation du triméthyl-2.3.5-glucose ; Freudenberg K. et Jakob W (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 162-163). — Le triméthyl-2.3.6-glucose, traité par l'orthosilicate de méthyle dans CH_4O + un peu de ClH à 80° est transformé en glucoside correspondant avec un rendement de 93-94 0/0 de la théorie ; la même transformation par l'orthosilicate de méthyle dans CH_4O est réalisée à la température ordinaire avec un rendement de 95 0/0 en présence d'une petite quantité de chlorure d'acétyle.

Diméthyl-2.6-glucose ; Freudenberg K. et Hüll G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 237-244). — L'*ester monoborique-3.5- de l'acétone-1.2-d-glucose*, F. 90-100°, est transformé par l'anhydride acétique en *acétyl-6-monoacétoneglucose*, *dérivé benzylidénique-3.5*, cristallisé, et par l'anhydride méthoxyacétique + pyridine en *monoacétone-1.2-méthoxyacétyl-6-glucose*, F. 95° ; le dérivé benzylidénique précédent est transformé par le sulfate de méthyle + HOK en *méthyl-6-benzylidène-3.5-monoacétone-1.2-glucose*, hydrolysé en *méthyl-6-glucose*, F. 144-145°, *phénylosazone*, F. 186-187°, *dérivé tétra-azobenzoylé*, F. 141-143°, *dérivé acétonique-1.2*, F. 71°, benzylé en *méthyl-6-dibenzyl-3.5-monoacétone-1.2-glucose*, F. 39-41°, lequel, traité par CH_4O + ClH, donne le *méthyl-6-dibenzyl-3.5-(α + β)-méthylglucoside*, $Eb_{0.05}$: 185-192°, méthylé par le sulfate de méthyle en *diméthyl-2.6-dibenzyl-3.6-(α + β)-méthylglucoside*, $Eb_{0.01}$: 203-207°, débenzylé par H sur Pd en *diméthyl-2.6-(α + β)-méthylglucofuranoside*, $Eb_{0.05}$: 118 - 120° (transformé par CH_4O bouillant + 0,5 0/0 ClH en *diméthyl-2.6-(α + β)-méthylglucopyranoside*, $Eb_{0.01}$: 130°), hydrolysé en *diméthyl-2.6-glucose*, sirop très épais, $\alpha_D^{20} = +59°,8$ à l'origine et + 63°,3 final, en solution aqueuse à 10 0/0. *méthyl-6-glucosazone* $C_{19}H_{24}O_4N_4$, identique à celle ci-dessus, *dérivé triazobenzoylé-1.3.4*, F. 205-207°.

Sur le passage des hydrates de carbone à des composés carbocycliques. I. Transformation du glucose en phénol ; Schorigin P. et Makarowa-Semljanskaja N. N. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 915-918). — On part d'un dérivé connu du glucose, le triméthyl-2,3,4 lévoglucosane (I), qu'on traite par Na en solution dans NH_3 liquide. On laisse revenir, en tube scellé, à la température ordinaire. Après 18 jours, on extrait des produits de la réaction, du phénol (24 0/0 de la quantité théorique). Le mécanisme proposé est le suivant : (Allemand.)



(I)



Préparation et propriétés physiques du chloro-1-tétra-p-toluènesulfonyl-2.3.4.6-glucose ; Bernouilli A. L. et Stauffer H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 615-626). — Le chlorure de tosyle réagit sur le glucose en milieu pyridinique en formant le chloro-1-tétratosyl-2.3.4.6-glucose: par action prolongée il se fait en outre du dichloro-tritosyl-glucose. Le premier de ces dérivés, réagit avec l'alcool méthylique en présence de OAg_2 en donnant le *méthyl-1-β-tétratosyl 2.3.4.6-d-glucoside*, F. 177-178°. La courbe d'absorption lumineuse est en accord avec sa structure, et les mesures du pouvoir rotatoire laisse supposer que la forme α (cis) est prépondérante. Moment dipolaire de ce dérivé et de son ester. (Allemand.)

Oxydation des cétoses par l'acide periodique ; Khouvine Y. et Arragon G. (*C. R.*, 1941, **212**, 167-169). — Les auteurs ont étudié l'action de IO_4H sur l'α-*d*-fructose, l'α-*l*-sorbose, l'α-*d*-tagatose, l'α-*d*-glucoheptulose, le mannocétoheptose et le perséulose, en prenant comme témoin l'α-*d*-galactose. Pour ce dernier, les résultats concordent avec ceux de Fleury et Lange (*J. Pharm. Chim.*, 1933, **17**, 196, 313 et 409). Les cétohexoses s'oxydent avec production de formol, d'acide formique et au début d'acide glyoxylique qui s'oxyde ensuite lentement en $H.CO_2H$ et CO_2 ; il se forme en outre des traces d'acide glycolique. Les réactions peuvent s'écrire :

1° Réaction principale :

$$CH_2OH.CO.(CHOH)_3.CH_2OH + 4O = 2HCHO + 2HCOOH + HOOC.CHO + H_2O$$

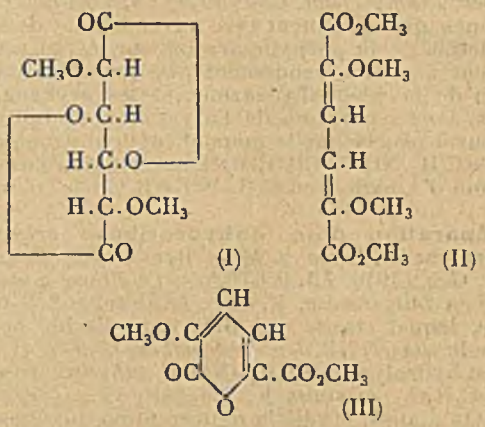
Réaction secondaire :

$$CH_2OH.C(OH).(CHOH)_3.CH_2 + 4O = HCHO + 3HCOOH + CH_2OH.COOH$$

(2) $$HOOC - CHO + O = CO_2 + HCOOH$$

Les cétoheptoses se comportent sensiblement de la même manière et les mêmes formules restent valables aux coefficients près.

Action du diazométhane sur l'acide manno-saccharique ; Schmidt O. T. et Kraft H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 33-49). — Le diazométhane réagit sur les acides sacchariques comme méthylant et déshydratant (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1937, **70**, 2402). La méthylation de l'acide *d*-mannosaccharique libre par CH_2N_2 a donné une substance, $Eb_{0.15}$: 138-142°. qui paraît être un mélange ; la méthylation de la dilactone mannosaccharique fournit le *dérivé diméthylée-2.5 de cette dilactone* (I), F. 143° (déc.), *diamide*, $C_8H_{16}O_6N_2 +$ 0,5 H_2O, F. 183-185°, *diphénylhydrazide*, F. 183-186° ; la constitution I est démontrée par dégradation de sa diamine par ClONa ; par l'action d'un excès de diazométhane sur la dilactone mannosaccharique ou sur (I), on obtient l'*α.α'-diméthoxymuconate de méthyle cis-trans* (II), F. 139-140°, hydrogéné dans le *méso-α.α'-diméthoxyadipate de méthyle*, F. 53°, saponifié en *acide α.α'-diméthoxymuconique cis-trans*, F. 196-197° ; ce dernier, chauffé en solution aqueuse au b.-m., donne une substance $C_7H_6O_5$, déc. à 234-261°, ne contenant plus qu'un méthoxyle, et qui, par l'action du diazométhane fournit le *méthoxy-3.α-pyrone-carbonate-6 de méthyle* (III), F. 215°. Dans l'une des opérations ci-dessus on a aussi obtenu l'*α.α'-diméthoxymuconate de méthyle cis-cis* (?), F. 63-64°, *acide* libre, F. 169-171° ; cet ester F. 63-64°, se transforme peu à peu en une substance F. 120-121°, probablement un *dioxodihydromuconate de méthyle* $CH_3CO_2.CO.CH{=}CH.CO.CO_2CH_3$; le même ester F. 63-64° est transformé par I dans C_6H_6 en son isomère *trans-trans* (?), F. 116°.



Sur la transposition d'Amadori ; Weygand F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1259-1278). — La transposition d'Amadori (*Atti R. Ac. Linceri*, 1925, **2**, 337 ; 1929, **9**, 68 ; 1931, **13**, 72), a été appliquée à la préparation d'un certain nombre d'isosucramines à partir des N-glucosides correspondants, en chauffant le sucre avec la base en présence d'un acide, chlorhydrique ou acétique. On a ainsi préparé la *p-tolyl-d-isoglucosamine*, F. 152-153°, la *p-phénétyl-d-isoglucosamine*, F. 154°, la *p-anisyl-d-isoglucosamine*, F. 140-141°, la *diméthyl-3.4-phényl-d-isoglucosamine*, F. 161-162°, réduites par l'amalgame de Na, en *p-tolyl-d-mannamine*, F. 195-196°, *diméthyl-3.4-d-mannamine*, F. 185-186° ; la *p-anisyl-d-mannamine*, F. 191-192° ; la *p*-tolyl-*d*-isoxylosamine, la *p*-tolyl-*l*-isoarabinosamine, les diméthyl-3.4-phényl-*l* et *d*-isoarabinosamines, la *p*-tolyl-*d*-isogalactosamine, et la *p*-tolyl-*l*-isorhamnosamine, réduites en *p-tolyl-d-lyxamine*, F. 156-158°, la *p-tolyl-l-arabinamine*, F. 179-180°, les *diméthyl-3.4-phényl-l et d-arabinamines*, F. 138-139°, et 142°, la *p-tolyl-d-galactamine*, F. 178-179°, et la *p-tolyl-l-rhamnamine*, F. 183-184°.

Les positions stériques dans l'hydrogénation des isoglucosamines, la règle de rotation dans le

cas des polyoxyalcoyl-9-flavines et les N-polyoxyalcoyl-aminobenzènes; Weygand F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1278-1283). — Les résultats obtenus dans la réduction des isoglucosamines en isosucramines sont en accord avec la règle de rotation donnée par Kuhn et Weygand (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1935, **68**, 166, 1001).

Théorie de la formation des osazones; Weygand F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1284-1291). — Les osazones, qui se forment avec un rendement de 40-60 0/0 par action de la phénylhydrazine sur les sucres, s'obtiennent avec un rendement presque quantitatif par action de la phénylhydrazine sur les arylisoglucosamines, avec séparation de l'arylamine. Ce fait conduit l'auteur à penser que la monophénylhydrazone d'abord formée $C_6H_5.NH\text{-}N{=}CH\text{-}CHOH$, subit d'abord une transposition d'Amadori en $C_6H_5\text{-}NH\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}$, etc.

Préparation d'un anhydroribose cristallisé; Bredereck H., Köthnig M. et Berger E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 956-962). — Le ribose a été transformé en *tritylribose*, F. 125°, *triacétyl-1.2.3-trityl-5-ribose*, lequel, traité par BrH dans l'acide acétique, donne le *diacétyl-2.3-anhydroribose-(1.5-1.4)*, F. 169°, qui est hydrolysé par CH_3ONa en *anhydroribose-(1.5-1.4)* $C_5H_8O_4$, cristaux F. 229-230°; $\alpha_D^{20} = +77°,8$ dans H_2O. On a aussi étudié la mutarotation du ribose dans la pyridine.

Esters méthanesulfoniques dans le groupe des sucres; Helferich B. et Jochinke H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1049-1052). — On a préparé par action du chlorure de l'acide méthanesulfonique (chlorure de mésyle) sur divers dérivés, les composés suivants : *Mésyl-1-diacétone-2.3.4.5-d-fructopyranose*, F. 125-126°; *mésyl-1-diacétone-2.3.4.6-l-sorbofuranose*, F. 116-117°; *mésyl-3-diacétone-1.2.4.5-d-fructopyranose*, F. 104-105°, hydrolysé par SO_4H_2 dilué dans CH_4O aqueux en *monoacétone-1.2-mésyl-3-d-fructopyranose*, F. 133° (déc.); *monoacétone-1.2-trimésyl-3.4.5-d-fructopyranose*, F. 128-130°; *monoacétone-1.2-mésyl-3-diacétyl-4.5-d-fructopyranose*, F. 84-89°; *tétramésyl-β-d-fructopyranoside*, F. 197° (déc.); *mésyl-1-triacétyl-phénol-β.d-fructopyranoside*, F. 127-128°; *mésyl-1-phénol-β.d-fructopyranoside*, F. 120° (déc.).

Sur la structure et la grandeur moléculaire de la pectine de lin; Bock H. et Einsele B. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 225-234). — La pectine de lin se distingue des autres pectines (fruits, navet) en ce qu'elle est moins fibreuse et n'a aucune aptitude à former des gelées, ce qui suggère d'importantes différences de structure et de grandeur moléculaire. On conteste ici la constitution indiquée par Ehrlich : acide diacétyl-arabino-xylo-galacto-diméthoxy-tétragalacturonique (*Biochem. Z.*, 1926, **169**, 13). Des nitrations ont été effectuées : 1° Sur la pectine extraite du lin, roui ou non roui; 2° directement sur les tiges de lin (rouies ou non). Les nitrates obtenus dans le 2e cas ont un degré de polymérisation plus élevé (donc la pectine est dégradée lors de l'extraction). D'autre part le rouissage dégrade les chaînes galacturoniques. Le poids moléculaire moyen déduit des mesures de viscosité des nitrates est de l'ordre de 15000 en admettant que la constante de viscosité K_m soit la même que pour les autres pectines. En réalité K_m doit être plus faible, donc le P.M. plus grand. La pectine de lin serait formée de chaînes moléculaires ramifiées et s'apparenterait plutôt à l'amidon qu'à la cellulose.

Etude des structures des phases fibreuses nitrocellulose-acétates d'alcoyle, nitrocelluloses-acétone; Petitpas T. et Mathieu M. (*C. R.*, 1941, **212**, 52-54). — L'étude des diagrammes de rayons X a permis de suivre l'évolution de la structure des phases fibreuses de ramie nitrée en équilibre avec la vapeur d'un gélatinisant. Pour les ramies faiblement nitrées, l'évolution est régulière, avec formation de taches diffuses, jusqu'à la concentration moléculaire $N_2 = 0,5$, au-delà de laquelle l'altération est telle que toute interprétation devient impossible. Au contraire, les ramies fortement nitrées fournissent des diagrammes très nets : au-dessous de $N_2 = 0,5$, taches sur l'équateur et arcs sur l'axe perpendiculaire à l'équateur; à $N_2 = 0,5$, pas de changement dans la position des taches. On peut admettre que pour $N < 0,5$ il y a formation de cristaux mixtes de nitrocellulose et du composé à 0,5 de gélatinisant. Les mesures faites sur les diagrammes stabilisés de la ramie trinitrée permettent d'y voir des mailles monocliniques définies par les paramètres des gélatinisants obtenus par concentration géométrique à partir du réseau polaire. Les esters isomères conduisent aux mêmes diagrammes dans le cas du propionate de méthyle et de l'acétate d'éthyle, très sensiblement aussi dans le cas de l'acétate de propyle et du butyrate de méthyle.

Sur l'absorption de certains esters d'alcoyle par les nitrocelluloses; Desmaroux J., Petitpas T. et Desseigne G. (*C. R.*, 1941, **212**, 50-52). — Les auteurs ont étudié l'absorption en milieu vapeur d'esters d'acides organiques — acétates de $CH_3, C_2H_5, C_3H, C_4H_9$, *n*- et iso-$C_5H_{11}$, esters méthyliques des acides propionique, butyrique, caproïque et diéthylacétique — par des fibres de ramie nitrée. Un tableau donne les résultats; il fait ressortir, à partir des acétates de propyle et de butyle, un comportement différent des fibres selon le taux d'azote, ainsi que des différences de solubilité dans les esters isomères selon la forme de leur chaîne.

Sur la cinématographie de la nitration de la cellulose par la vapeur de N_2O_5; Mathieu M. (*C. R.*, 1941, **212**, 80-81). — L'évolution de la phase fibreuse au cours de la nitration a été suivie aux rayons X. Cette évolution est continue et comporte les étapes suivantes : 1° disparition de toute périodicité faisant intervenir l'axe de fibre (plan hkl); 2° disparition des taches (101) et ($10\bar{1}$), par glissement des chaînes dans leur plan; 3° apparition de la tache (101) de la dinitrocellulose, les chaînes ayant retrouvé les positions stables correspondantes; 4° apparition des périodes (hkl) de la trinitrocellulose. Le processus complet dure environ 20 minutes.

Composés macromoléculaires. CCXXXIX. Sur la constitution des polyoses de bois; Husemann E. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 13-64). — On appelle *polyoses de bois* les polysaccharides autres que la cellulose, présents dans les cellules lignifiées en une proportion pouvant atteindre 30 0/0 (antérieurement appelés, à tort, *hémicelluloses*). La nature de ces polyoses varie d'un bois à l'autre. Ces substances sont perdues dans les eaux résiduaires lors des traitements industriels qui utilisent la cellulose. L'auteur pose le problème de leur utilisation technique éventuelle et, dans ce but, il apporte sa contribution à la connaissance de leur constitution (le mémoire contient une revue des travaux antérieurs). Il examine les *xylanes* de la paille de froment et du bois de hêtre, le *mannane* du bois de pin et l'*arabo-galactane* du bois de mélèze. Ces polyoses ont pu être extraits sans dégradation (le mannane a été obtenu exempt de lignine par extraction à l'aide de ClO_2). Ce sont des *colloïdes moléculaires*, car le degré de polymérisation est respecté dans les réactions de polymères-analogues suivantes : transformation du xylane en éther-oxyde méthylique et en

dérivé benzyl-acétylé, — du mannane en dérivé benzoylacétylé, — de l'arabo-galactane en acétate. Les poids moléculaires ont été déterminés par mesure de pression osmotique. Les degrés de polymérisation ainsi établis sont les suivants : arabogalactane : 200, xylane : 150, mannane : 160. Les mesures de viscosité établissent que le xylane et le mannane ont des molécules allongées comme la cellulose, tandis que la molécule de l'arabo-galactane est courte comme celle de l'amidon. Le xylane n'est pas un mélange de polymères de grandeurs moléculaires différentes : 95 0/0 de la substance a la même longueur de chaîne. Par contre l'arabogalactane a pu être séparé en fractions de degrés de polymérisation différents. Avec leur bas degré de polymérisation, ces polyoses sont impropres à la fabrication de films ou de fibres artificielles ; leur présence dans la cellulose serait même défavorable.

Composés macromoléculaires. CCXLII. Sur les celluloses natives et régénérées, et leurs nitrates ; Staudinger H. et Sohn A. W. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 177-215). — Différences existant entre celluloses natives et celluloses reprécipitées de leur solution dans la liqueur de Schweizer. La plus frappante est la suivante : La nitration des celluloses régénérées conduit à des nitrates de degré de polymérisation moyen (DP) au plus égal à celui de la cellulose de départ (inférieur s'il y a dégradation au cours de la nitration). Au contraire les *celluloses natives* (c'est-à-dire n'ayant pas été en solution, mais pouvant avoir été dégradées sur la fibre) donnent des nitrates de DP plus élevé, de 20 à 50 0/0, que celui de la cellulose de départ. Les DP étant déterminés par mesure de viscosité des solutions (nitrate dans l'acétone, cellulose dans la liqueur de Schweizer), on peut concevoir 2 explications : 1° Dans certaines celluloses (*estercelluloses*) les macromolécules comportent, outre les liaisons glucosidiques, des liaisons esters $\left(\begin{matrix}-C-O-\\ \| \\ O\end{matrix}\right)$ peu résistantes aux alcalis, saponifiées dans la liqueur de Schweizer, mais stables à la nitration ; 2° dans d'autres celluloses, on pourrait avoir une condensation des chaînes lors de la nitration, avec formation de chaînes plus longues (*nitrates de condensation*). L'étude présente confirme l'existence de ces 2 sortes de celluloses. Les estercelluloses les plus répandues seraient les *esteroxycelluloses*, résultant d'une oxydation (mécanisme expliqué). Les auteurs en ont préparé en traitant par $Cr_2O_7K_2$ + acide oxalique du coton, de la ramie, de la pulpe de bois, et ont montré que leur comportement est à tous points de vue conforme aux prévisions. Les liaisons esters se détruisent lentement au cours d'un magasinage de plusieurs mois. Des *nitrates de condensation* ont été obtenus à partir de celluloses dégradées par les acides (hydrocelluloses) : la condensation ne peut se produire qu'à la faveur d'un arrangement convenable des cristallites ; elle n'est plus possible après un traitement détruisant cette « orientation » favorable. Conclusions au point de vue des fibres textiles : on montre qu'il peut se former des des esteroxycelluloses au blanchiment. Relation entre le DP et la ténacité des fibres. Pour les esteroxycelluloses, c'est le DP du nitrate qu'il faut considérer (à DP égal, ces celluloses sont aussi tenaces que les celluloses normales, mais les liaisons esters sont peu stables). Dans le cas des celluloses génératrices de nitrates de condensation, c'est évidemment le DP dans la liqueur de Schweizer qui est déterminant pour la ténacité.

Sur les réactions du système cellulose-acide chlorhydrique-eau, action de l'acide chlorhydrique liquide sur les fibres en l'absence et en présence d'eau ; Hess K. et Ulmann M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 119-136). — La saturation de la cellulose parfaitement sèche par ClH sec fournit le *composé* $2C_6H_{10}O_5.3HCl$, qui se forme aussi en présence d'une faible quantité d'eau ; si la proportion d'eau atteint 18-20 0/0 du poids de la fibre, il se forme le *composé* $C_6H_{10}O_5.HCl + H_2O$; en présence d'une plus grande quantité d'eau, il paraît se produire diverses combinaisons de la cellulose avec ClH et H_2O. Le produit d'addition de la cellulose avec ClH, traité par un excès d'eau, perd son ClH et laisse un disaccharide.

Action du gaz chlorhydrique sur les fibres humides ; Ulmann M. et Hess K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 136-145). — L'étude du pouvoir réducteur des produits de dégradation de la cellulose par ClH, en présence de diverses proportions d'eau, de 8 à 13 0/0, indique que le mécanisme de la dégradation doit être le même ; avec 67,5 0/0 d'eau les résultats sont différents.

La réversion du glucose et la dégradation de la cellulose par l'acide chlorhydrique concentré ; Fraim H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 622-635). — On sait que le glucose est condensé par ClH concentré, en di- et polysaccharides, sur les proportions desquels on trouve dans la littérature des chiffres assez variables. L'auteur montre que la réaction dépend du temps, de la concentration des glucides et qu'elle est réversible.

Ethyl-cellulose ; Koch W. M. (*Chemistry Industry*, 1940, **59**, 329-330). — Etude sommaire de la constitution, des propriétés, des essais effectués en vue de déterminer la valeur des différents échantillons et des divers adjuvants à ajouter à cette substance pour améliorer ses propriétés.

Para-toluène sulfonation de la cellulose ; Bernouilli A. L. et Stauffer H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 627-640). — Même sous pression la cellulose n'est pas estérifiée par l'anhydride de tosyle. L'estérification a lieu au moyen du chlorure de tosyle réagissant sur la viscose en suspension dans la pyridine. Il y a fixation de 2 tosyle et de 1 Cl par $C_6H_{10}O_5$. Cette estérification dépend de la dégradation de la cellulose par le chlore libéré, elle ne se produit pas en présence de MgO ; mais elle a lieu avec ou sans MgO avec l'hydrocellulose, le cellobiose et le glucose. Le rendement en ester dans le cas de l'hydrocellulose croît jusqu'à un maximum en fonction de l'indice de cuivre. Le degré d'estérification varie de 2 à 3 tosyl par $C_6H_{10}O_5$. Le cellobiose se transforme en chlorotétratosylcellobiose. (Allemand.)

Empâtage et identification des amidons ; Morgan W. L. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 313-317). — Par chauffage dans l'eau, les suspensions lourdes deviennent graduellement translucides à mesure que la pâte se forme. On décrit une méthode photoélectrique permettant de suivre ce changement à diverses températures. Cette méthode a servi pour l'obtention de courbes caractéristiques pour chaque type d'amidon. Tout en indiquant la nature de l'amidon, les courbes montrent la progression et l'achèvement de la transformation en pâte. Les amidons modifiés montrent des altérations progressives dans les courbes. A l'aide de relations mathématiques simples, ces courbes peuvent servir à l'analyse de mélanges d'amidons.

La détermination du groupe terminal dans les composants de l'amidon ; Hess K. et Krajnc B. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 976-979). — Les groupes terminaux ne sont pas également partagés

entre l'amylo-amylose et l'érythroamylose ; ils sont plus nombreux dans l'amyloamylose.

Sur la teneur en groupe terminal de la ramie ; Hess K. et Jung K. P. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 980-983). — La méthylation de la cellulose de ramie, en vue de la détermination de la teneur en groupe terminal, a donné un produit contenant 40,1 0/0 de OCH_3, qui a été scindé en méthylglucoses (tableau p. 981) ; après traitement du produit précédent par Na dans C_6H_6 bouillant, on obtient une substance contenant 41,82 0/0 de OCH_3, dont la nature n'a pas été éclaircie.

Sur les amidons fortement méthylés et leur scission ; Hess K., Schulze H. A. et Krajnc B. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1069-1076). — La méthylation de l'amidon par $CH_3I + NH_2Na$, ou par $CH_3I + Ag_2O$, fournit un produit qui contient en moyenne 45,55 0/0 de OCH_3. Ce produit n'est pas complètement méthylé, car son hydrolyse a donné un mélange de méthylglucosides contenant, 3,99 0/0 de tétraméthyl-méthylglucoside, 86,7 0/0 de triméthylméthylglucoside, 4,77 0/0 de diméthylméthylglucoside, et 2,27 de monométhyl-méthylglucoside.

Comparaison de la teneur en groupe terminal, de la viscosité et de la pression osmotique des amidons et de leurs composants ; Hess K et Steurer E. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, **73**, 1940, 1076-1079). — Il n'y a pas de relation entre la teneur en groupe terminal et la viscosité des préparations d'amidon ; pour deux produits méthylés ayant une même teneur en groupe terminal on a trouvé des viscosités dans le rapport de 1 à 20. La constante de viscosité de l'amyloamylose est plus élevée que celle de l'érythroamylose. On a déterminé les viscosités et les pressions osmotiques de divers produits méthylés (tableau numérique p. 1078 et 1079).

La détermination du groupe terminal des constituants de l'amidon, remarques sur la communication de Hess et Krajnc ; Meyer K. H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1298-1299). — Réclamation de priorité. — Voir (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1317).

Usage du thermomètre enregistreur de Kurnakov pour l'étude des transformations de l'amidon ; Nazarov V. et Nikolaev A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 263-265). — La méthode d'enregistrement différentiel de la température, au cours du chauffage de suspensions d'amidon, dans l'eau ou dans divers électrolytes, neutres ou acides, permet d'obtenir des courbes de chauffage où l'effet endothermique accompagnant la gélatinisation est visible et indique la température de gélatinisation. Sur les courbes obtenues dans ClH 1 N ou NO_3H 1 N, on peut voir que l'effet endothermique de gélatinisation est suivi d'un effet endothermique de dissolution. Le traitement préalable de l'amidon par une solution acide 2 N a d'abord pour effet, les premiers jours, un abaissement de la température de gélatinisation puis une élévation jusqu'au-dessus de la température de gélatinisation de l'amidon primitif. (Anglais.)

Contribution à la connaissance de la structure des grains d'amidon ; Haller R. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 596-606).

Recherches sur l'amidon. II. Sur la non homogénéité de l'amidon ; Meyer K. H., Brentano W. et Bernfeld P. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 845-853). — Il est possible de séparer de l'amidon de maïs deux substances de propriétés différentes, l'*amylose* qui est extractible à l'eau chaude (10 à 20 0/0) mélange d'homologues de polymérisation de P. M. 10.000 à 60.000 à chaînes non ramifiées et l'*amylopectine*, à molécules très ramifiées de PM, compris entre 50.000 et 1.000.000. — **III. Fractionnement et purification de l'amylose de maïs naturel ;** Meyer K., Bernfeld P. et Wolff E. (*Ibid.*, 854-864). — « L'amylose naturel » donne des solutions sursaturées qui laissent déposer lentement des produits cristallisés, possédants des poids moléculaires et des solubilités différentes. On a pu isoler par précipitations et dissolutions fractionnées des amyloses de P. M. de 10.000 à 50.000. La solubilité dépend de la dimension des cristallites. L'amylose pur est exempt de P. — **IV. Méthylation et détermination des groupes terminaux d'amylose et d'amylopectine ;** Meyer K. H., Wertheim M. et Bernfeld P. (*Ibid.*, 865-875). — L'amidon et l'amylopectine précipités d'une solution d'hydrate de chloral donne des solutions à 3 0/0 dans HONa à 1 0/0. L'amylose se dissout à 3-5 0/0. La méthylation se fait facilement par le sulfate de méthyle dans ces solutions. Le triméthylamylose sec est gommeux, le triméthylamidon ou la triméthylamylopectine sont cassants. L'étude quantitative de la méthylation démontre que les molécules d'amylose ne sont pas ramifiés, celles d'amylopectine le sont. Les deux constituants de l'amidon paraissent posséder une fonction aldéhydique libre par molécule. — **V. L'amylopectine ;** Meyer K. H. et Bernfeld H. (*Ibid.*, 875-885). — Les molécules d'amylopectine sont ramifiées ; les liaisons réticulaires qui relient entre elles les molécules d'amylopectine du grain d'amidon gonflé sont formées par des zones constituées en réseau, dans lesquelles des parties de chaînes de molécules diverses sont réunies en micelles cristallines. La dégradation incomplète par la β-amylose, et celle par l'α-glucosidase sont expliquées par l'hypothèse que les chaînes de ramifications sont rattachées à la chaîne maltosique par des liaisons α-1.6. On obtient ainsi un schéma représentant la molécule d'amylopectine. — **VI. Les acétates et les nitrates d'amylose et d'amylopectine ;** Meyer K. H., Bernfeld P. et Hohenemser W. (*Ibid.*, 885-890). — De l'étude de la viscosité de solutions d'acétates d'amylose et d'amylopectine dans $C_2H_2Cl_4$ il ressort que l'acétylamylopectine est plus compact que l'acétylamylose, différence qui peut être imputable aux ramifications. — **VII. Sur la structure fine du grain d'amidon et sur les phénomènes de gonflement ;** Meyer K. H. et Bernfeld P. (*Ibid.*, 890-897). — **VIII. La dégradation des constituants de l'amidon par la β-amylose ;** Meyer K. H., Bernfeld P. et Press J. (*Ibid.*, 1465-1476). — Les expériences des auteurs infirment les résultats obtenus par Mayer (*Z. physiol. Chem.*, 1939, **262**, 29) selon lesquels la dégradation se ferait du côté aldéhydiques des chaînes. La dégradation est totale pour l'amylose, elle s'arrête aux ramifications dans le cas de l'amylopectine ou de l'amidon de Zulkowsky. Dans l'un et l'autre cas la courbe représentant la quantité hydrolysée en fonction du temps est tout d'abord une droite, puis la vitesse d'hydrolyse décroît. La vitesse dans la période linéaire est plus grande dans le cas de l'amidon soluble) mais la deuxième période est plus rapidement atteinte. Le phénomène de « coagulation enzymatique » des solutions d'amylose reçoit une explication, par la dégradation plus rapide des petites molécules d'amylose, servant de colloïde protecteur aux molécules de poids moléculaire plus élevés. (Français.)

Recherches sur Betula alba L. et le bétuloside. Carbinols et cétones de la série p-méthoxy-phényl-butylique ; Sosa A. (*Ann. Chim.*, 1940, **14**, 5-120). — 1. Etude biochimique. Le Bouleau blanc contient des sucres réducteurs libres, un glucide hydrolysable par l'invertine (saccharose), un glucide dédou-

blable par l'émulsine (bétuloside) et quatre diastases (β-glucosidase, seule signalée jusqu'ici, saccharase, maltase et amylase). On a étudié la répartition de ces principes dans les différents organes et leurs variations annuelles. Les parties les plus riches en glucides solubles sont les écorces et les feuilles ; la teneur des écorces et des rameaux diminue au printemps, c'est-à-dire à la reprise de la vie végétative, et augmente en automne. L'eau est répartie de la même manière que les glucides solubles et afflue vers les points où la vie végétative est le plus active. Le bétulinol (ou bétuline) est exclusivement contenu dans le liège de l'écorce, qui ne renferme par ailleurs ni saccharose ni bétuloside ; il semble correspondre à l'état de vieillesse de ce liège et n'avoir pour rôle que d'isoler du milieu extérieur la matière active de la plante. Le mode de dessiccation et le temps de conservation des écorces ont une influence importante sur leur teneur en principes glucidiques. Au point de vue activité diastasique, les organes les plus actifs sont les feuilles et les écorces. II. Etude analytique du bétuloside. La technique d'extraction combine une défécation magnésienne et une défécation plombique. Tablettes allongées, incolores, de saveur amère. F. 190°, $d_{20}=1,327$, $[\alpha]^{18,5}_{5893}=-44°,39$, $[\alpha]^{18,5}_{5780}=-46°.35$, $[\alpha]^{18,5}_{5461}=-52°,40$ et $[\alpha]^{18,5}_{4358}=-88°,06$ ($c=1,407$ dans l'eau), $[\alpha]^{18,5}_{5893}=-41°,98$, $[\alpha]^{18,5}_{5780}=-45°,73$, $[\alpha]^{18,5}_{5461}=-49°,54$ et $[\alpha]^{18,5}_{4358}=-81°,94$ ($c=1,869$ dans CH_4O). $[M]_D=-145°.8$ (dans l'eau). Les solubilités dans l'eau, les alcools, l'acétone, l'acétate d'éthyle, l'éther et le benzène ont été déterminées. La détermination du poids moléculaire à partir de la teneur en glucose et par microcryométrie dans le camphre, le camphre étant fortement associant pour le bétuloside, a donné (avec c = 6 0/0) M = 329,7 et M = 326. La formule brute est $C_{16}H_{24}O_7$. Le sucre engagé dans la molécule est le β-*d*-glucose et l'étude des hydrolyses acides et de leur cinétique lui fait attribuer une structure pyranosique. L'hydrolyse diastasique a une allure différente de celle de l'hydrolyse acide, on y observe une chute du coefficient de vitesse par rapport à la quantité de glucoside dédoublé, la réaction semblant être « auto-ralentie » par suite d'une inactivation de l'émulsine par le glucose et le bétuligénol libérés. Le groupement prosthétique de la molécule du bétuloside est le *bétuligénol*. Grosses tablettes incolores, F. 81°,5. $d_{20}=1,156$, $[\alpha]^{18,5}_{5893}=-18°,47$, $[\alpha]^{18,5}_{5780}=-19°,14$. $[\alpha]^{18,5}_{5461}=-21°,81$, $[\alpha]^{18,5}_{4358}=-37°.58$ ($c=3,88$ dans l'alcool). Le poids moléculaire déterminé par microcryométrie dans le camphre (légèrement dissociant) varie entre 165 et 168, par cryoscopie dans l'acide acétique on trouve 168. La formule brute est $C_{10}H_{14}O_2$. Le bétuligénol possède une fonction alcool secondaire et une fonction phénol en position para. Dérivés du bétuloside et du bétuligénol ; *dibenzoylbétuloside* $C_{30}H_{32}O_9$ ou $C_6H_5.CO_2.(4)C_6H_4(1).C_4H_8.O.C_6H_{10}O_4.CO_2C_6H_5$, cristaux incolores, F. 136-137° $[\alpha]^{18}_D=-36°,7$ ($c=0,818$ dans l'alcool). $[M]_D=-197°$; *monobenzoylbétuligénol* $C_{17}H_{18}O_3$ ou $C_6H_5.CO_2(4)C_6H_4(1).C_4H_8(OH)$, F. 68-69°, $[\alpha]^{18}_D=-12°.8$ ($c=1.69$ dans l'alcool, $[M]_D=-34°.6$; *monométhylbétuligénol* $C_{11}H_{16}O_2$ ou $CH_3O.(4)C_6H_4(4)\ C_4H_8(OH)$, liquide incolore, visqueux, d'odeur aromatique, de saveur piquante. Eb_4 : 130-131°, Eb_{14} : 158-159°, $d^0_4=1,0512$, $d^{20}_4=1,0361$, $d^{40}_4=1,0209$, $\Delta d/\Delta t=75,8.10^{-5}$, $n^{20}_D=1,5237$, $[\alpha]^{18,5}_{5893}=-17°,54$, $[\alpha]^{18,5}_{5780}=-18°,35$, $[\alpha]^{18,5}_{5461}=-20°,55$, $[\alpha]^{18,5}_{4358}=-35°,7$ ($c=4,18$ dans l'alcool), $\eta_{10\cdot4}=796.10^{-3}$, $\eta_{35\cdot2}=254.10^{-3}$, $\eta_{46\cdot3}=139.10^{-3}$, $\eta_{56\cdot0}=87,0.10^{-3}$, $\eta_{75\cdot7}=42,0.10^{-3}$, vitesse initiale d'éthérification 16,2 ; *phényluréthane* du précédent $C_{18}H_{21}O_3$, aiguilles prismatiques incolores, F. 53-54° ; *p-nitrobenzoate du méthylbétuligénol* $C_{18}H_{19}O_5$ aiguilles prismatiques. F. 283° (déc.). III. Synthèse des carbinols *p*-méthoxy-phényl-butyliques. Carbinols $C_{11}H_{16}O_2$: 1° *P-méthoxy-phényl-1-butanol-1* :

$$CH_3O.(4)C_6H_4(1).CH(OH).CH_2.CH_2.CH_3$$

(action de l'aldéhyde anisique sur le bromure de *n*-propyl-magnésium), aiguilles soyeuses, F. 28-29°, Eb_{14} : 155-156, $d^0_4=1,0314$, $d^{20}_4=1,0159$, $\Delta d/\Delta t=77,5.10^{-5}$, $\eta_{35\cdot0}=254.10^{-3}$, $\eta_{47\cdot0}=133.10^{-3}$, $\eta_{56\cdot9}=80,8.10^{-3}$, $\eta_{77\cdot1}=38,0.10^{-3}$, vitesse initiale d'éthérification 21.4 ; *phényluréthane* $C_{18}H_{21}O_3N$; aiguilles, F. 83°. L'action du chlorure de *p*-nitrobenzoyle donne l'anhydride de l'acide *p*-nitrobenzoïque $C_{14}H_8N_2O_8$, lames quadratiques, F. 195-195°,5. L'oxydation chromique du carbinol donne la *p-méthoxy-phényl-1-butanone-1* $C_{11}H_{14}O_2$ liquide incolore fluide, F. 22°, $Eb_{14,5}$: 155°, Eb_{755} : 285-286°, $d^0_4=1,0494$, $d^{20}_4=1,0339$, $\Delta d/\Delta t=77,5.10^{-5}$, $n^{20}_D=1,5388$; *semicarbazone* $C_{12}H_{17}N_3O_2$, cristaux rhomboïdaux, F. 181°. On a enfin isolé des produits de déshydratation du carbinol le *distyrolène* $C_{22}H_{28}O_3$, Eb_{18} : 253° 5, $d^0_4=1,053$, $d^{20}_4=1,038$, $d^{40}_4=1,023$, $\Delta d/\Delta t=75.10^{-5}$, $n^{20}_D=1,5663$. $\eta_{34\cdot6}=93,3.10^{-3}$, $\eta_{46\cdot9}=410.10^{-3}$. $\eta_{57\cdot2}=241.10^{-3}$, $\eta_{77\cdot6}=101.10^{-3}$; 2° *P-méthoxy-phényl-1-méthyl-2-propanol-1* :

$$CH_3O.(4)C_6H_4(1).CH(OH).CH(CH_3).CH_3$$

(hydrogénation catalytique de la *p*-méthoxy-phényl-isopropylcétone obtenue par réaction de Friedel et Crafts entre le chlorure d'isobutyryle et l'anisole), liquide incolore, visqueux, Eb_{14} ; 150°, $d^0_4=1,0453$, $d^{20}_4=1,0297$, $d^{40}_4=1,0139$, $\Delta d/\Delta t=78,5.10^{-5}$, $n^{20}_D=1,5210$, $\eta_{34\cdot5}=320.10^{-3}$, $\eta_{46\cdot3}=146.10^{-3}$, $\eta_{55,8}=88.2.10^{-3}$, $\eta_{75\cdot8}=39,4.10^{-3}$, vitesse initiale d'éthérification 35,6 ; *phényluréthane*, cristaux acuminés, F. 81-82°. Produits isolés et étudiés à l'occasion de la préparation du carbinol : styrolène correspondant ou *isobutényl-anisole* $C_{11}H_{14}O$, liquide incolore, très fluide, Eb_{205} : 90°, Eb_{12} ; 116°5-117°, Eb_{760} : 241°, $d^0_4=1,0049$, $d^{20}_4=0,9884$, $d^{40}_4=0,9720$, $n^{20}_D=1,5518$, $\eta_{34\cdot6}=20,4.10^{-3}$; *éther-oxyde correspondant* $C_{22}H_{30}O^3$, liquide incolore très visqueux, Eb_7 ; 219-220°, Eb_{15} : 229°, $d^0_4=1,0452$, $d^{20}_4=1,0299$, $d^{40}_4=1,0149$, $\Delta d/\Delta t=75,8.10^{-5}$, $n^{18,5}_D=1,5330$, $\eta_{47\cdot0}=1,207.10^{-3}$. $\eta_{56\cdot2}=608.10^{-3}$, $\eta_{76\cdot4}=188.10^{-3}$; *chlorure d'anisoyle*. $C_8H_7O_2Cl$, liquide incolore, mobile, d'odeur suffocante, Eb_{13} : 110°, Eb_{12} : 134-135°, $d^{20}_4=1,2593$, $d^{40}_4=1.2397$, $\Delta d/\Delta t=98.10^{-5}$, $n^{19,4}_D=1,5817$, $\eta_{34\cdot5}=30.8.10^{-3}$; *anisate d'isopropyle* $C_{11}H_{14}O_3$, liquide incolore, fluide, Eb_7 : 122°,5-123°, Eb_{13} : 146°, Eb_{759} : 260°,5-261°, $d^{20}_4=1.0622$, $d^{40}_4=1,0500$, $\Delta d/\Delta t=83,5.10^{-5}$, $n^{20,1}_D=1,5271$, $\eta_{34\cdot6}=32,8.10^{-3}$; *chlorure d'isobutyryle* C_4H_7OCl, Eb_{762} : 91°,5, $d^0_4=1,0395$, $d^{20}_4=1,0147$, $\Delta d/\Delta t=124.10^{-5}$, $n^{17}_D=1,4082$; *p-méthoxy-phényl-isopropylcétone*, $C_{11}H_{14}O_2$, liquide incolore, Eb_{13} : 148°, Eb_{755} : 276-277°, $d^0_4=1,0589$, $d^{20}_4=1,0423$, $d^{40}_4=1,0262$, $\Delta d/\Delta t=81,7.10^{-5}$, $n^{20}_D=1,5363$, $\eta_{34\cdot5}=45,5.10^{-3}$; *semicarbazone* $C_{12}H_{17}N_3O_2$, tablettes, F. 193-194°, (205-206° au tube capillaire) ; 3° *P-méthoxy-phényl-1-butanol-2* $CH_3O.(4)C_6H_4(1).CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$ (hydrogénation catalytique de la *p*-méthoxy-phényl-1-butanone-2 obtenue par action du chlorure de *p*-méthoxy-phénylacétyle sur l'iodure de zinc-éthyle), liquide incolore, visqueux, Eb_{14} : 155°, $d^0_4=1,0537$, $d^{20}_4=1,0375$, $d^{40}_4=1,0211$, $\Delta d/\Delta t=81,5.10^{-5}$, $\eta_{34\cdot7}=176.10^{-3}$, $\eta_{46\cdot4}=91,4.10^{-3}$, $\eta_{56\cdot1}=61.0.10^{-3}$, $\eta_{76\cdot7}=41,1.10^{-3}$, vitesse d'éthérification 9.7 ; *phénylurethane*, aiguilles, F. 57°,5-58°. Produits isolés et étudiés à l'occasion de la préparation : estragol $C_{10}H_{12}O$, Eb_{16} : 102°-102°,5, Eb_{764} : 261°,3-266°,5, $d^0_4=0,9836$, $d^{20}_4=0,9768$, $d^{40}_4=0,9502$, $\Delta d/\Delta t=83,5.10^{-5}$, $n^{20,6}_D=1,5230$; *oxyde d'anisyle* $C_{16}H_{18}O_3$, lamelles, F. 39-39°,5, $Eb_{13,5}$: 230° ; *alcool anisique*, liquide, Eb_4 : 121°, Eb_{10} : 136°, Eb_{13} ; 140°, $d^{40}_4=1,1140$, $d^{20}_4=1,1064$, $d^{40}_4=1,0988$, $\Delta d/\Delta t=75.10^{-5}$; *chlorure d'anisyle* C_8H_9OCl, liquide, $Eb_{10,5}$: 113°, Eb_{14} : 117-117°,5, $d^0_4=1,1729$, $d^{20}_4=1.1547$, $\Delta d/\Delta t=91.10^{-5}$, $n^{20}_D=1,5491$; *dianisyle* $C_{16}H_{18}O_2$, gros prismes, F. 128°,5-130° ; *p-méthoxy-phényl-éthylène* $C_9H_{10}O$, liquide, Eb_{18} : 98°, $d^0_4=1,0137$, $d^{20}_4=0,9966$, $d^{34,6}_4=0,9843$, $\Delta d/\Delta t=85.10^{-5}$, $n^{12,3}_D=1,5600$, $\eta_{35,5}=13.3.10^{-3}$; *éther-oxyde* $C_{17}H_{22}O_3$ ou $CH_3O.(4)C_6H_4(1).CH.(CH_3)_2O$, liquide incolore, très visqueux, $Eb_{13,5}$: 229°, $d^{20}_4=1,0911$, $d^{40}_4=1,0757$, $\Delta d/\Delta t=77.10^{-5}$, $n^{18,5}_D=1,5515$; *p-méthoxy-phényl-1-éthanol-1*, $C_9H_{12}O_2$, liquide incolore, assez visqueux,

Eb_{12} : 137-138°, $d_4^0 = 1{,}0953$, $d_4^{20} = 1{,}0794$, $d_4^{40} = 1{,}0635$. $\Delta d/\Delta t = 79{,}5.10^{-5}$, $n_D^{21.5} = 1{,}5327$, $\eta_{34.7} = 132{,}4.10^{-3}$ - *chlorure de p-méthoxy-phényl-acétyle* $C_9H_9O_2Cl$, liquide incolore, fluide, $Eb_{12.5}$: 139°, $d_4^0 = 1{,}2283$, $d_4^{20} = 1{,}2087$, $d_4^{40} = 1{,}1892$. $\Delta d/\Delta t = 97{,}8.10^{-5}$, $n_D^{20.8} = 1{,}5122$, $\eta_{34.8} = 38{,}2.10^{-3}$; *p-méthoxy-phényl-1-butanone-2* $C_{11}H_{14}O_2$, liquide incolore, fluide, Eb_{14} ; 153°, Eb_{755} : 279°, $d_4^0 = 1{,}0636$, $d_4^{20} = 1{,}0470$, $d_4^{40} = 1{,}0307$, $\Delta d/\Delta t = 62.2.10^{-5}$, $n_D^{21} = 1{,}5190$, $\eta_{34.7} = 37{,}8.10^{-3}$. $\eta_{46.5} = 27{,}4.10^{-2}$, $\eta_{56.1} = 22{,}5.10^{-3}$, $\eta_{76.7} = 15.5.10^{-3}$; *oxime* $C_{11}H_{15}NO_2$. lames flexibles, F. 88° ; *semicarbazone* $C_{12}H_{17}N_3O_2$, plaques, F. 156° ; 4° *P-méthoxy-phényl-1-méthyl-1-propanol-2.*

$$CH_3O.{}^{(4)}C_6H_4{}^{(1)}.CH(CH_3).CH(OH).CH_3$$

(action de I.Mg.CH_3 sur l'aldéhyde *p*-méthoxy-hydratropique obtenu par action de I et HgO sur l'anéthol en présence d'eau), deux isomères inactifs, l'un solide, aiguilles prismatiques, F. 64°, vitesse initiale d'éthérification 12,4, *phényluréthane* F. 89-90° ; l'autre liquide, incolore, visqueux, Eb_{14} : 149-149°.5, $d_4^0 = 1{,}0597$, $d_4^{20} = 1{,}0436$, $d_4^{40} = 1{,}0275$, $\Delta d/\Delta t = 80.5.10^{-5}$, $n_D^{20} = 1{,}5247$, $\eta_{34.4} = 249.10^{-3}$, $\eta_{46.2} = 122.10^{-3}$, $\eta_{55.7} = 75{,}2.10^{-3}$, $\eta_{76.0} = 35{,}7.10^{-3}$, vitesse initiale d'éthérification 12,9. Produits isolés et étudiés à l'occasion de la préparation : *anéthol* $C_9H_{12}O$, Eb_{18} : 119-120°, Eb_{763} : 234-234°,5, $d_4^{20} = 0{,}9890$, $d_4^{40} = 0{,}9723$, $\Delta d/\Delta t = 83{,}5.10^{-5}$, $n_D^{19.6} = 1{,}5607$; *aldéhyde p-méthoxyhydratropique* $C_{10}H_{12}O_2$ ou :

$$CH_3O.{}^{(4)}C_6H_4{}^{(1)}.CH(CH_3).CHO,$$

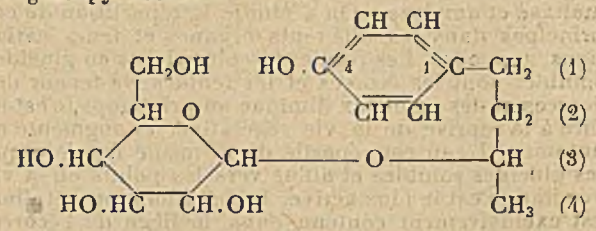
liquide incolore, fluide, Eb_3 : 114°, Eb_{19} : 141°, Eb_{760} : 260°,5-261°, $d_4^{20} = 1{,}0622$, $d_4^{40} = 1{,}0500$, $\Delta d/\Delta t = 83{,}5.10^{-5}$, $n_D^{20.1} = 1{,}2271$, $\eta_{34.6} = 32{,}8.10^{-3}$; *semicarbazone* $C_{11}H_{15}O_2N_3$, aig. prismatiques, F. 132°,5-133°. L'oxydation chromique des carbinols racémiques donne la *p-méthoxy-phényl-1-méthyl-1-propanone* $C_{11}H_{14}O_2$, liquide incolore, fluide, Eb_{755} : 267°, $d_4^{20} = 1{,}0495$, $n_D^{20} = 1{,}5287$; *oxime* $C_{11}H_{15}O_2N$, prismes quadratiques, F. 122-123° ; *semicarbazone* $C_{12}H_{17}O_2N_3$, plaques, F. 170° ; 5° *P-méthoxy-phényl-1-butanol-3* $CH_3O.{}^{(4)}C_6H_4{}^{(1)}.CH_2.CH_2.CH(OH).CH_3$ (hydrogénation catalytique de l'anisolacétone obtenue par condensation de l'aldéhyde anisique avec la propanone en présence d'alcali dilué), liquide incolore, visqueux, Eb_{14} : 158°, $d_4^0 = 1{,}0508$, $d_4^{20} = 1{,}0358$, $d_4^{40} = 1{,}0205$, $\Delta d/\Delta t = 75{,}8.10^{-5}$, $n_D^{20} = 1{,}5235$, $\eta_{35.0} = 248.10^{-3}$, $\eta_{47.0} = 132.10^{-3}$, $\eta_{58.9} = 81{,}6.10^{-3}$, $\eta_{77.1} = 39{,}9.10^{-3}$, vitesse initiale d'éthérification 16,4 ; *phényluréthane*, liquide sirupeux jaunâtre. Produits isolés et étudiés à l'occasion de la préparation : *anisalacétone* $C_{11}H_{12}O_2$ ou :

$$CH_3O.{}^{(4)}C_6H_4{}^{(1)}.CH{=}CH.COCH_3,$$

plaques jaunes, F. 74°, Eb_{10} : 187°,5-188° ; *semicarbazone* $C_{12}H_{15}O_3N_3$, aiguilles blanches jaunissant à la lumière, F. 215° ; *dianisalacétone* $C_{19}H_{18}O_3$ ou :

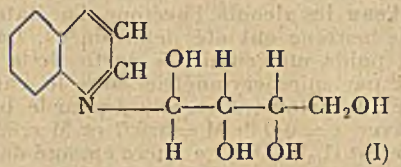
$$CH_3O.{}^{(4)}C_6H_4{}^{(1)}.CH{=}CH.CO.CH{=}CH{}^{(1)}.C_6H_4.{}^{(4)}OCH_3,$$

lamelles quadratiques jaunes, F. 130-131° ; *oxime* $C_{19}H_{19}O_3N$, lamelles, F. 147-148° ; *anisylacétone* $C_{11}H_{14}O_2$ ou $CH_3O.{}^{(4)}C_6H_4{}^{(1)}.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, liquide incolore, fluide, $Eb_{14.5}$: 154°, Eb_{755} : 285°. $d_4^0 = 1{,}0619$, $d_4^{20} = 1{,}0457$, $d_4^{40} = 1{,}0293$, $\Delta d/\Delta t = 81{,}5.10^{-5}$. $n_D^{20} = 1{,}5200$, $\eta_{35.0} = 41{,}2.10^{-3}$, $\eta_{46.9} = 30{,}2.10^{-3}$, $\eta_{56.5} = 24{,}4.10^{-3}$, $\eta_{77.0} = 16{,}9.10^{-3}$; *oxime* $C_{11}H_{15}O_2N$, cristaux prismatiques, F. 79-79°,5 ; *semicarbazone* $C_{12}H_{17}O_2N_3$, cristaux, F. 178° ; 5° Structure du bétuligénol et formule du bétuloside. Les propriétés physiques du méthylbétuligénol le rapprochent du *p*-méthoxy-phényl-1-butanol-2. D'autre part l'oxydation de ces deux composés donne des cétones et dérivés identiques ; l'oxydation par BrONa de l'anisylacétone et celle de la cétone issue du méthylbétuligénol fournissent le même acide *p*-méthoxy-phényl-propionique. Toutes les autres vérifications chimiques ont abouti à la même conclusion : le monométhylbétuligénol est l'isomère lévogyre du *p*-méthoxy-phényl-1-butanol-3. Ce qui conduit à attribuer au bétuloside la formule d'un *p*-hydroxy-phényl-1-butanol-3-β-*d*-glucopyranoside :



Le glucoside de l'égonol dans les fruits de Taiwan Egonoki ; Kawai S. et Sugimoto K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 774-776). — On a extrait des fruits de *Taiwan Egonoki*, le *glucoside de l'égonol* $C_{31}H_{38}O_{15} + 2H_2O$, F. 143°, qui a été hydrolysé par SO_4H_2 à 10 0/0 en *égonol* $C_{21}H_{20}O_6$, F. 107°, et *d*-glucose.

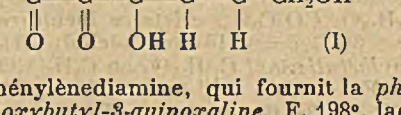
Préparation et scission de la d-arabo-tétraoxybutylquinoxaline ; Ohle H. et Hielscher M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 13-17). — La condensation du fructose avec l'*o*-phénylènediamine, en présence d'hydrazine, dans l'acide acétique additionné d'acide borique, fournit la *d-arabo-tétraoxybutyl-3-quinoxaline* (I) $C_{12}H_{14}O_4N_2 + 2H_2O$, $\alpha_D^{18} = -176°$ dans la pyri-



(I)

dine (c=1,032). Ce composé est lentement scindé par la phénylhydrazine, en solution aqueuse ou alcaline, avec formation de *phénylhydrazone de la quinoxaline-aldéhyde-3*, F. 229-230° ; en solution acétique le cours de la réaction est différent, il se forme peu de cette phénylhydrazone, et avec un bon rendement une *substance* $C_{18}H_{16}O_3N_4$, F. 218°, *triacétate*, F. 123-124° (dérivée du flavazol).

Note sur la constitution de la phényl-1.d-fructosone ; Ohle H. et Hielscher M. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **74**. 18-19). — La constitution (I) de la phényl-1.*d*-fructonose est confirmée par la réaction de cette substance :



(I)

avec l'*o*-phénylènediamine, qui fournit la *phényl-2.d-arabotétraoxybutyl-3-quinoxaline*, F. 198°, laquelle est scindée par la phénylhydrazine avec formation de la *phénylhydrazone de la phényl-2-quinoxaline-aldéhyde-3*, F. 176°.

Diginine ; Shoppee C. W. et Reichstein T. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 975-991). — La diginine $C_{28}H_{40}O_7$ est scindée par hydrolyse en un sucre encore inconnu jusqu'alors : le *diginose* $C_7H_{14}O_4$, $[\alpha]_D^{20} = +59°,8 \pm 1°$ (dans l'eau) F. 88-89°, et une autre substance la *digi-nigénine* $C_{21}H_{28}O_4$, prismes incolores, F. 115° $[\alpha]_D^{15} - 226°$ (en acétone). Elle possède un groupe aldéhydique oxime, F. 219-220° (déc.), semicarbazone, aiguilles F. 290-292°), un OH facilement estérifiable en monoacétate F. 177°. Une acétylation plus poussée donne un diacétate F. 168-170°, conservant encore une fonction

aldéhydique, ce qui s'explique par énolisation du troisième O cétonique (semicarbazone F. 177-178). La diginigénine, son monoacétate et son diacétate ont une double liaison non conjuguée avec le carbonyle. Par réduction catalytique on sature la double liaison et réduit CHO. en obtenant la tétrahydrodiginigénine, qui dans des conditions énergiques donne cependant une oxime F. environ 132°, ce qui décèle ainsi l'existence du troisième O-cétonique. La tétrahydrodiginigénine se transforme par acétylation en un monoacétate, prismes F. 174-175°, semblable à celui fourni par réduction de l'acétate de diginigénine, ou un diacétate. La diacétylgénine est réduite en présence de catalyseur, en une substance qui est saponifiée en hexahydrodiginigénine. La monoacétyltétrahydrodigigénine donne par oxydation ménagée une substance à fonction aldéhydique. L'ensemble des propriétés étudiées permet de fixer pour la diginigénine la formule schématique :

$$C_{19}H_{26}O \begin{cases} -CHO \\ -OH \\ >CO \end{cases}$$

(Allemand.)

POLYPEPTIDES ET PROTIDES

Sur les produits de condensation élevés de quelques acides aminés ; Go Y. et Tani H. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1939, **14**, 510-516). — Etude des produits de condensation élevés du glycocolle, de la *l*-alanine et de la *l*-leucine. Ces produits de condensation ont éte obtenus à partir des anhydrides des dérivés N-carboxylés des acides aminés en laissant ces derniers en contact avec la vapeur d'eau ou en les dissolvant dans la pyridine et en les chauffant à 100°. On a pu déterminer le N aminé du polyglycocolle car ce produit est soluble dans BrLi. Les valeurs trouvées pour son poids moléculaire sont comprises entre 1044 et 5775. La polyalanine et la polyleucine sont insolubles et on n'a pu déterminer leur poids moléculaire. Ces substances ne sont pas attaquées par les enzymes protéolytiques suivantes : papaïne, érepsine, trypsine. Ces substances ont été étudiées aux rayons X. (Allemand).

Sur les Fe-protéides de la rate, constitution de la ferritine ; Kuhn R., Sörensen N. A. et Birkofer L. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 823-837). — Les rates des divers animaux contiennent deux sortes de Fe-protéides, les unes, dont les solutions se coagulent à 80°, se trouvent chez tous les animaux, les autres, qui restent solubles à cette température, ne se trouvent que chez certains animaux. La *ferritine*, retirée de la rate du cheval, a été purifiée par dialyse et obtenue cristallisée, elle contient 24,4 0/0 de Fe 10,4 0/0 de N, 1,2 de P et 0,88 de S ; elle est très stable aux agents réducteurs ; on peut y déceler des ions ferriques après traitement par ClH et des ions ferreux après traitement par l'α.α'-dipyridyle. Les analyses effectuées indiquent qu'elle contient 54,5 0/0 de protéine, 12,1 0/0 d'acide nucléique, et 33,4 0/0 de FeO(OH) ; et que, pour 576 atomes de Fe, il s'y trouve 2 molécules d'histidine, 72 molécules d'arginine, 24 molécules de lysine, 18 molécules de glycocolle, 6 ou 8 molécules de phénylalanine, 48 molécules de tyrosine, 12 molécules de cystéine, 12 molécules de méthionine, 24 atomes de S et 48 atomes de P.

Sur la recherche de l'albumine native avec les indicateurs de p_H ; Ishidate M. et Sakaguchi T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 163-170). — Feigl et Anger (*Mikrochim. Acta*, 1939, **2**, 107) ont montré que l'ester éthylique de la tétrabromophénolphtaléine est un excellent indicateur de p_H pour l'albumine, avec intervalle restreint, de 4,5 à 5,5. Les auteurs montrent que l'on peut également utiliser, pour la recherche de l'albumine, le rouge Congo, le bleu de bromophénol, le jaune diméthyle et le jaune métanile, qui sont encore suffisammeut sensibles, bien qu'à intervalles plus larges. La sensibilité de chacun de ces colorants dépend de la grandeur moléculaire de la matière albuminoïde ; c'est ainsi que la sensibilité est plus grande pour la caséine de poids moléculaire plus faible que l'albumine d'œuf, et qu'elle est plus faible pour la gélatine de poids moléculaire plus élevé.

Réactions de la caséine avec des solutions aqueuses d'aniline et de pyridine ; Koroïew A. J. et Wilenski B. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 266-269). — Une solution de caséine dans HOK 0,09 N est à l'intérieur d'une cellule de dialyse en collodion dénitré. A l'extérieur est une solution d'aniline. On détermine, après équilibre, la diminution de la concentration de l'aniline (par mesures interférométriques) dans le liquide extérieur. On constate l'égalité de la concentration des deux côtés de la membrane ; on en conclut que l'union chimique des cathions de l'aniline aux groupes acides de la caséine est négligeable, en présence de HOK, et que l'absorption est en entier réalisée sous la forme de molécules d'aniline non dissociées. Dans les mêmes conditions, la pyridine est également adsorbée sous forme moléculaire. En outre, les propriétés dissolvantes de la pyridine vis-à-vis de la caséine ont permis d'effectuer une autre série de mesures en l'absence de HOK. Dans ces conditions, l'absorption de pyridine est plus forte, ce qui montre sa double nature : d'une part union chimique, d'autre part solvatation. En outre, on observe, outre l'absorption de la pyridine, une absorption d'eau par la caséine, de sorte qu'il existe une concentration (4,34 mol/l) pour laquelle la variation de concentration de la pyridine dans le liquide extérieur change de signe. (Allemand.)

Latex d'hevea : effet des protéines et des électrolytes sur ses propriétés colloïdales ; Kemp A. R. et Straitiff W. G. (*J. Phys. Chem.*, 1940, **44**, 788-808). — On a séparé trois fractions protéiniques du sérum de latex frais et conservé dans NH_3. Ces protéines peuvent être classées par leurs réactions de précipitation, dans la classe des glyco-protéines conjuguées. Cependant, les protéines du latex frais diffèrent par leur composition et leur sensibilité aux agents coagulants, des protéines du latex conservé dans NH_3. On a soumis le latex ammonié à un traitement dyalitique prolongé dans un appareil spécialement construit : la stabilité mécanique décroît et la stabilité chimique s'accroît lorsque la teneur en cendres approche de 0,1 0/0. On discute le mécanisme de protection des protéines en se basant sur les charges électriques induites à la surface des particules de latex par la présence de la couche de protéines.

Contribution à l'étude de la fibroïne de soie ; Meyer K. H., Fuld M. et Klemm O. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1441-1445). — La fibroïne de soie purifiée,

renferme moins de tyrosine qu'en ont trouvé Bergmann et Niemann (*J. Biol. Chem.*, 1938, **122**, 578) 10,8 0/0 au lieu de 13,2. La tyrosine n'est très probablement pas comprise dans les parties cristallines de la fibre. Le schéma suivant représente la structure de la chaîne à l'intérieur des cristallites et hors de ceux-ci :

G.ArGT	GAGAGSGAGAGA	GTArG.
Amorphe	dans le cristallite	Amorphe

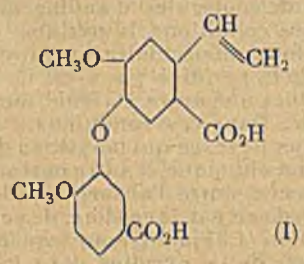
G = Glycyl A = Alamyl T = Tyrosyl
Ar = Arginyl S = Séryl

(Français.)

DIVERS

Recherches sur les lichens, sur le groupe de la zéorine ; Asahina Y. et Yosioka I. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 742-747). — Il a été retiré, de différentes sortes d'*Anaptychia*, à côté de l'atranorine, 0,45 à 1,4 0/0 de *zéorine*, F. 278°, acétylée par l'anhydride acétique + pyridine en un *monoacétate*, F. 225-227° ; transformée par l'acide acétique bouillant en *acétate d'anhydrozéorine*, F. 211-215° ; *anhydrozéorine* $C_{30}H_{50}O$, F. 202-208°. La zéorine, chauffée avec ClH concentré dans l'alcool, est tranformée en *zéorinine*, F. 181-183°, *acétate*, F. 197-200°, oxydée par CrO_3 en *zéorininone* $C_{30}H_{48}O$, F. 184° ; l'oxydation de l'acétate donne $C_{32}H_{52}O_4$, F. 230-236°, *oxime*, F. 293° (déc.). La zéorinine est oxydée par l'acide perbenzoïque en un *oxyde* $C_{30}H_{50}O_2$, F. 289°, *acétate*, F. 255-257°, lequel, chauffé avec ClH dans l'alcool, donne l'*isodéhydrozéorinine* $C_{30}H_{48}O$, F. 183-185°,5, *acétate*, F. 223-227°, hydrogénée en zéorinine ; celle-ci est à son tour hydrogénée en *désoxyzéorine* $C_{30}H_{52}O$, F. 166-167°, *acétate*, F. 182-183°, oxydée en *désoxyzéorinone*, F. 164-165°.

La constitution de la chondodendrine et de la trilobine ; Faltis F., Holzinger L., Ita P. et Schwarz R. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 79-97). — L'éther diméthylique de la chondodendrine, soumis 2 fois à la dégradation d'Hofmann, donne une substance non azotée dont l'oxydation fournit, à côté de l'acide (I),



(I)

l'*acide tricarbonique* correspondant $C_{17}H_{14}O_9$ (CO_2H à la place de $CH{=}CH_2$), qui existe sous 2 formes, cristallisé avec 2 H_2O, F. 263-265° ; et anhydre, F. 250-251°, *ester méthylique de l'hydrate*, F. 113-114°. La synthèse de cet acide tricarbonique a été effectuée de la façon suivante : L'isovanilline est transformée en isocréosol, acéto-iso-créosol qui est condensé avec le bromo-3-anisate de méthyle, F. 95°,5-96°, en *diméthoxy-2.2-acétyl-4-méthyl-5-diphényléther-1.1'-carbonate-5' de méthyle*, F. 131°,5-132°, *semicarbazone*, F. 203-203°,5 (déc.), *acide* libre, F. 203-204°, oxydé dans l'*acide phénylglyoxylique* :

$$C_6H_3(CO_2H)(OCH_3).O.C_6H_2(CH_3)(OCH_3).CO.CO_2H,$$

F. 203°, *phénylhydrazone*, F. 187-189° ; ce dernier est oxydé par H_2O_2 en *acide diméthoxy-2.2'-méthyl-5-diphényléther-1.1'-dicarbonique-4.5'*, F. 250-251°, *ester diméthylique*, F. 123-124°, qui est oxydé par MnO_4K dans l'acide tricarbonique ci-dessus.

Les dérivés des résines naturelles et leur polymérisation ; Bhattacharya R. (*Chemistry Industry*, 1940, **59**, 325-329). — Etude de la structure des polymères des résines naturelles.

Quelques constantes physiques des huiles iodées ; Garcia Marquina J. M. (*Anales Fisica y Quimica*, 1940, **36**, 148-153). — Etude comparative des huiles d'olive et de pavot iodées. Les densités, les indices de réfraction, les dispersions et les viscosités sont données en fonction de la teneur en I_2 sous forme de tableaux.

Etude de l'huile des fruits de Ferula alliacea, Boiss ; Bose P. K. et Dutt S. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 49-52). — Les fruits de Ferula alliacea contiennent à maturité 19 0/0 d'huile et quelques coumarines. On a déterminé les constantes physiques et les différents indices chimiques de cette huile et on en a déduit la composition probable.

Etudes sur l'huile essentielle du rhizome d'Acorus calamus. I. Séparation et examen du calamol ; Qudrat-I-Khuda M., Mukherjee A. et Ghosh S. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 583-588). — L'huile isolée du rhizome d'Acorus calamus, avec un rendement de 8 0/0, donne un produit qui bout à température presque constante (153-154°/5 mm), le *calamol*, liquide mobile incolore, d'odeur forte caractéristique. De formule brute $C_{12}H_{16}O_3$, ce n'est ni un acide ni un ester. L'absorption de Br_2 indique la présence de groupements non saturés. C'est un dérivé de l'allyl-tri-méthoxy-benzène, $C_9H_{11}O_3$-CH_2-$CH{=}CH_2$, qui, par action des alcalis, se transforme en *iso-calamol*. Par oxydation avec MnO_4K en solution le calamol donne un *acide calamonique*, ou acide triméthoxybenzoïque, isomère des acides asaronique, triméthoxypyrogallique et triméthylgallique. L'orientation des groupes méthoxylés peut être 2.3.5, 2.3.6 ou 3.4.6.

Sur le principe amer d'Andrographis paniculata Nees. I ; Moktader A. et Guha-Sircar S. S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 333-338). — Etude de l'andrographolide, principe amer isolé des feuilles d'Andrographis paniculata Nees en pleine maturité et purifié par cristallisations répétées dans des solvants appropriés. La formule, $C_{20}H_{30}O_5$, et les autres propriétés étudiées par Gorter (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1911, **30**, 151 et 1914, **33**, 236), sont confirmées, et la présence d'un groupement méthylènedioxy- est prouvée par la distillation avec 33 0/0 de SO_4H_2 qui donne naissance à HCHO. Le triacétylandrographolide de Gorter n'a pu être préparé. Par hydrolyse l'andrographolide donne deux acides isomères, de formule $C_{20}H_{32}O_6$, dont l'un est probablement l'acide andrographolique déjà connu. La solution de Wijs, mélange de I_2 et de Cl_3I, indique la présence d'une double liaison, mais l'hydrogénation catalytique donne un dihydrodérivé différent du dihydroandrographolide isomère obtenu par action de Cl_2Sn.

De quel type chimique d'alcaloïdes faut-il rapprocher la cinchonamine ? Raymond-Hamet (*C. R.*, 1941, **212**, 135-137). — Les réactions colorées de la cinchonamine (action sur les réactifs à l'acide glyoxylique, de Voisenet, de Raspail, d'Ehrlich) militent en faveur de l'existence d'un groupement indolique dans la molécule de la cinchonamine, qui s'apparente

ainsi bien plus aux alcaloïdes du groupe de la yohimbine qu'à ceux du groupe de la quinine.

Sur la strychnone et la pseudostrychnone, produits secondaires de la préparation de la pseudostrychnine, et nouvelles recherches dans cette série ; LEUCHS H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 731-739). — Dans la préparation de la pseudostrychnine par action de $Cu(OH)_2$ sur la solution de strychnine dans $CHCl_3$, il se forme 3 à 4,5 0/0 de *strychnone* $C_{21}H_{20}O_3N_2$, F. 240-265°, $\alpha_D^{20} = -667°$ dans $CHCl_3$ ($c = 2,9$ 0/0), *hydrate* $C_{21}H_{22}O_4N_2$, F. 220-225° ; hydrolysé par ClH en un aminoacide qui régénère la strychnone par action de l'anhydride acétique, hydrogénée en $C_{21}H_{22}O_3N_2$, F. 165-175° ; et 0,5 0/0 de *pseudo-strychnone* $C_{21}H_{20}O_4N_2$, F. 315-317°, $\alpha_D^{20} = +33,3$ dans $CHCl_3$ ($c = 0,3$ 0/0), hydrogénée en $C_{21}H_{22}O_4N_2$, F. 330° (déc.). La réaction de SO_2 sur le N-oxyde de la strychnine, ou sur la strychnine en présence de MnO_2, fournit l'*acide pseudo-strychnine-sulfonique*, $C_{21}H_{21}O_3N_2SO_3H$, déc. à 280-305°, cristallisant avec $5H_2O$. La bromuration et la sulfonation de la N-méthyl-*sec-ps*-strychnine, donnent le *dérivé N-méthylé-bromé* $C_{22}H_{23}O_3N_2Br$, isolé à l'état de *perchlorate*, et le *dérivé sulfoné* $C_{22}H_{23}O_3N_2.SO_3H$, très peu soluble. La réaction de Br et de l'hydroxylamine sur l'éther $C_{23}H_{26}O_3N_2$, donnent respectivement, un *dérivé dibromé, perchlorate* $C_{23}H_{25}O_3N_2Br_2.ClO_4$, déc. à 260-330° ; et $C_{22}H_{24}O_3N_2.CH_3ClO_4$, F. 290-295° (déc.). La bromuration du méthylperchlorate précédent donne $C_{22}H_{23}O_3N_2Br.CH_3ClO_4$ déc. à 265-270°. La réduction par l'amalgame de Na de l'iodométhylate de l'éther $C_{23}H_{26}O_3N_2.CH_3I$ donne $C_{24}H_{30}O_3N_2.CH_3I$, F. 275-278° (déc.). La réaction de BrCN sur la base-éther $C_{24}H_{34}O_3N_2$ donne $C_{24}H_{31}O_3N_3$, F. 110° (déc.), et sur la base-éther $C_{24}H_{32}O_3N_2$, donne $C_{23}H_{30}O_3N_2$, *perchlorate*, F. 295-300° (déc.) et $C_{24}H_{29}O_3N_3$, F. 165-166°. L'oxydation de la base-éther $C_{23}H_{28}O_3N_2$ par MnO_4K fournit $C_{23}H_{26}O_4N_2$, F. 295°.

Sur les transformations de la dihydropseudostrychnine ; LEUCHS H. et RÄCK F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 811-817). — La *ps*-strychnine est hydrogénée, en présence d'oxyde de Pt, en *dihydro-ps-strychnine*, F. 240-243°, *éther méthylique*, F. 209°, chlorée en un *dérivé monochloré* $C_{21}H_{23}O_3N_2Cl$, F. 280-282° (déc.), *éther méthylique*, F. 212-219° ; *dérivé bromé* $C_{21}H_{23}O_3N_2Br$, F. 240-244° (déc.), *éther méthylique*, F. 205-207°. La *benzylidène-ps-dihydrostrychnine*, F. 209-215°, a été hydrogénée en *benzyl-ps-dihydrostrychnine*, F. 235-238° (déc.) : *benzyl-ps-strychnine*, déc. à 145°. La dihydro-*ps*-strychnine est transformée par CH_3ONa dans CH_4O bouillant en *iso-dihydro-ps-strychnine*, F. 310-315°, *éther méthylique*, F. 345° (déc.), *dérivé benzylidénique*, F. 190-192° (déc.) ; *dérivé acétylé*, F. 248-250°, *éther méthylique*, F. 248-250° ; l'hydrogénation de l'isodihydro-*ps*-strychnine donne la *base* $C_{21}H_{26}O_2N_2$, F. 226-228°, identique avec celle obtenue à partir de l'isodihydrostrychnine. La dihydro-*ps*-strychnine est acétylée par l'anhydride acétique en $C_{23}H_{26}O_4N_2$, F. 267-269° (déc.), *perchlorate*, F. 280-285° (déc.), l'hydrogénation de ce dernier donne $C_{21}H_{30}O_3N_2.ClO_4H$, F. 290° (déc.).

Recherches sur la N-méthyl-sec-ps-brucine et ses dérivés ; LEUCHS H. et BOIT H. G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 885-892). — La pseudobrucine, F. 256-257°, traitée par CH_3I, donne 93 0/0 de *N-méthyl-ps-brucine*, F. 228-229°, *perchlorate*, F. 210-215°, et 3 à 4 0/0 de sel quaternaire. La réaction de CH_3I sur l'éther méthylique de la *ps*-brucine fournit 39 0/0 de base tertiaire et 61 0/0 de sel quaternaire. La réaction du sulfate de méthyle sur la *ps*-brucine donne seulement la base tertiaire. L'éther méthylique de la dihydro-*ps*-brucine donne, avec CH_3I, 84 0/0 d'*iodométhylate de N-méthyl-dihydro-ps-brucine*, F. 252-254°. La réaction de SO_2 sur le N-oxyde de la brucine donne $C_{23}H_{26}O_4N_2.SO_3$, F. 220-235°. La N-méthyl-*sec-ps*-brucine est transformée par $SO_2 + MnO_2$ dans l'*acide sulfonique* $C_{24}H_{27}O_5N_2.SO_3H$, qui existe sous 2 formes, $\alpha_D^{20} = -120°,3$ et $+41°$. La N-méthyl-*sec-ps*-brucine donne un *dérivé benzylidénique* $C_{31}H_{32}O_5N_2$, F. 234-236°, réduit par l'amalgame de Na en *dérivé benzylé*, F. 195-197°, et par H sur PtO_2 en *benzyldihydro-N-méthyl-sec-ps-brucine, bromhydrate* $C_{31}H_{36}O_5N_2.HBr + H_2O$, F. 215-225°. La réduction de la benzylidène-*ps*-brucine par l'amalgame de Na donne une substance qui paraît être un mélange de benzyl-*ps*-brucine et de benzylbrucine ; l'hydrogénation sur PtO_2 donne la *benzyldihydro-ps-brucine*, F. 220°. Tandis que l'hydrogénation catalytique de l'iodométhylate de $C_{25}H_{30}O_5N_2$ donne la base tertiaire $C_{26}H_{36}O_5N_2$, la réduction par l'amalgame de Na donne l'iodométhylate de cette base ; on a aussi isolé, dans certaines opérations, une autre base $C_{25}H_{32}O_5N_2$, F. 230-233°, avec $2OCH_3$, et un perchlorate :

$$(C_{26}H_{34}O_5N_2)_2ClO_4H ;$$

la réduction de $C_{25}H_{32}O_5N_2$ par l'amalgame de Na a donné $C_{25}H_{36}O_5N_2$ formant 2 perchlorates avec 1 et 2 ClO_4H.

Sur la constitution de la lycorénine ; KONDO H. et IKEDA T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 867-874). — L'hydrogénation de la *lycorénine* $C_{18}H_{23}O_4N$, F. 200-202°, *dérivé diacétylé*, F. 175-176°, *dérivé monoacétylé*, F. 185-187°, fournit la *dihydrolycorénine* F. 175-177°, $C_{18}H_{25}O_3N$, F. 120-123°, et $C_{18}H_{27}O_2N$, F. 165-167°, l'*iodométhylate*, déc. à 260°, soumis à la dégradation d'Hofmann donne deux *anhydrométhylméthines*, α sirupeux et β amorphe, l'*iodométhylate de* α, déc. à 223°, donne la *des-N-lycorénine*, $C_{15}H_{10}O(OCH_3)_2$, F. 114°,5, non acétylable, *oxime*, F. 147-150°. L'oxydation de la lycorénine par O_3 donne CH_2O, une *dialdéhyde* $C_{16}H_{14}O_4$, F. 155-157°, *disemicarbazone* déc. à 238°, et un *acide aldéhyde* $C_{16}H_{14}O_5$, F. 228-230°, *p-nitrophénylhydrazone*, déc. à 276-278° ; la dialdéhyde est oxydée en un *diacide* $C_{14}H_{12}O_2(CO_2H)_2$, F. 256-257°,2 *ester diméthylique* F. 135-137°, identique avec le diméthoxy-3 4-diphényl-dicarbonate-6.3' de méthyle obtenu par condensation du bromo-6-vératrate de méthyle avec le *m*-iodobenzoate de méthyle par Cu.

Sur le dérivé N-acétylé de la sec-pseudostrychnine et de la sec-pseudobrucine et leur oxydation ; LEUCHS H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1392-1397). — La *N-acétyl-sec-pseudostrychnine*, F. 275°, fixe H_2 par hydrogénation ; son oxydation par MnO_4K dans l'acétone donne un *cétoacide* $C_{23}H_{24}O_7N_2$, F. 180-190° (déc.), *ester méthylique*, F. 230°, *amide*, F. 230-234° (déc.), *semicarbazone*, F. 205-220° (déc.) ; chauffé avec HONa ce cétoacide est scindé en $C_{21}H_{20}O_4N_2$, F. 260-280° (déc.). L'oxydation de la *N*-acétyl-*sec*-pseudobrucine fournit un *cétoacide* $C_{25}H_{28}O_9N_2$, F. 235-238°, *ester méthylique*, F. 195-205° (déc.), *semicarbazone*, F. 195-215° (déc.), hydrogéné par l'amalgame de Na en $C_{25}H_{30}O_9N_2$, F. 235-237°, scindé par HONa en $C_{23}H_{24}O_6N_2$, F. 229-231°.

Strychnine et brucine. I. La dégradation alcaline de la strychnine ; SIDDIQUI R. H. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 396-398). — Par distillation d'un mélange intime de strychnine et de HOK dans un ballon de Cu, il se forme une base dont le picrate, F. 141-142° a été identifié avec le picrate de méthyl-2-éthyl-4-pyridine. Cependant, le point de fusion de son mélange avec du picrate de méthyl-2-éthyl-4-pyridine synthétique étant beaucoup plus faible, on admet que l'on se trouve en présence d'un isomère de ce corps identique à la base A de Clemo (*J. Chem. Soc.*, 1936, p. 1695). — **II. La dégradation alcaline de la brucine ;** ID. (*Ibid.*, 399-401). — Après distillation de la brucine avec

HOK, la fraction basique, isolée du distillat, a été distillée dans le vide et fractionnée. Parmi les produits recueillis se retrouve la base A de Clemo déjà formée avec la strychnine.

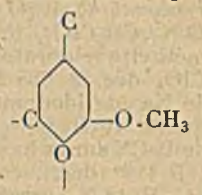
Rottlérine. IV. Dérivés de l'isorottlérine; Jalota R. S., Narang K. S. et Ray J. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 405-409), — L'isorottlérine, décrite par Brockmann et Maier (*Ann.*, 1938, **535**, 170) est identique à la matière colorante jaune, F. 181°, de Narang, Ray et Roy (*J. Chem. Soc.*, 1937, p. 1863). La meilleure façon d'effectuer la séparation de la rottlérine d'avec l'isorottlérine est la méthode chromatographique à l'alumine. La rottlérine peut être transformée en isorottlérine par action de ClH. La présence du groupement $-COCH_3$ est indiquée par la formation d'un dérivé pipéronylidène.

Contribution à la connaissance des alcaloïdes de l'Erythrophleum. III. La cassaïdine : un deuxième alcaloïde cristallisé, de l'écorce d'Erythrophleum Guineense (G. Don) et son rapport avec la cassaïne; Ruzicka L. et Dalma G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 753-761). — Dans le filtrat éthéro-alcoolique séparé du bisulfate de cassaïne, on peut isoler un autre alcaloïde : la cassaïdine, prismes F. 139°,5 $[\alpha]_D$ — 98°, plus difficilement soluble dans les solvants que la cassaïne. Scindée par les acides en acide cassaïdénique et en diméthylaminoéthanol, elle possède 2 OH, une double liaison conjuguée avec le carboxyl, et pas de groupement cétoniqne, c'est un diméthylaminoéthylester de l'acide cassaïdénique. Hydrogénée en présence de O_2Pt, on peut en séparer une base : la dihydrocassaïdine, F. 96-97°, qui saponifiée livre l'acide dihydroxycassanique, identique à celui obtenu par réduction de l'acide dihydrocassaïnique. L'acide cassaïdinique est oxydé par CrO_3 en acide dicéto-cassénique. (Allemand.)

Recherches sur le fractionnement des produits de dégradation enzymatique du bois de tilleul; Plortz T. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 790-794). — Il a été montré antérieurement (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1939, **72**, 1885) que la partie du bois soluble dans une solution d'oxyde de Cu dans l'éthylènediamine est très facilement dégradée par les enzymes. L'auteur a réussi à augmenter très notablement (34 0/0 d'insoluble au lieu de 61 0/0) la proportion de produit soluble en maintenant pendant 14 jours la farine de bois de tilleul dans un excès de solution cuprique. Dans le résidu de la dégradation enzymatique on a trouvé 60 0/0 et 78,5 0/0 de la lignine du bois primitif, sous la forme d'un complexe équimoléculaire avec les hydrates de C.

Contribution à l'étude des lessives de sulfite du bois de hêtre; Friese H. et Stoeck G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1135-1145). — La composition des substances se trouvant dans les lessives de sulfite de cellulose de hêtre est la suivante : Xylose, 20,4 0/0; mannose, 1 0/0 ; hexoses fermentescibles, 1 0/0 ; sucres méthoxylés, 4,5 0/0, combinaisons lignine-glucides, solubles à l'état d'acétates dans $CHCl_3$ et H_2O, 27,2 0/0, acides lignine-sulfoniques, 44,5 0/0, sels organiques de Ca, 1,2 0/0. Les combinaisons lignine-glucides, dont les acétates sont solubles, ont une teneur élevée en OCH_3, qui pour certaines fractions est égale à celle de la lignine.

Contribution à l'étude de la lignine; acide vaniline-carbonique et dérivés; Freudenberg K. et Klink F. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1369-1376). — L'allyl-5-gayacol-carbonate-3 de méthyle n'est pas transformé dans son isomère propénylique par HOK + CH_2O, à 135°; chauffé avec HOK à 220-235°, il fournit l'*acide propényl-5-gayacol-carbonique-3*, F. 157°, *dérivé acétylé*, F. 141°, *ester méthylique*, F. 73°,5; cet acide est oxydé par O_3 en *acide vanilline-carbonique-5*, F. 255° (déc.), identique à celui obtenu à partir de la lignine. L'acide propénylgayacol-carbonique est méthylé en *acide diméthoxy-2.3-propényl-5-benzoïque*, F. 101°, oxydé par O_3 en *acide diméthoxy-2.3-formyl-5-benzoïque*, F. 152°, et par MnO_4K en *acide isohémipinique*, F. 255°, identique à celui obtenu à partir de la lignine. L'acide propénylgayacol-carbonique (sous la forme de son dérivé benzènesulfoné) a été oxydé par MnO_4K en *acide oxy-4-méthoxy-5-isophtalique-1.3*, F. 276°, également obtenu par déméthylation partielle de l'acide isohémipinique par ClH aqueux. L'acide isohémipinique est complètement déméthylé par BrH dans l'acide acétique en *acide dioxy-4.5-isophtalique*, F. 291°, *ester diméthylique*, F. 139°, *ester monométhylique*, F. 216°; *éther méthylénique de l'ester diméthylique*, F. 145-146°, *acide méthylènedioxy-4.5-isophtalique*, F. 293-294° (déc.). La dialdéhyde du gayacol a été déméthylée en *aldéhyde dioxy-4.5-isophtalique*, F. 200°, *bis-phénylhydrazone*, F. 249°, *éther méthylénique*, F. 153-154°. La proportion d'acide isohémipinique obtenue à partir de la lignine indique que la moitié, ou plus, de la lignine du pin est dérivée du squelette (I) :



(I)

Sur l'hydrogénation sous pression de la lignine et des lessives résiduaires de pin contenant de la lignine; Freudenberg K., Lantsch W. et Piazolo G. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 171-183). — L'hydrogénation de la lignine en solution alcaline, en présence du catalyseur Ni-Cu sur argile, à 260°, fournit presque exclusivement des produits phénoliques monocycliques, gayacol, éthylgayacol, créosol, pyrocatéchine et analogues, avec une faible quantité de produits de dégradation hydrogénés dans le noyau ; en présence de catalyseurs plus actifs comme Ni Raney on obtient presque exclusivement des produits hydrogénés dans le noyau, et des cyclohexanols monocycliques. A 360°, avec des catalyseurs peu ou très actifs, on obtient relativement peu de produits phénoliques, avec des produits hydrogénés dans le noyau, des cyclohexanols substitués et une quantité notable de cyclopentanols. L'hydrogénation des lessives de sulfite, avec ou sans catalyseur, donne des résultats analogues aux précédents ; la température la plus favorable est de 340°. Par hydrogénation en milieu alcalin, à 260°, en présence de Ni actif, le gayacol, le créosol, ou l'isoeugénol, perdent leur groupe OCH_3 qui est remplacé par H, et le noyau est hydrogéné.

Contribution à l'étude de l'écorce du hêtre; Clotofski E., Weikert H. et Nick H. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 299-307). — L'écorce de hêtre a été extraite par CH_4O à chaud; la partie dissoute à chaud et insoluble dans CH_4O froid se compose d'une paraffine, F. 63-65°, et d'une cire qui donne, par saponification, un alcool $C_{26}H_{42}O$. F. 73°, arachinique ou eikosylique, et un acide, F. 56-57°, de composition $C_{20}H_{42}O_2$. La partie soluble à froid dans CH_4O (9,75 0/0) se compose : 1° d'une partie soluble dans l'eau (71.5 0/0), très hygroscopique, réductrice, hydrolysée par SO_4H_2 à 20 0/0 en 40 0/0 de glucides, et 57 0/0 d'une substance rougeâtre analogue aux phlobaphènes ; la partie glucidique donne, après fermentation, une phénylosazone,

F. 205°, mais ni galactose ni pentosane, la partie phlobaphène fixe 32 0/0 d'acétyle ; 2° d'une partie insoluble dans l'eau (26,5 0/0), saponifiée, donne un mélange d'acides gras élevés, F. 69-72°, un alcool F. 72°,5-73° (arachinique), de la phytostérine de Hess, F. 132°, une nouvelle substance F. 225-227°, qui donne la réaction du cholestol. La partie de l'écorce de hêtre insoluble dans CH_4O, hydrolysée par SO_4H_2 à 65 0/0 donne 54,9 0/0 de sucres, formés vraisemblablement de glucose, mannose, fructose, sans galactose, et un résidu contenant 12,32 0/0 de CH_3O.

Sur la scission du bois par nitration ; Friese H. et Lüdecke W. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 308-313). — Tandis que le bois ne peut se titrer par les méthodes alcalimétriques, le bois nitré peut se titrer au moyen de HONa, $n/5$, en présence de phtaléine du phénol ; on emploie une mol. HONa par groupe NO_2 : le dérivé nitré du bois passe en solution, il reste une masse jaunâtre dont la composition est celle de la cellulose. Le dérivé nitré se dissout aussi dans la solution de CH_3ONa, et laisse la cellulose ; le dérivé nitré, précipité de sa solution alcaline, contient 46,8 0/0 C, 4,57 0/0 H, 3,54 0/0 N, et 0,1 0/0 OCH_3. L'hydrolyse du bois nitré par SO_4H_2 à 66 0/0 laisse 20 0/0 d'une substance contenant 48,6 0/0 C, 4,67 0/0 H, 4,02 N et 9,78 0/0 OCH_3. La nitration de la lignine introduit jusqu'à 8,5 0/0 de N ; le produit nitré est aussi soluble dans les alcalis ; la teneur en OCH_3 est fortement diminuée par la nitration. La nitration du bois méthylé, à 36,0/0 OCH_3, donne une substance contenant 1,8 0/0 N et 19,3 0/0 OCH_3.

La pyrogénation de la lignine dans un courant d'hydrogène ; Freudenberg K. et Adam K. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1941, **74**, 387-397). — La pyrogénation de la lignine, dans un courant de H, et en présence d'un catalyseur comme Ni, CO_3Ni, $CO_3Ni + CO_3Cu$ (le meilleur) peut donner jusqu'à 42-48 0/0 de distillat soluble dans l'éther, dont on a séparé : 1° 35 0/0 de produits phénoliques contenant 5,5 de phénol, 1,1 0/0 de *p*-éthylphénol, 3,9 0/0 de gayacol, 7,1 0/0 de *p*-créosol, 1,6 0/0 de *p*-éthylgayacol, 0,5 0/0 d'*o*-éthylgayacol, 1,3 0/0 d'isoeugénol, 2,9 0/0 de pyrocatéchine, 0,5 0/0 de *p*-propylpyrocatéchine, 1,1 0/0 d'homopyrocatéchine, et 10 0/0 de phénols, $Eb_{0.03}$: 135-180° ; 2° 6 à 7 0/0 de produits neutres, contenant 0,77 de toluène, 0,5 0/0 d'*o*-éthylanisol, 2 0/0 de *p*-homovératrol, 0,5 0/0 d'alcools méthylique et éthylique, 0,2 0/0 de méthylcyclopentanol, 0,5 0/0 de cyclohexanediol, et 2 0/0 de produits d'Eb. élevée ; 3° 0,2 à 0,3 0/0 d'acides gras contenant les acides formique et acétique, et des traces d'acide propionique.

Hydrogénation des liqueurs sulfitiques résiduelles ; Bobrov P. A. et Kolotova L. I. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1929, **24**, 46-48). — La liqueur sulfitique, acidifiée par SO_4H_2, est traitée par la vapeur à 100°, puis évaporée à sec. La moitié du soufre est ainsi récupérée sous forme SO_2. Le résidu (70,5 0/0 de l'extrait sec de la liqueur) est hydrogéné sous pression initiale 34 à 40 atm. entre 350 et 450° pendant 6 heures. Le rendement en huiles est de 55 0/0 du produit sec traité. La proportion d'huiles bouillant au-dessous de 150° augmente avec la température d'hydrogénation (de 8 0/0 si cette température est $< 350°$ à 40 0/0 si elle atteint 480°). Résidu solide carbonaté 18 0/0 du produit, dont 50 0/0 de cendres. (Anglais.)

Etude des produits de destruction oxydante de la lignine ; Bobrov P. A. et Kolotova L. I. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 49-51). — Après traitement du bois sous pression à 180° pendant deux heures en milieu aqueux et oxydation du résidu, la lignine passe en solution sous forme d'acides solubles dans l'eau. En particulier, des sels de Ba d'hydroxy-acides ont été caractérisés par leur réduction en sels d'acides gras au moyen de HI ($d = 1,19$) en présence de phosphore rouge. Après traitement à chaud par SO_4H_2 à 25 0/0 en présence de zinc en poudre, les acides libres ont été fractionnés, puis convertis en esters *p*-bromophénylacyliques, purifiables par cristallisation. On a ainsi identifié les esters des acides acétique (F. 86°), butyrique (F. 63°), capronique (F. 74°). D'autre part l'oxydation de la lignine à température ordinaire par O_2H_2 20 0/0, en milieu faiblement alcalin, conduit, après précipitation par HCl, à un produit acide (51 à 60,7 0/0 du poids de la lignine) soluble dans l'eau. On n'a pas obtenu de produit cristallisé. L'analyse élémentaire, la teneur en Na du sel de sodium, la teneur en Br du dérivé bromé conduisent à la formule empirique $C_8H_8O_4$. Teneur en méthoxyle 9,71 0/0. (Anglais.)

Contribution à l'étude de la démulsibilité des huiles lubrifiantes obtenues à partir du pétrole de Comodoro Rivadavia ; Sabato A. (*Rev. Fac. Ciencias Quim. La Plata*, 1939, **14**, 209-215). — Il n'y a aucune relation entre la tension interfaciale par rapport à l'eau et la démulsibilité ; les propriétés démulsives ne sont qu'une conséquence de la méthode de raffinage suivie, le solvant donnant aux huiles les meilleures propriétés démulsives est le phénol, tandis que celui qui leur donne les meilleures propriétés au point de vue tension superficielle et qui offre le plus d'avantages est le furfural.

Sur le cracking hydrogénant des goudrons dérivés des matières grasses ; Pascal P. et Lilic L. (*C. R.*, 1940, **211**, 417-420). — Les goudrons primaires oxygénés obtenus à partir de graisses ou de graines (*Ibid.*, 1938, **206**, p. 1264 ; 1938, **207**, p. 588) ont été transformés en huiles secondaires qu'on a soumises à un cracking hydrogénant dans une bombe tournante en acier inoxydable à joint de cuivre. L'opération, qui ne nécessite d'autre catalyseur que les infimes quantités de Cu fournies par la corrosion inévitable de l'appareil, permet d'obtenir des rendements très élevés en essence. Une étude précise faite sur l'huile secondaire dérivée des fruits de palme a montré que la température est le facteur principal d'allègement, la pression d'hydrogène, au-dessus d'une certaine valeur minima n'étant au contraire qu'un facteur secondaire.

La synthèse de l'essence à partir de CO et H_2. — I. Elimination des composés sulfurés organiques du gaz à l'eau ; Funasaka W. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 323-330). — On part d'un gaz à l'eau dont la teneur en S organique est 11 g par 100 m³. Les agents de désulfuration employés ont été les mêmes que ceux employés pour la désulfuration du gaz de ville au-dessus de 300°. Les résultats sont mauvais, car à ces températures, CO subit une décomposition notable avec dépôt de C dans le catalyseur, et, aux températures plus basses, l'élimination du soufre est insuffisante pour les conditions exigées par la synthèse de l'essence (moins de 0,2 g de S par 100 m³). Les résultats les moins mauvais sont obtenus à 250° avec un catalyseur Fe-Cu sur ponce (0,43 g de S par 100 m³). (Allemand.)

Sur la synthèse de l'essence à partir de CO et H_2. — II. Un agent actif de fixation du soufre qui purifie le gaz à l'eau à des températures relativement basses (200 à 250°) ; Funasaka W. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 331-337). — La matière absorbante a pour base la « matière Lux » pour épuration du gaz de ville, à laquelle on ajoute des hydroxydes de Ni ou Cu et éventuellement, dans le cas de Cu, un certain excès de NaOH. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec une « matière Lux » additionnée de 10 ou

20 0/0 d'hydroxyde de Cu et 10.0/0 de NaOH. Cette matière permet d'abaisser la température d'absorption à 200-250°, ce qui évite la décomposition de CO, tout en réduisant la teneur en S organique à moins de 0,2 g par 100 m³. Mais l'efficacité de ces matières diminue assez vite avec la prolongation du courant gazeux. (Allemand.)

Sur la synthèse de l'essence à partir de CO et H_2. — LIII. Influence de Al_2O_3, Ag et autres adjuvants sur les catalyseurs à base de fer; Makino S., Koide H. et Murata Y. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940. **37**, 350-365). — L'alumine a une influence très défavorable si elle est introduite par mélange de sels d'Al aux sels de Fe et Cu, ou si elle est ajoutée en nature au support (kieselgur) avant précipitation. Par contre, l'addition de 1 à 3 0/0 de Al_2O_3 (par rapport à Fe) après précipitation des autres métaux a une action accélératrice. Avec un catalyseur contenant par rapport à Fe : 25 0/0 Cu, 2 0/0 Mn, 125 0/0 kieselgur, 2 0/0 KOH, 3 0/0 Al_2O_3, le rendement en produits liquides a atteint 94 cm³ par m³ de gaz pour un seul passage. D'autres composés d'Al ont une action très défavorable (phosphate, silicate, acétate, hydroxyde, carbonate). Le sulfate ou le chlorure annulent l'action du catalyseur. Ag peut, comme Cu, augmenter l'activité catalytique de Fe, mais à un moindre degré. Sa présence augmente le rendement relatif en produits lourds (paraffines solides). L'addition de Ca, Ba, Cd, Sn et plus encore Pb Bi et W diminue l'activité du catalyseur. (Allemand.)

Sur la synthèse de l'essence à partir de CO et H_2, LII. Influence sur l'action des catalyseurs au fer, de la substance de départ, du support, du produit de remplissage et de l'addition d'alcalis ou sels alcalins; Murata Y. et Makino S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1940, **37**, 338-349). — Les catalyseurs mis en œuvre contiennent, par rapport au fer, 25 0/0 Cu et parfois 2 0/0 Mn. Ils sont obtenus par précipitation d'un mélange du sel de ces métaux par un excès de carbonate alcalin. Le mélange des nitrates est la meilleure matière de départ. Les chlorures donnent des catalyseurs médiocres et les sulfates des produits sans aucune valeur pour la synthèse. La précipitation est faite en présence d'un support. Le meilleur est le kieselgur (125 0/0 du poids du fer). Dans le tube à réaction, le catalyseur est mêlé d'un produit de remplissage. Le meilleur est la ponce, la magnésie donnant seule des résultats approchants. L'addition d'alcalis ou sels alcalins (HOK, CO_3K_2, CO_3Rb_2, NO_3K, MnO_4K), à des doses d'environ 2 0/0 par rapport à Fe a un effet accélérateur prononcé. Le plus haut rendement (90 cm³ par m³ de gaz pour un seul passage) en produits liquides à partir du mélange $CO + H_2$ a été obtenu avec un catalyseur contenant, par rapport à Fe ; 25 0/0 Cu, 2 0/0 Mn. 125 0/0 kieselgur, 2 0/0 CO_3Rb_2 est mêlé à de la ponce en proportion telle que 4 g de Fe soient contenus dans environ 100 cm³. (Allemand.)

Charbon de Mequinenza. II. Distillation (pyrolyse) à basse température; Chorower Ch. (*Anales Fisica y Quimica*, 1940, **36**, 165-225). — La pyrolyse du charbon de Mequinenza donne un bon rendement (10,7 à 14,5 0/0) en goudrons primaires possédant les propriétés du pétrole et donnant par distillation des huiles lubrifiantes en quantités respectables. Par les divers produits de sa pyrolyse, ce charbon se rapproche plus des houilles que des lignites, son goudron primaire est fluide, exempt de résines, mais de poids spécifique supérieur à celui du goudron de houille, et beaucoup moins riche en paraffines; sa teneur en brai est de 5 à 6 fois plus faible que celle des autres goudrons. Le seul inconvénient de ce charbon est sa teneur en S, que l'on retrouve dans tous les produits de la distillation.

Economie de la carbonisation du charbon; Sen H. K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 73-86). — Etude historique et économique de la question de la transformation des combustibles solides en combustibles liquides ou gazeux. Les différents procédés utilisés actuellement sont passés en revue et classés en trois grandes catégories, d'après le mode de chauffage : chauffage externe, chauffage interne au gaz, et chauffage interne électrique. On décrit de façon détaillée l'installation de carbonisation imaginée par Sen et Roy, et qui permet d'utiliser à volonté le chauffage externe ou le chauffage interne.

La formation de résines synthétiques à partir des bases de Schiff. I. Résines obtenues à partir d'amides sulfoniques et de formol; Scheele W. et Steinke L. (*Kolloid Z.*, 1941, **97**, 176-189). — Classification de ces résines synthétiques; étude particulière des résines obtenues à partir de l'amide de l'acide *p*-toluène sulfonique ; on obtient avec les amides méthylène-sulfonique correspondantes des résines à l'aspect vitreux. Les auteurs ont en particulier étudié les fonctions viscosité-température pour ces résines ; lorsque la teneur en amide augmente, la viscosité diminue, si bien que les résines sont d'autant moins dures qu'elle contiennent plus d'amide sulfonique. Lorsque les mélanges contiennent plus de 7 molécules d'amide *p*-toluène-sulfonique pour 3 molécules d'amide méthylène-*p*-toluènesulfonique on n'obtient pas par fusion de résines, mais un produit cristallisé. Lorsque l'on emploie une teneur équivalente dans les 2 amides, on obtient des résines vitreuses et pratiquement incolores.

Inhibiteur du bleuissement de la résine de gaïac; Baur E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 818-822). — L'auteur étudie l'action d'un certain nombre d'inhibiteurs sur le bleuissement de la résine de gaïac. L'uréthane, le véronal, le glycocolle et la phénylalanine n'ont aucune action. La cystéine, l'acide thiolactique, la thiourée, le métol, l'hydroquinone, l'adrénaline, l'acide barbiturique, les ions Mn^{++} ont une forte action inhibitrice. (Allemand.)

Sur la pseudotanghinine, nouvelle substance cristallisée extraite des noix de Tanghinia venenifera; Hasenfratz V. (*C. R.*, 1941, **213**, 404-406). — En 1889, Arnaud (*Ibid.*, 1889, **108**, 1255 et **109**, 701) a attribué la toxicité des amandes des noix de tanghin à la tanghinine $C_{27}H_{40}O_8$, lamelles rhombiques, F. 182°, $[\alpha]_D^{20} = -67°$ (alcool). En traitant les amandes par CS_2, l'auteur a séparé 58 0/0 de matière grasse qui, après fusion et lavage à l'éther donne en effet un produit cristallisé en rhombes parfaits, F. 184°, $[\alpha]_D^{17} = -69°,7$ (alcool) qui est bien la tanghinine d'Arnaud. Mais les amandes dégraissées traitées par l'alcool bouillant abandonnent une bouillie cristalline d'où l'on a isolé la pseudotanghinine, prismes orthorhombiques, F. 248-250°, $[\alpha]_D^{13} = -48°,9$ (alcool). L'analyse donne la même formule que pour la tanghinine $C_{27}H_{40}O_8$. L'acétylation des deux composés par l'anhydride acétique et l'acétate de Na donne le même dérivé diacétylé, la diacétylpseudotanghinine $C_{27}H_{38}O_8(C_2H_3O)_2$, F. 190°, $[\alpha]_D^{15} = -82°,6$ (alcool). Le fait est dû à une transformation de la tanghinine en pseudotanghinine, transformation qui s'opère également en solution alcoolique alcaline à froid.

CHIMIE BIOLOGIQUE

CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

Solvatation des protéides en solutions aqueuses d'acides et de bases faibles ; Wilenski W. A. et Korolew A. J. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 52-55). — Une solution de caséine dans un acide dilué (acétique, lactique, citrique) est placée dans une cellule de dialyse en collodion, et un égal volume du même acide dilué à l'extérieur de la cellule. La diminution ΔC de concentration de l'acide à l'extérieur, au moment de l'équilibre, est attribuée en partie à la fixation des ions acides sur les groupes basiques de la caséine (ΔC_r), en partie à une fixation de molécules acides non dissociées (solvatation ΔC_m). ΔC_m est calculé suivant la formule :

$$\Delta C_m = \Delta C_r - \frac{C'_A V_1 - C''_A V_2}{V_1 + V_2}$$

dans laquelle C'_A et C''_A sont respectivement les concentrations en anions, après dialyse, à l'intérieur et à l'extérieur de la cellule, V_1 et V_2 les volumes respectifs du liquide à l'intérieur et à l'extérieur. (Allemand.)

Couches superficielles de protéides ; Dervichian D. G. (*J. Chim. Phys.*, 1940, **37**, 110-123). — En observant certaines conditions pour la préparation des couches monomoléculaires, l'auteur a établi, pour des p_H donnés du support, des isothermes de la pression superficielle des protéides en fonction de l'aire occupée par mg. En gros, même avec des protéides aussi différents que la gliadine et la myosine, les isothermes se ressemblent, mais leur intérêt est, d'une part, de permettre une nouvelle détermination du point iso-électrique, d'autre part, de fournir par leurs points de discontinuité des renseignements sur l'architecture de la molécule. On a étudié les changements d'état du protéide, gaz, fluide condensé, gel, kératine, l'anisotropie et le transfert des couches, précisé les conditions de leur étalement parfait et donné une méthode générale permettant de réaliser cet étalement, qui est indépendant du p_H et de la concentration du support en électrolytes. Enfin l'auteur propose une interprétation des changements d'états physiques des couches de protéides et dégage la signification du phénomène de dénaturation.

Interprétation de la dénaturation et des propriétés physico-chimiques des protéides ; Dervichian D. (*C. R.*, 1941, **212**, 86-88). — La dénaturation des protéides suppose la libération, à partir de la molécule dite globulaire, d'une chaîne polypeptique. Par analogie avec les cristaux liquides, il y aurait un stade métastable, assimilable à l'état nématique, auquel succéderait l'état filiforme du protéide kératinisé. L'accroissement de viscosité observé après la dénaturation correspond à l'apparition des particules filiformes, la gélification et la coagulation à leur feutrage ; la diminution de solubilité s'explique par la réapparition des groupements hydrophobes jusque-là dissimulés. La théorie de l'auteur rend compte également des propriétés chimiques et biologiques des protéides.

Théorie de la croissance des gels vivants ; Michaud F. (*J. Chim. Phys.*, 1940, **37**, 41-53). — L'alimentation sélective des gels qui constituent les êtres vivants et leur accroissement aux dépens du milieu ambiant semblent pouvoir s'expliquer par un effet de la tension de la matière gélifiante sur sa solubilité. Tout corps dissous capable d'alimenter un gel est absorbé par la substance gélifiante. On démontre que la surface extérieure d'un gel flottant dans le liquide imbibant et électrisé par l'absorption d'ions est nécessairement une surface de niveau électrique. Le système dissymétrique ainsi réalisé devient symétrique s'il est constitué par deux gels absorbant différemment les ions. Ces gels couplés s'attirent et la position finale d'équilibre, conditionnée par leur degré de fluidité et le rapport de leurs volumes, aboutit à l'enveloppement du gel le plus dense par le gel le plus fluide : on a ainsi l'explication de la forme générale, noyau et cytoplasme, prise par les cellules susceptibles de division directe. D'autre part, les stratifications qui apparaissent dans les gels vivants s'expliquent par une alimentation inégale du gel à tension anisotrope dans les différentes directions : l'accroissement se fait suivant la tension principale la plus forte, au détriment des directions perpendiculaires, et quand l'ellipsoïde d'élasticité est de révolution et aplati, la constitution qui se forme est lamellaire.

Théorie de la prolifération des gels vivants ; Michaud P. (*J. Chim. Phys.*, 1940, **37**, 54-66). — La tension mécanique dont est le siège un gel électrisé, faiblement rigide et baignant dans le liquide qui l'imbibe, est maximum au centre et c'est là que s'amorcera la déchirure quand la limite de rupture sera atteinte ; la fissure s'élargit ensuite du centre vers l'extérieur selon la surface médiane de plus grande étendue et bientôt le gel se trouve divisé en deux morceaux d'égal volume. Dans la cellule vivante, c'est donc toujours le noyau qui amorcera la bipartition et dans le cas le plus simple de prolifération gemminée la cellule-mère s'entoure de cellules-filles. La théorie est un peu plus compliquée dans le cas de la division indirecte. Elle s'étend aussi à la prolifération sexuelle.

Les biocolloïdes, électrolytes de très haut poids moléculaire. III. a) La sphingomyéline ; b) emplacement du rubidium et du césium dans l'ordre d'efficacité des cations alcalins ; Bungenberg de Jong H. G., Teunissen van Zijp L. et Teunissen P. H. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 311-315). — Détermination des concentrations de sels alcalins nécessaires pour décharger une préparation de sphingomyéline pure ; celle-ci se comporte comme un phosphatide et l'ordre d'efficacité des cations est le même que pour la lécithine d'œuf. Cet ordre est le suivant pour différents colloïdes négatifs.

Agarate de Na :	$Cs < Rb < K < Na < Li$
Pectinate de Na :	$Cs < Rb < K < Na < Li$
Lécithine d'œuf :	$Li < Cs < Rb < Na < K$
Phosphatide de soja :	$Li < Cs < Na < Rb < K$

Propriétés colloïdales et physicochimiques des solutions d'amidon, indicatrices de la structure organique ; Samec M. (*Koll. Z.*, 1940, **92**. 1-8). — L'auteur étudie la viscosité, la conductibilité électrique, le p_H, les spectres de rayons X, de divers amidons (de pommes de terre, de froment, de riz, etc.) d'une part, et d'autre part la relation entre ces propriétés et la teneur en phosphore ; étude de la décomposition enzymatique de l'acide phosphorique de l'amidon, courbes

de titrage de l'acide amylophosphorique. Les résultats obtenus confirment l'existence d'une liaison P-N dans l'amidon de blé, liaison qui ne semble pas devoir exister dans les autres amidons. L'action sur ceux-ci d'une lessive alcaline, alcoolique, permettra peut-être de résoudre la question de la structure des divers amidons.

Le gonflement des hydrates de cellulose en présence de protéides ; Elöd E. et Schmitt G. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 105-112). — Etude de l'action de la gélatine, de la caséine, de l'albumine du sang sur le gonflement des hydrates de cellulose ; les groupements hydrophiles de la cellulose sont bloqués par les protéides (OH^- et NH_4^+) et l'importance du gonflement diminue ; mais en présence d'un excès de protéides la possibilité de gonflement de l'ensemble augmente. La diminution du gonflement est plus ou moins grande suivant les protéides et dépend de leur constitution moléculaire ; elle est maximum pour l'albumine du sang et minimum pour de la cellulose non « tannée » et 10 0/0 de gélatine ; 45 0/0 de caséine ou 25 0/0 d'albumine du sang. L'action « tannante » de HCHO ou d'autres agents minéraux augmente le bloquage de groupements hydrophiles. Les effets tannants optimum sont obtenus avec HCHO et des sels de chrome.

Propriétés mécaniques et physiques de la fibrine ; Ebbecke U. (*Koll. Z.*, 1940, **91**, 134-152). — L'auteur indique une série de traitements particuliers à faire subir à la fibrine du sang pour en faire des pellicules ressemblant au cuir ou des fils ressemblant à des boyaux : coagulation, essorage, séchage à l'air, traitement par le formol et par le glycérol. Etude de l'allongement, de l'élasticité, de la solidité, de la double réfraction et du gonflement des fibres. L'auteur a examiné les conditions de passage de ces fibres par déshydratation ou rehydratation de l'état rigide à l'état élastique, par tension ou par gonflement d'une forte double réfraction à une faible et l'influence de la contraction du muscle sur les propriétés de la fibre et sur sa structure. Comparaison des propriétés de la fibrine ainsi obtenue avec d'autres protéides : collagène, gélatine, élastoïdine, myosine, kératine.

Histoire de la chimie colloïdale dans la thérapeutique et, en particulier, de l'argent colloïdal ; Müller R. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 113-115). — Préparations successives et emplois de l'argent colloïdal.

Sur l'équilibre entre quelques amino-acides et les acides cétoniques correspondants ; Filitti-Wurmser S. et Morel M. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 369-372). — Les potentiels correspondant à l'équilibre de l'amino-acide avec l'acide cétonique correspondant, NH_4 et H_2 quand les constituants ont pour activités l'unité, sont, pour les systèmes ion$^{\pm -}$ glutamique $\rightleftarrows$ ion$^{=}$ cétoglutarique et ion$^{\pm}$ alanine $\rightleftarrows$ ion^{-} pyruvique ; $E''_0 = -0{,}08 \pm 0{,}015$ volts à p_H 7 et à 37°. Cette valeur implique une hypothèse sur l'équilibre imino $\rightleftarrows$ céto. Le résultat obtenu permet de préciser les conditions de la transamination et de la synthèse des amino-acides dans les cellules. (Français.)

Catalyse par l'hémine dans les films de surface entre les phases aqueuse et huileuse ; Haurowitz F. et Schwerin P. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 193-197). — L'hémine ne catalyse l'autooxydation de l'acide linoléique que dans les émulsions hétérogènes. Les solvants organiques suppriment cette catalyse, les alcalis et la bile agissent de même. L'eau et les acides rétablissent par contre la catalyse qui ne semble exister qu'à l'interface eau-huile. Un excès d'hémine diminue la vitesse de catalyse. L'orientation du substrat et de l'hémine au film interfacial règle la catalyse. (Allemand.)

BIOLOGIE GÉNÉRALE

I. Structure et fonctions du protoplasme ; Szent-Györgyi A. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 98-110). — Mise au point de la question et résumé général des travaux de son laboratoire, analysés ci-après. L'hypothèse de travail réside dans le fait que K joue un rôle prédominant dans la contraction musculaire. K serait libéré au cours de cette contraction et donnerait des ions dans l'eau interstitielle ; les ions K se lient à des molécules d'eau, d'où une diminution de volume qui caractérise la contraction de la fibre musculaire. — **II. Structure des protides ;** Banga I. et Szent-Györgyi A. (*Ibid.* p. 111-116). — En traitant le rein par une solution d'urée dans un mélange salin (ClK-CO_3Na_2-CO_3HNa) on extrait un protéide présentant une double réfraction lorsqu'il est entraîné par un courant. En utilisant l'appareil de Gerendâs les particules filamenteuses s'orientent dans l'axe du courant d'eau ; si elles se disposent toutes dans ce sens elles conduisent différemment la lumière selon leurs deux axes et deviennent biréfringentes ; il en est de même lorsqu'elles sont placées co-axialement et s'il y a une différence entre les indices de réfraction de la solution et du solvant. L'emploi de l'urée permet d'ouvrir les « liaisons hydrogène » unissant les molécules protéiques. Le protéide étudié ici et appelé « rénosine » se comporte comme la myosine : il est précipitable par dilution de la solution, son spectre de rayons X est analogue. Cependant, sa double réfringence est négative tandis que celle de la myosine est positive. C'est le premier exemple connu d'un protéide à double réfringence négative. La *rénosine* est phosphorée, à la différence de la myosine, et se comporte comme un nucléoprotide ; elle ne provient cependant pas des noyaux qui restent intacts après traitement par la solution d'urée. La rénosine ou des protides similaires ont pu être extraits dans les mêmes conditions du foie, du cerveau, des nerfs, des glandes mammaires, parotides, lymphatiques, de l'embryon total, du sarcome et carcinome d'Ehrlich. Par contre, le pancréas se comporte différemment. Le traitement à l'urée extrait environ le 1/3 des protides totaux du tissu qui ne paraît pas modifié à l'examen microscopique. Un traitement ultérieur par une solution à 30 0/0 d'urée contenant 2 0/0 de HONa permet de dissoudre à 60° le reste du tissu. Par refroidissement on a un liquide visqueux doublement réfringent. La substance douée de cette propriété est séparée par reprise à l'eau puis acidification : c'est le « protéide structural II » (les protéides du type *rénosine* sont du type I). Les chloroplastes de Laitue, d'Oseille et d'*Agaricus muscarius* chauffés à 60° dans l'urée sodique : donnent des préparations biréfringentes. Les virus-protéides se rapprochent, comme propriétés physiques et teneur en P, des *rénosines*. — **III. Remarques sur les filaments de myosine ;** Gerendas M. et Szent-Györgyi A. (*Ibid.*, p. 117-125). — Etude du gonflement de ces filaments dans diverses solutions. Certaines solutions salines les font contracter et ils reprennent dans l'eau leur taille initiale ; la contraction s'accompagne d'une diminution de volume. Ces actions contraires peuvent être répétées plusieurs fois de suite. — **IV. Un appareil simple pour rechercher la double réfraction dans un courant ;** Gerendas M. (*Ibid.*, p. 123-125). — Description de l'appareil mis en cause dans le deuxième mémoire — **V. Le potassium combiné dans le muscle ;** Ernst E. et Morocz E. (*Ibid.*, p. 127-132). — Dans des solutions contenant 10 à 20 mg K 0/0, le muscle

cède K ; dans des solutions plus concentrées il en fixe. K ainsi fixé est cédé à une solution de Ringer l'irriguant. Un court tétanos libère 0,2 à 0,7 mg K par g de muscle. K librement diffusible représente dans le muscle 10 à 20 mg 0/0, le reste se trouve combiné. — **Diminution de volume et ionisation du potassium au cours de l'activité musculaire ;** Ernst E. et Morocz E. (*Ibid.*, p. 133-134). — Lors d'une brève tétanisation le muscle libère 0,2 à 0,7 mg K et présente une diminution de volume de 0,02 à 0,1 cm^3 par g. Ces faits sont en accord avec l'observation bien connue que l'ionisation de 39,1 g de K dans H_2O provoque une contraction de 5 cm^3. La contraction résulterait donc de l'ionisation de K par suite de l'excitation. — **VII. Le potassium et la diminution de volume par contraction du muscle vératrinisé ;** Ernst E. et Morocz E. (*Ibid.*, 135-138). — Le muscle vératrinisé excité renferme plus de K libre que le muscle normal excité parallèlement. La diminution de volume du muscle vératrinisé dure plus longtemps (jusqu'à 100 fois plus) que celle du muscle normal.

Quelques problèmes biochimiques de la synthèse des protides : Rondoni P. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 380-386). — La respiration normale et la respiration en glycolyse aérobie et anaérobie de sarcomes du Rat provoqués par le benzopyrène sont du même ordre de grandeur que celle d'un tissu à forte respiration normale (foie). Elles évoluent cependant différemment en fonction du temps, celle du sarcome ne diminuant que faiblement tandis que pour le foie ou le rein on observe une baisse de 25 à 30 0/0. Exposé développé sur la synthèse des protides (26 références). (Allemand.)

Coagulation sanguine et autocatalyse ; Astrup T. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 337-355). — La transformation du fibrinogène en fibrine ne semble pas être un processus autocatalytique ; il en est de même pour la transformation de la prothrombine en thrombine. Dans le plasma frais, non manipulé il peut se manifester un processus d'activation autocatalytique dont la cause reste inconnue. L'addition d'une faible quantité d'acide suffit à inhiber ce processus. (Allemand.)

Particularités biochimiques de diverses régions du corps de l'axolotl, en relation avec la faculté morphogénétique, sous l'influence de tissus « organiseurs » ; Adova A. N. et Feldt A. M. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **25**, 43-45). — Après autolyse de parties de la peau prélevées soit sur le dos, soit aux extrémités, on constate que le processus protéolytique est beaucoup plus actif avec la peau des extrémités qu'avec celle du dos (dosage de l'azote aminé et des groupes carboxyles dans l'extrait aqueux avant et après autolyse). Cette différence se retrouve si l'autolyse est effectuée en présence de petites quantités de cartilage ou de foie. (Anglais.)

Action de la thrombine et fibrinolyse de systèmes coagulables purifiés ; Hudemann S. (*Koll. Z.*, 1940, **92**, 189-207). — On observe que la coagulation par la chaleur et la coagulation par la thrombine d'un plasma oxalaté purifié donnent pratiquement la même quantité de fibrine ; ceci est à l'appui de l'hypothèse selon laquelle la thrombine est une fibrinogène-dénaturase et confirme que la coagulation par ferment ne décompose pas plus profondément la molécule de fibrinogène que la chaleur. Plus le plasma est purifié et plus la fibrinolyse est rapide ; la purification a probablement pour effet d'éliminer des albumines retardatrices ; inversement l'addition au plasma de sérum albumine empêche la fibrinolyse. L'héparine et l'hirudine ont une très faible influence sur l'action coagulante de la thrombine. L'activité de coagulation est indépendante de la température entre 18 et 37° alors que l'activité protéolytique n'est constante qu'au-dessus de 56°. Le p_H optimum de fibrinolyse et de coagulation est compris entre 6,5 et 7,0. L'optimum de l'activité protéolytique est compris entre celui de la thrypsine et de la catepsine. Par dialyse de la thrombine contre eau distillée, on fait passer le ferment protéolytique actif avec le précipité d'euglobulines. La thrombine est stable à la température ordinaire vis-à-vis de ClH et HONa 0,01 *N*. Par précipitation fractionnée au moyen de $SO_4(NH_4)_2$, on peut séparer de la thrombine le ferment actif fibrinolytique.

Influence de l'oxyde de carbone sur la respiration et l'émission de lumière par les bactéries lumineuses ; van Schouwenburg K. L. et van der Burg A. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 34). — CO inhibe la respiration de *Ph. phosphoreum*. L'émission lumineuse stimulée par des mélanges gazeux où le rapport CO/O_2 a une faible valeur est inhibée lorsque ce rapport augmente. La lumière fait disparaître l'action inhibitrice de CO sur la respiration. L'inhibition de l'émission lumineuse par CO serait un phénomène dérivant de l'inhibition respiratoire. (Anglais.)

Respiration d'érythrocytes agglutinés et hémolysés ; Haurowitz F. et Schwerin P. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 95). — L'agglutination ou l'hémolyse par un immum-sérum ne modifie pas la respiration d'hématies nucléées de Pigeon. (Allemand.)

Métabolisme glucidique du cerveau ; Corcoran A. C. et Page I. H. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 10). — Revue. (Anglais.)

PRINCIPES IMMÉDIATS

PROTIDES ET DÉRIVÉS.

Préparation de la d.l-glutamine ; Lichtenstein N. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 185). — Action de NH_4OH à 37° sur l'acide pyrrolidonecarbonique. (Allemand.)

L'acide pyroglutamique. Observations au sujet de la note de N. Lichtenstein ; Menozzi A. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 94). — L'auteur propose de conserver à l'acide pyrollidonecarbonique sa première dénomination d'acide pyroglutamique. (Italien.)

CHIMIE VÉGÉTALE.

Sur les alcaloïdes de Lobelia inflata ; Wieland H., Koschara W., Dane E., Renz, Schwarze W. et Linde W. (*Ann.*, 1939, **540**, 103-156). — Les divers alcaloïdes extraits par les auteurs se classent en deux groupes : 1° groupe de la lelobine : la *d.l-lelobanidine* qui par oxydation donne la *d.l-lelobanine* (*chlorhydrate*, F. 142°), et par scission : la *d-lelobanidine* (*chlorhydrate* F. 86°) ; la *l-lelobanidine I* dont l'oxydation conduit à la *l-lelobanine* (*chlorhydrate* F. 186°) ; la *norlelobanidine* F. 90° ; et la *l-lelobanidine II* qui oxydée donne la *l-lelobanine* déja citée. 2° groupe de la lobinine : la *lobinine* (*chlorhydrate* F. 144°) qui : par réduction donne la β-*lobinanidine* (*chlorhydrate* F. 180°), par hydrogénation donne la β-*lelobanidine* (*iodhydrate* F. 181°) et par oxydation la *lobinanine* (*chlorhydrate* F. 94°) ; la *lobinanidine* F. 95°) ; donne par oxydation la *lobinanine* et par hydrogénation l'α-*lelobanidine* (*iodhydrate* F. 174°) ; l'*isolobinanine* F. 78° donne par oxydation l'*isolobinanine* (*chlorhydrate* F. 150°, par réduction la β-*isolobinanidine* (*chlorhydrate* F. 161°) et par hydrogénation le *l-lelobanidine I* ; enfin l'*isolobinanidine* (*chlorhydrate* F. 111°). Tous ces corps, sauf la

d.l-lelobanidine, sont optiquement actifs. Les tableaux indiquent les constantes.

Sur l'isolobine, un nouvel alcaloïde de Lobelia inflata; THOMAS O. (*Ann.*, 1939, **540**, 99-103). — L'*isolobine* $C_{18}H_{35}O_2N$, F. 78°, *chlorhydrate*, F. 154°, est optiquement active, elle forme une oxime et peut s'hydrogéner en absorbant $2H_2$. La base libre se décompose à 215° en donnant une huile formant une nitrophénylhydrazone.

Isolement de xanthophylle cristallisée à partir du germe de Blé; GISVOLD O. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 312-313). — L'insaponifiable de l'huile de germe de Blé a permis d'isoler la xanthophylle cristallisée au cours de traitements avec certains solvants industriels (Skelly-Solve B), en vue d'en isoler le tocophérol.

Etude chimique des graines du Glottidium Vesicarium (Jacq) Harper; FOOTE P. A. et GRAMLING L. G. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 311-312). — Ces graines toxiques ne semblent renfermer ni alcaloïdes, ni hétérosides; elles contiendraient des saponosides. Présence de 3,4 0/0 d'une huile fixe à indice d'iode élevé.

Vératramine, un nouvel alcaloïde de l'ellébore blanche (Veratrum grandiflorum Loes. fil.); SAITO K. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 22-27). — Des substances basiques obtenues à partir des matières dites résineuses provenant de l'ellebore blanche, on a isolé un nouvel alcaloïde, la *vératramine* $C_{26}H_{35}O_2N$ aiguilles renfermant 1 molécule H_2O. F. 209°,5 -210°,5, $[\alpha]_D^{20} = -70°$; *chlorhydrate* F. 310°, *picrate* F. 217°,5-218°,5. Traitée par H_2 en présence de noir de Pt, la vératramine donne la *dihydrovératramine* F. 197-198°. Avec CH_3I et CO_3Na_2, on obtient un *iodométhylate* F. 268° qui traité par ClAg donne un *chlorométhylate* F. 277°. L'acétylation de la vératramine par $(CH_3CO)_2O$ fournit un *dérivé diacétylé* F. 205-206°,5 qui hydrolysé donne une *base* F. 179-180°, $[\alpha]_D^{20} = +7°$. De ces résultats, on conclut que la vératramine a la formule $\begin{matrix} HO \\ O \\ \overline{|} \end{matrix}\!\!\rangle C_{26}H_{33}NH$.

(Anglais.)

Acides gras et glycérides de l'huile de graines de sapota (Achras sapota); VIDYARTHI N. L. et MALLYA M. V. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 443-448). — Les graines d'*Achras sapota* contiennent environ 10 0/0 de leur poids en graisse liquide. Cette huile a été extraite par CCl_4, saponifiée, et l'insaponifiable séparé des savons formés. Les acides gras, déterminés par la méthode au sel de Pb de Twitchell et par la méthode à l'alcool, sont: l'acide laurique (1,6 0/0), l'acide myristique (6,2 0/0), l'acide palmitique (12,6 0/0), l'acide stéarique (12 0/0), l'acide oléique (66,2 0/0) et l'acide linoléique (1,4 0/0). Les glycérides, séparés par l'acétone, ont été estimés par calcul: oléopalmitostéaride (5 0/0), dioléomyristide (23 0/0), dioléopalmitide (36 0/0), dioléostéaride (28 0/0), trioléide (5 0/0), et 3 0/0 de monooléide disaturé dans lequel les acides saturés sont probablement les acides laurique, myristique et un peu d'acide palmitique. Cette huile ne contient pas de glycérides totalement saturés.

Acides gras et glycérides de la graisse de graines de Garcinia indica (Kokum butter); VIDYARTHI N. L. et RAO C. J. D. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 437-442). — Le beurre de kokum, graisse tirée des graines de *Garcinia indica*, a été étudié au point de vue de sa composition en acides gras et en glycérides. La détermination des acides gras par la méthode usuelle de séparation des sels de Pb, a donné la composition suivante: acide myristicique: 1,2 0/0; acide palmitique: 5,3 0/0; acide stéarique: 52 0/0; et acide oléique: 41,5 0/0. Les glycérides ont été déterminés par cristallisation systématique de la graisse dans l'acétone, et la teneur en glycérides saturés par oxydation répétée avec MnO_4K. Les glycérides composants de cette graisse sont: le tristéaride (2 0/0), l'oléo-distéaride (59 0/0), le di oléostéaride (21 0/0), l'oléo-palmito-stéaride (14 0/0), l'oléo-dipalmitide (2 0/0) et le palmito-di-oléide (2 0/0).

Les constituants du Didymocarpus pedicellata. III. Isolement d'un sesquiterpène et de deux produits polyterpéniques et examen de la matière grasse; SIDDIQUI S. et WARSI S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 423-426). — Etude de l'extrait éthéré des feuilles de *Didymocarpus pedicellata*. On a isolé un sesquiterpène, le *didymocarpène*, $C_{15}H_{24}$ par distillation fractionnée de la fraction la plus légère de l'huile essentielle, et deux polyterpènes, le *didymocarpol*, $C_{50}H_{100}O_5$, F. 76° et le *didymocarpénol*, $C_{25}O_{42}O$, F. 137° à partir de la fraction la plus lourde de l'huile essentielle. Ces deux derniers produits ont été aussi isolés de la fraction insaponifiable du résidu gras non volatil. Par saponification du résidu gras on obtient les acides palmitique, stéarique, béhénique et lignocérique en proportions à peu près égales. L'acide stéarique a été isolé de la fraction acide de l'extrait éthéré. Les terpènes séparés ont été caractérisés et leurs propriétés étudiées.

Note sur les alcaloïdes de Rauwolfia serpentina, benth.; SIDDIQUI S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 421-422).

DIASTASES-FERMENTATIONS

La dégradation de l'acide citrique par les bactéries; DEFFNER M. et FRANCKE W. (*Ann.*, 1939, **541**, 85-117). — Etude de la destruction de l'acide citrique par diverses bactéries; schématiquement cette dégradation donne la réaction:

$$HOOC.CH_2.C(OH)(COOH).CH_2.COOH \rightarrow HOOC.CH_2.CO.COOH + CH_3COOH$$

L'acide oxalacétique formé est encore susceptible de se dégrader en donnant d'autres acides. Dans ce travail ont été étudiées les dégradations obtenues à partir d'acide citrique à l'aide de bactéries aérobies et anaérobies, particulièrement *B. pyocyaneum* et *B. lactis aerogenes*, en des milieux de natures différentes. Des courbes et tableaux résument ces essais.

Le métabolisme des glucides dans les développements des œufs de Saumon; HAYES F. R. et HOLETT A. (*Canad. J. Research*, 1940, **18**, 53-65). — La quantité de glycogène et de glucose dans les œufs de Saumons embryons, jaune, et foie a été estimée périodiquement depuis la fertilisation jusqu'à la fin de l'absorption du jaune. Le glycogène est absent au début. Il apparaît entre la fertilisation et l'éclosion et croît jusqu'à une concentration maximum de 0,53 mg pour 130 mg d'œuf. La mise en réserve dans le foie commence brusquement quelques jours après l'éclosion; auparavant les muscles servent de lieu de fixation. Il n'y a pas de glycogène dans le jaune. La quantité initiale de glucose est de 0,064 mg par œuf. La concentration croît avec le développement, subit une interruption à l'éclosion puis continue à croître atteignant un maximum de 0,29 mg par œuf. Le glucose est distribué dans tout l'ensemble de l'œuf et les fluctuations

varient avec celles de la quantité d'eau. Il semble que la concentration en glucose par unité de volume d'eau est constante pendant tout le développement.

Déphosphorylation de l'acide diphospho-2.3-glycérique dans les hémolysats de Cheval ; Lennerstrand A. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 248). — L'acide adénylique du muscle et Mg^{++} accélèrent la déphosphorylation de l'acide diphospho-2.3-glycérique par un hémolysat d'hématies de Cheval. Les tampons phosphatés ont une influence favorable car ils inhibent l'adényl-phosphatase. FNa est un inhibiteur énergique de la déphosphorylation de l'acide diphosphoglycérique. Le monoiodacétate est un inhibiteur moins actif. En présence de glucose et phosphate, le taux de l'acide phosphoglycérique augmente. (Allemand.)

Décomposition anaérobie de l'acide citrique par les bactéries coliformes; Brewer C. R. et Werkman C. H. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 236). — *Citrobacter* décompose l'acide citrique en CO_2, acides acétique et succinique et un peu de H_2. *Aerobacter* fournit les mêmes corps et en sus des acides formique et lactique, C_2H_5OH, de l'acétylméthylcarbinol et du 2.3-butylène-glycol. Les acides acétique et succinique se forment en quantités homologues au cours des diverses phases de la fermentation et semblent dériver d'un précurseur commun. (Anglais.)

Sur la dismutation du p-tolylglyoxal. II; Veibel S. et Hansen H. W. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 180). — La levure plasmolysée décompose le *p*-tolylglyoxal en alcool *p*-méthylphénacylique, $CH_3.C_6H_4.CH_2OH$, F. 87°, acide *p*-toluique $CH_3.C_6H_4.CO_2H$ et acide *p*-méthylmandélique. En présence d'acide monoiodacétique, il ne se forme pas d'alcool *p*-méthyl-phénacylique, probablement par inhibition d'une mutase. En présence de CNK, par contre, la glyoxalase est inhibée et il ne se forme que très peu d'acide *p*-méthylmandélique. (Allemand.)

L'assimilation oxydative des sucres et composés voisins par Pseudomonas Saccharophila. Contribution au problème de la respiration directe des di- et poly-saccharides; Doudoroff M. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 59). — *Pseudomonas Saccharophila* possède une remarquable faculté d'adaptation enzymatique pour secréter les enzymes agissant sur divers sucres. Les sucres possédant une fraction β-glucose sont consommés plus rapidement que les dérivés de l'α-glucose (tréhalose en particulier). Le glycogène et l'amidon sont hydrolysés par des diastases exocellulaires. Avec la plupart des sucres, les acides lactique et pyruvique, 1/3 de la molécule est oxydé totalement et 2/3 sont assimilés. (Anglais.)

L'aldéhydo-mutase des plantes; Michlin D. M. et Borodina O. J. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 28). — Par extraction à l'eau et précipitation acétonique on obtient une aldéhydo-mutase active à partir des graines de Pois. La purification est accrue par reprise à l'eau, dialyse, inactivation de protéides associés par chauffage à 55° et nouvelle précipitation acétonique. La cozymase active fortement l'aldéhydo-mutase purifiée. La diastase est inhibée par l'iodacétate. Elle dismute les aldéhydes aliphatiques de C_1 à C_5, l'aldéhyde salicylique, le *d.l*-glycérolaldéhyde. En lui ajoutant de la diaphorase il y a oxydation des aldéhydes avec réduction parallèle du bleu de méthylène. La décoloration est presque aussi rapide en l'absence de mutase et seule la diaphorase semble intervenir. (Allemand.)

Recherches sur la β-glucosidase; Veibel S. et et Lillelund H. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 161(. — Avec les *n*-butyl et *o*-crésol-β-glucosides l'affinité varie avec la nature du tampon; elle est plus grande avec un tampon citraté qu'avec un tampon phosphatique. Le p_H optimum varie également avec la nature de cette solution tampon. Pour l'*o*-cresol-glucoside l'optimum est vers p_H 5,0 dans un tampon acétique, vers p_H 4,4 avec les tampons citrique et phosphorique. Avec ces trois tampons et le *n*-butylglucoside l'optimum se situe dans tous les cas vers p_H 4,2-4,4. L'affinité K_M de l'émulsine pour l'*o*-crésol-glucoside en présence d'un tampon acétique diminue faiblement avec le p_H de p_H 3,6 à p_H 5,6; avec un tampon phosphatique elle passe par un minimum à p_H 4,4. Etude de l'action inhibitrice concurrente des produits d'hydrolyse à divers p_H en présence des trois tampons. L'activité du ferment ne paraît pas diminuer au cours de l'hydrolyse. (Allemand.)

Nouvelles recherches sur le dosage de l'amylase dans l'Orge; Myrbäck K. et Örtenblad B. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 43). — En présence du substrat, des traces de Cu^{++} ne diminuent pas l'activité amylasique. Par contre la diastase mise en contact avec Cu^{++} est partiellement inactivée et SH_2 ne permet pas de restaurer l'activité initiale. (Allemand.)

Séparation par chromatographie de quelques β-glucosidases; Zeichmeisrer L., Tóth G. et Fürth P. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 155-160). — Après passage sur $(OH)_3Al$ une solution d'émulsine d'Amande conserve 65 0/0 de l'activité de la cellobiase et 25 0/0 de celle de la salicinase. Une colonne de bauxite adsorbe considérablement à la fois la cellobiase et la salicinase qui peuvent en être éluées par une solution de NH_3 0,1 *N*. Avec un mélange des émulsines d'Amande et de *Merulius lacrimans* passant sur une colonne de $(OH)_3Al$, le liquide écoulé possède encore de 80 à 100 0/0 de l'activité sur le salicoside. L'émulsine de *Merulius* traversant une colonne d'$(OH)_3Al$ ou bauxite perd la presque totalité de son activité sur l'amygdaloside, 25 0/0 sur le gentiobiose et 50 0/0 sur le salicoside. Selon l'auteur ces trois substrats seraient dédoublés par des enzymes distincts mais cependant très proches. La différence porte probablement sur le phéron (complémentaire activante ou apo-enzyme) du symplexe. (Allemand.)

Inhibition de l'acétylcholinestérase par les colorants et par l'ésérine ; Massart L et Dufait R. P. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 364-368). — Les colorants acides: rouge Congo, bleu Chicago n'inhibent pas l'acétylcholinestérase. Les colorants alcalins l'inhibent ; l'action atteint son maximum lorsque le colorant contient un groupe ammonium quaternaire fortement dissocié. L'estérase hépatique n'est pas inhibée par les colorants acides ou alcalins. L'acétylcholinestérase est inhibée très rapidement par le bleu de méthylène. Cette inhibition n'augmente plus par la suite ; avec l'ésérine, elle croît avec la durée d'incubation.

Les phosphates d'aneurine et la phosphatase de levure ; Westenbrink H. G. K., van Dorp D. A., Gruber M. et Veldman H. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 73). — La levure renferme une phosphatase peu active sur les esters phosphoriques de l'aneurine. L'activation de la carboxylase par l'aneurine est en réalité l'inhibition de l'hydrolyse phosphatasique de la co-carboxylase. La co-carboxylase est hydrolysée par la phosphatase en aneurine orthophosphate puis aneurine. L'aneurine et les composés voisins comme la ClH de la méthyl-2-amino-4-pyrimidyl-méthyl-5-amine inhibent la phosphatase; le p_H optimum de cette diastase est vers 3,7. La phosphatase agissant sur l'aneurine serait la « phosphatase de levure haute » décrite par E. et H. Albers et Schäffner et Krumey. (Anglais.)

Action tributyrasique des hématies, du plasma

et du foie. Action du citrate de sodium et du chloral hydraté; Scoz G. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 1). — Le citrate de Na active les tributyrases du foie, du sang et des surrénales. L'hydrate de chloral inhibe les tributyrases du sang (plasma et hématies) chez l'Homme, le Lapin, le Cobaye. Celles des poumons et du pancréas sont également inhibées. (Italien.)

Sur la dégradation anaérobie de la cystéine par la désulfurase du foie; Fromageot C., Wookey E. et Chaix P. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 198). — Les foies de Chien et Rat contiennent un enzyme libérant SH_2 en anaérobiose à partir de la cystéine. Cet enzyme, la *désulfurase*, diffère de la cystéinase du *B. Coli* : c'est une lyodiastase, de p_H optimum 7,2, agissant spécifiquement sur la cystéine et sans action sur le glutathion. La *l*-cystéine est plus rapidement désulfurée que la *d*; la dégradation s'effectue vraisemblablement selon le schéma :

$$3HS.CH_2.CH(NH_2)COOH \rightleftarrows R.S.S.R + SH_2 + CH_3.CH(NH_2)COOH$$

La désulfurase est très nettement localisée dans le foie. (Français.)

Oxydation biologique du formiate de méthyle; Ciaranfi E. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 187). — Les préparations tissulaires oxydent totalement l'acide formique de HCO_2CH_3; le groupe CH_3 n'est pas transformé. (Italien.)

Décarboxylation enzymatique des aminoacides; Virtanen A. I., Laine T. et Rintala P. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 53). — La bactérie des nodules des racines de Pois décarboxyle les acides *l* (—) aspartique et *l* (+) glutamique; le p_H optimum est vers 7,0. Cette réaction est provoquée aussi bien par la bactérie vivante que par la bactérie tuée par le toluène. L'enzyme décarboxylant est très fragile. L'α-alanine, la lysine et la tyrosine ne sont pas décarboxylés ou désaminés. (Anglais.)

La dissociation de la carboxylase; Westenbrink H. G. K., Willebrands A. F. et Kamminga C. E. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 228). — La carboxylase, à l'état naturel dans la levure, diffère de celle qui est réactivée par addition de pyrophosphate d'aneurine à la levure lavée en milieu alcalin. Dans la carboxylase naturelle le pyrophosphate d'aneurine est solidement lié, il y aurait deux points d'attache, l'un entre le groupe pyrophosphorique et un NH_2 de l'apo-ferment protéique, l'autre de forme peptidique entre le NH_2 de la co-carboxylase et un COOH de l'apo-ferment. Cette liaison peptidique ne se rétablit pas *in vitro* et la co-carboxylase ajoutée à l'apo-ferment ne s'y unit que par son radical pyrophosphoryle. L'holo-ferment ainsi resynthétisé est beaucoup plus dissociable. La co-carboxylase unie à l'apo-ferment est décomposée bien plus difficilement par la phosphatase de levure que la co-carboxylase libre. (Anglais.)

Vitesse d'hydrolyse enzymatique des protéides; Smorodintzev I. A. et Zhigalov V. P. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 893-894). — L'hydrolyse peut être réalisée complètement par l'action successive, sur les protéides musculaires, de la pepsine (à 0,01 0/0), qui libère 10-15 0/0 de l'azote aminé en 30 minutes, de la pancréatine (à 23 0/0) qui en libère 66 0/0 en 30 minutes, et de l'érepsine (à 1 0/0) qui libère le reste en 30 minutes. Cette hydrolyse par les enzymes est trois fois plus intense que par l'ébullition avec ClH conc., et 6 fois plus rapide que par ébullition avec SO_4H_2 conc. (Anglais.)

Les ferments dans le cerveau de l'homme intellectuellement normal; Birkhaüser H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1071-1086). — On a dosé divers ferments régulateurs de l'excitation nerveuse dans le cerveau d'hommes considérés comme normaux au point de vue intellectuel. Les indices de choline-estérase et de monoamino-oxydase ont été précisés. Ces deux ferments sont stables vis-à-vis des modifications anatomopathologiques et des modifications des tissus avec le temps, après la mort. On a recherché l'ampleur de la variation physiologique de leurs concentrations, et la variation de ces concentrations avec l'âge des sujets. La diamino-oxydase n'est pas décelable d'une façon régulière. La choline-oxydase est absente du cerveau humain. (Allemand.)

Hydrolyse des peptides acylés; Nishihira M. (*Enzymologia*. 1940, **9**, 356-363). — Le rein de Porc renferme une dipeptidopeptidase : l'extrait glycérolé de rein est amené à p_H 5,0; l'enzyme adsorbé sur alumine est élué par NH_3 diluée. Après élimination de protides précipitant à p_H 4,6 la diastase est dialysée à p_H 7,0 et activée par barbotage d'un courant de SH_2. A p_H 7,0 elle hydrolyse la triglycine, la benzoyltriglycine, la benzoyldiglycyl-*l*-asparagine, la tétraglycine et la benzoyltétraglycine. La benzoyldiglycine, la benzoylglycine, la diglycine, la glycyl-*l*-asparagine, et le caséinogène ne sont pas attaqués. Les benzoylpeptides attaqués sont scindés en deux dipeptides, la tétraglycine en deux diglycine. (Allemand.)

Différenciation des graines de Pois d'après leur teneur en déhydrases; Dodonowa E. W. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 373-379). — La méthode au bleu de méthylène de Thunberg permet de différencier les diverses sortes de Pois qui renferment des déhydrases plus ou moins actives. Les graines mûres sont moins actives que celles arrivées à maturité. Les facteurs géographiques n'ont pas d'influence nette sur l'activité des déhydrases. L'acide malique est un excellent donateur de H_2 pour ces diastases. (Allemand.)

Spécificité de la diaphorase (facteur coenzymatique); Abraham E. P. et Adler E. (*Biochem. J.* 1940, **34**, 119-127). — La diaphorase du cœur, préparée par la technique d'Euler et Hellström agit seulement sur la co-déhydrase I (cozymase), en présence de bleu de méthylène. La diaphorase des surrénales n'agit que sur le système co-déhydrase II, apodéshydrogénase isocitrique, acide isocitrique, bleu de méthylène. La diaphorase de Straub obtenue par adsorption sur $(OH)_3Al$ et élution n'agit que très faiblement sur la co-déhydrase II. Il existe deux diaphorases dont la distribution n'est pas identique.

La fumarase cristallisée; Laki E. et Laki K. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 139-140). — Le cœur de Bœuf lavé à l'eau est extrait par une solution 0,01 *M* de phosphate, à p_H 6,7 et 45°. La solution est acidifiée à p_H 5,7 et la diastase adsorbée sur $(PO_4)_2Ca_3$, puis éluée par une solution 0,1 *M* de phosphate à p_H 7.3. $SO_4(NH_4)_2$ à 45 0/0 de saturation relargue des substances associées : la diastase est précipitée à 60 0,0 de saturation. D'autres protéides associés sont inactivés par chauffage à 45° et relargués dans les mêmes conditions. Un nouveau fractionnement par $SO_4(NH_4)_2$ permet de séparer une préparation très active. La diastase cristallise en ajoutant $SO_4(NH_4)_2$ solide à sa solution. La diastase cristallisée est stable en solution dans $SO_4(NH_4)_2$ dilué, par dialyse elle se précipite sous forme inactive. — **Inactivation et réactivation de la fumarase**; Laki K. (*Ibid.*, p. 141-142). — La fumarase purifiée est inhibée de 50 0/0 par $CH_2I.CO_2H$ 0,01 *M*, elle ne donne pas directement la réaction de SH au nitroprussiate mais la four-

nit après coagulation thermique. La cystéine et le glutathion n'activent pas l'enzyme intact mais réactivent l'enzyme précipité par $SO_4(NH_4)_2$ en milieu ClH. Cet enzyme réactivé perd cette activité par dialyse et est alors à nouveau réactivable par le glutathion qui semble se comporter comme une co-diastase.

Cinétique de la lactico-déshydrogénase ; Straub F. B. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 143-147). — Avec une quantité minime mais constante de co-zymase et une forte concentration en flavoprotide, la vitesse de réaction croît tout d'abord avec la concentration en déshydrogénase, puis elle passe par un maximum et diminue. Avec une très forte concentration en déshydrogénase, la vitesse de réaction est pratiquement nulle. Il se forme vraisemblablement des combinaisons dissociables déshydrogénase-cozymase oxydée ou réduite. La combinaison avec la dihydrocozymase serait la plus dissociée.

La réoxydation du diaphorase-flavoprotide ; Straub F. B. (*Enzymologia*, 1940. **9**, 148-149). — La pulpe musculaire traitée une heure à p_H 9.0 puis neutralisée à p_H 7.3, oxyde l'acide malique mais n'oxyde plus l'acide succinique. Cette préparation ne catalyse plus la réduction du cytochrome C par l'acide succinique, mais catalyse cette réduction par l'acide malique. La chaîne d'oxydation catalytique de l'acide malique par H_2 moléculaire peut être représentée par le schéma : déshydrogénase-cozymase-X-cytochrome C-cytochrome-oxydase.

Oxydation biologique des lécithides ; Annau E. (*Enzymologia*, 1940. **9**, 150-154). — Le foie de Lapin en survie oxyde les lécithides ; cette oxydation s'accompagne d'une désaturation car l'indice d'I_2 augmente. Le foie de Bœuf renferme un enzyme et son activateur qui, à l'aide de la technique de Thunberg, réduisent le bleu de méthylène en utilisant la lécithine comme accepteur d'oxydation.

Pour la connaissance de la glucose-oxydase (II) ; Francke W. et Deffner M. (*Ann.*, 1939, **541**, 117-150). — Ce ferment a été extrait principalement de *Penicillium glaucum* et d'*Aspergillus niger*, et plus particulièrement du second. Divers procédés ont été étudiés pour cette extraction, pour l'isolement et la purification du produit : extraction par pression, extraction en milieux de divers p_H, évaporation, adsorption et élution avec des terres adsorbantes, précipitation avec $SO_4(NH_4)_2$ ou les solvants organiques. Les auteurs ont étudié ensuite le comportement enzymatique du produit pur : la formation d'H_2O_2 par adsorption d'O_2, la décoloration de certains colorants et l'action sur l'absorption d'O_2 par les hexoses.

Influence du cyanure de potassium sur la diamino-oxydase ; Zeller A. E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1418-1440). — L'action propre de la diamine-oxydase, premier stade de la réaction d'oxydation n'est pas inhibée par SNa_2 et la thiourée. L'inhibition due à CNK est réversible ; elle est détruite par addition d'acide pyruvique. CNK se combine avec l'aldéhyde résultant de la réaction et l'effet inhibiteur se trouve atténué. A une concentration en substrat au-dessus de l'optimum, il renforce l'auto-inhibition. Le premier stade de la réaction est réversible et limité, la combinaison de CNK avec un des produits de la dégradation déplace l'équilibre. CNK n'agit pas comme inhibiteur des métaux lourds, mais comme réactif des groupements carbonyles. SNa_2 et la thiourée ont une influence sur la deuxième phase de la réaction. En s'appuyant sur ces résultats, l'auteur développe une théorie sur la liaison entre le substrat et le groupe prosthétique. (Allemand.)

Sur l'emploi de l'indigo-disulfonate dans l'étude des ferments ; Zeller A. E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1502-1508). — Dans la dégradation enzymatique des diamines, l'indigo disulfonate est décoloré. Cette réaction est liée à un processus d'oxydation Elle peut être utilisée pour apprécier l'activité de la diamine-oxydase, en mesurant le temps nécessaire à la décoloration totale, ou en appréciant la décoloration dans un temps déterminé. En utilisant cette méthode, l'auteur confirme le pouvoir inhibiteur sur la diamine oxydase de la méthylamine, de l'amylamine et de la choline, il démontre la « sommation des effets » avec la choline et la putrescine, ainsi que l'augmentation de la teneur en diastase dans le foie des Rates gravides. (Allemand.)

Sur la d-amino-acide déhydrase ; Karrer P. et Frank H. (*Helv. Chim. Acta*. 1940. **23**, 948-954). — Le ferment purifié préparé à partir du lactoflavine-adénine-nucléotide et de l'apoferment du rein de Mouton, ne désamine que certains des *d*-acides aminés naturels : *dl*-méthionine, *dl*-proline, *dl*-alanine, *dl*-leucine, etc. Il est sans action sur d'autres : histidine, arginine, sérine, *dl*-β alanine, etc. Les extraits bruts capables de produire une désamination totale possèdent sans doute différents ferments. (Allemand.)

L'action coenzymatique de l'acide inosique sur la dégradation du glucose et du glycogène dans l'extrait de rétine : Süllmann H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 606-615). — L'acide inosique agit comme coenzyme avec l'extrait de rétine, aussi bien pour la dégradation du glycogène que pour celle du glucose. L'activation observée pour différents extraits est notablement plus variable qu'avec l'acide adénylique. L'acide inosique est plus actif dans la phosphorylation du glycogène que dans celle du glucose. (Allemand.)

Micro-détermination de l'ammoniac, II. Sur le diagnostic chimique de la grossesse ; Zeller E. A. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1509-1510). — Description d'un appareil permettant la mesure des volumes d'O_2 utilisé, et de la quantité de NH_3 dégagé au cours de la dégradation enzymatique des diamines. Application à la détermination de l'activité diastasique du sérum de femme enceinte, plus élevée que celle du sérum normal. (Allemand.)

RÉSULTATS ANALYTIQUES

GLUCIDES-LIPIDES.

Relations entre le métabolisme des glucides et celui du potassium dans la levure de bière ; Pulver R. et Verzar F. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1087-1100) — En ce qui concerne l'assimilation et la désassimilation des glucides, en relation avec celles de K, la cellule de levure se comporte d'une manière analogue à celle du muscle strié des vertébrés. Au début du processus de fermentation, l'assimilation par 1 g de levure de 10 mg de glucose, avec synthèse de polyholosides est liée à l'absorption de 0,5 mg de K. Quand, après environ 10 minutes, commence le dégagement de CO_2 aux dépens des glucides, la levure perd en même temps du K. Le phlorhizoside, CNNa ou FNa n'ont qu'une influence faible ou nulle sur le phénomène. L'acide iodacétique ralentit considérablement ou empêche l'assimilation des sucres et simultanément du K. (Allemand.)

Interrelations entre les lipides du plasma de sang de jeunes coqs de Leghorn blancs ; Boyd E. M. et Clarke E. L. (*Canad. J. Research.*, 1940, **18**, 49-52). — Le plasma du sang de 22 jeunes coqs de

Leghorn blancs, a été analysé par la microméthode d'oxydation, on a trouvé les quantités suivantes de lipides en mg 0/0 cm³ de plasma : Lipides totaux : 520 ; graisse neutre : 225 ; acides gras ; 361 ; cholestérol total : 100 ; cholestérol à l'état d'ester : 66 ; cholestérol libre : 31 ; phospholipides 155. D'une façon générale, les quantités des divers lipides ont été proportionnelles à la quantité totale des lipides.

RATIONS-VITAMINES.

Le rôle des vitamines et du calcium dans les régimes dans l'utilisation des protides ; Basu K. P. et Gupta K. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 449-459). — Détermination de l'effet de l'absence des vitamines A, D, B_1, B_2 et complexes B et de Ca sur la valeur biologique de la caséine. L'absence de toutes ces vitamines a peu d'influence sur la digestibilité de la caséine mais accroît sa valeur biologique. Le chauffage à l'autoclave diminue sa valeur biologique, mais l'absence de Ca n'a aucun effet appréciable. Tous les facteurs stables à la chaleur sont contenus dans le terme B_2 de la vitamine complexe B.

Le comportement des glucides et du glycérol dans le rétablissement de l'équilibre alimentaire ; Lecoq R. (*C. R.*, 1941, **212**, 130-133) — Le saccharose est capable d'atténuer largement le déséquilibre alimentaire produit chez le Pigeon par l'introduction dans la ration d'acides gras libérés de leur combinaison avec le glycérol. L'auteur a étudié cette action de rééquilibre en présence du mélange d'acides gras de point de fusion élevé constitué approximativement par 50 0/0 d'acide stéarique, 40 0/0 d'acide palmitique et 10 0/0 d'acide oléique, avec ou sans addition de glycérol. Les résultats montrent que le glycérol en petite quantité a une action de rééquilibre s'il y a carence glucidique ; l'introduction de glucide dans le régime assure un meilleur rééquilibre ; mais l'addition simultanée de glycérol et de glucides est beaucoup moins favorable, le glycérol devenant au contraire en présence d'une forte proportion de glucides un facteur de déséquilibre.

Essai d'analyse des symptômes de polynévrite dans l'avitaminose B_1, à la lumière de la théorie chimique du processus nerveux ; Koshtoyanz Ch. S. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 357 359). — Le trouble des processus nerveux dans l'avitaminose B_1 est attribué à l'insuffisance de la décomposition des glucides, qui s'arrête au stade acide pyruvique, lequel à son tour trouble la synthèse des facteurs chimiques du fonctionnement nerveux, en particulier de l'acétylcholine. La quantité d'acétylcholine dans les muscles de pigeons en état de déficience de vitamine B_1 est considérablement plus grande que dans les muscles de pigeons normaux. Une différence analogue n'a été constatée ni dans le cerveau ni dans l'intestin. (Anglais.)

L'acide pantothénique ; Williams R. J. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 387-394). — Revue (68 références). (Anglais.)

Recherches sur le complexe vitaminique B_2. V. Nouvelles expériences relatives à l'action des glucides sur le manque de vitamines B_2. Synthèse de la flavine chez les rats ; Tange U. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 471-481). — Les résultats obtenus montrent que dans la carence en vitamine B_2, les groupes de rats recevant des fèces provenant d'animaux nourris avec du lactose et de l'amidon de blé dextrinisé présentent une courbe de croissance plus rapide que des groupes comparables d'animaux recevant du saccharose, du glucose et de l'amidon de blé. Les propriétés particulières du lactose et de l'amidon dextrinisé sont attribuées à la formation de facteurs vitaminiques B_2 par des micro-organismes dans l'intestin des rats. La flavine a été isolée des fèces de ces rats. **VI. Acrodynie du rat et acides gras ;** Id. (*Ibid.*, p. 482-490). — Les résultats obtenus montrent que deux facteurs entrent en jeu dans la production et la guérison de la dermatose du type de l'acrodynie. L'un est un facteur hydro-soluble, la vitamine B_6, et l'autre est un facteur acide gras semblable à l'acide linoléique. Il semble donc qu'il y ait des relations étroites entre la vitamine B_6 et le métabolisme des acides gras. (Anglais.)

Recherches sur les besoins alimentaires pour la lactation. VIII. Effet de la suppression de la vitamine L_1 pendant la lactation ; Nakahara W., Inukai F. et Ugami S. (*Scient. Papers Tokyo*, 1939, **36**, 312-317). — Si à des rates allaitant leurs petits et recevant un régime pauvre en vitamine L_1, on supprime à la fin de la 2e semaine qui suit la parturition l'apport en vitamine L_1, on observe des troubles dans la lactation avec mort des jeunes au cours de la 3e semaine. On n'observe pas d'accidents de ce genre si, avant la suppression de toute vitamine L_1, le régime renfermait une dose de vitamine L_1 convenable. — **IX. Carence en vitamine L chez la Souris ;** Nakahara W., Inukai F., Ugami S. et Takahashi K. (*Ibid.*, 318-326). — Pour produire un arrêt net de la lactation chez la Souris, il faut que les animaux aient reçu pendant au moins 90 jours avant la parturition un régime dépourvu du complexe-vitaminique L. Chez les rats, le temps nécessaire pour que se produise l'arrêt de la lactation est de moins de 30 jours. Le besoin en vitamine L de la Souris est donc beaucoup plus faible que celui du rat. — **X. Notes sur les méthodes pour les recherches sur la vitamine L ;** Nakahara W., Inukai F. et Ugami S. (*Ibid.*, p. 327-334). — Dans les expériences avec la vitamine L, il est indispensable d'employer des rats femelles vierges. La source de vitamine B doit être soigneusement choisie car la vitamine L se trouve souvent associée avec le complexe B. Pour produire la carence en vitamine L, il faut employer l'adsorbat sur la terre acide de l'extrait de levure de boulangerie qui ne contient ni vitamine L_1 ni vitamine L_2. La levure de boulangerie ne contient que la vitamine L_2 et peut être employée pour produire une carence en vitamine L_1. La levure de brasserie contient les vitamines L_1 et L_2 et ne peut pas être employée dans ces expériences. (Anglais.)

Choline-estérase et avitaminose B_1 ; Zeller A. E. et Birkhäuser H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1457-1460). — La teneur en choline-estérase du foie de Rates nourries avec un régime avitaminosé B_1 est très fortement abaissée : tandis que celle du cerveau n'est pas modifiée. Le jeûne diminue très peu les teneurs en diastases des deux organes. (Allemand.)

Teneur en aneurine-pyrophosphate de divers muscles du Rat et du Pigeon ; Westenbrink H. G. K., Veldman H., van Dorp D. A. et Gruber M. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 90). — La teneur des différents muscles en aneurine-pyrophosphate varie notablement. (Anglais.)

Recherches sur la vitamine K. Etat actuel de la question et position du problème ; Dam H. et Glavind J. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 215). — Revue. 87 références.

CHIMIE VÉGÉTALE.

Différences variétales de l'Orge et du Malt ; Sallans H. R et Anderson A. J. (*Canad. J. Research*, 1940, **18**, 35-41). — Les auteurs étudient les relations entre les divers coefficients caractéristiques de l'orge et du malt, caractérisant les activités diastasiques, protéolytiques et glycolytiques. Les activités protéolytique et glucolytique de l'orge et du malt dépendent

à la fois du temps d'immersion et de la quantité d'azote soluble; mais l'activité diastasique dépend plus du premier facteur que du second. D'autre part, les relations entre l'activité enzymatique et les temps d'immersion dépendent des propriétés physiques et chimiques de l'orge qui influent sur la vitesse de diffusion de l'eau dans les grains.

Effet combiné de la colchicine et de l'hétéroauxine sur les jeunes plants venus de graines de basilic producteur de camphre; Glorov V. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **24**, 400-402). — On observe une mortalité presque totale, au stade de cotylédons, des plants dont la graine a été traitée à la colchicine, en vue d'accroître le nombre des formes tétraploïdes. Cette mortalité est due à l'arrêt de développement des racines. Pour y remédier, on a placé les plants germés dans un milieu contenant une hormone de croissance, l'hétéroauxine (acide-β-indolyl-acétique). Les meilleurs résultats (85,6 0/0 de plants survivants) ont été obtenus avec une solution à 1 : 4000 d'hétéroauxine imprégnant du sable, ce traitement durant 3 jours ou 5 jours suivant la concentration de la colchicine du traitement des graines (0,0015 0/0 ou 0,0063 0/0). Témoins sans traitement à l'hétéroauxine, mortalité 100 0/0. (Anglais.)

CHIMIE ALIMENTAIRE — CHIMIE AGRONOMIQUE — CHIMIE PHARMACEUTIQUE

Valeur calorifique des matières alimentaires indiennes; Basu K. P. et Malakar M. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 427-432). — Détermination de la valeur calorifique d'une centaine de produits alimentaires naturels de l'Inde à l'aide de l'oxycalorimètre de Benedict et Fox. On a aussi déterminé l'humidité et la teneur en N des différents végétaux et fruits étudiés.

Nouveaux aspects de la fixation et de la conservation de l'azote dans le sol. III. Influence de la lumière sur le nombre de bactéries et sur la fixation de l'azote; Dhar N. R. et Seshacharyulu E. V. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 463-476). — La fixation de N_2 est toujours plus grande dans les sols exposés à la lumière solaire que dans ceux gardés à l'obscurité ou couverts, tandis que les nombres de bactéries nitriques, de bactéries totales et de champignons sont plus faibles dans les premiers que dans les derniers. La température optimum pour la fermentation nitrique est de 35° dans les sols tropicaux contre 25° dans les régions tempérées. La fixation plus forte de N_2 observée dans les sols exposés à la lumière solaire n'est pas due à l'accroissement de température, mais est causée par la lumière du soleil. Par addition de substances cellulosiques, on diminue la proportion de N utilisable. Les engrais organiques, tels que le fumier de vaches, le foin, les mélasses, sont avantageux parce qu'ils fixent N de l'air dans le sol.

La teneur en sélénium du blé du Saskatchevan; Thorvaldson T. et Johnson L. R. (*Canadian J. Research.*, 1940, **18 B**, 138-150). — Résultats des déterminations de la teneur en Se de 230 prises d'essais faites à partir de 2230 échantillons de blé provenant de variétés pures poussant sur des sols de type connu sur toute la surface productrice de blé de la province de Saskatchevan, au Canada. La quantité maximum de Se trouvée est 1,5 p. 1000. La moyenne de tous les échantillons est de 0,44 p. 1000; elle représente moins du dixième de la concentration minima ayant une action nuisible sur la croissance des jeunes animaux et aucun des échantillons individuels n'atteint cette teneur minima. Le blé produit sur les sols d'origine lacustre glaciaire prédomine parmi les échantillons contenant le plus de Se.

Effets comparés d'un apport d'ammonium ou de nitrates sur les processus biochimiques dans les feuilles de Nicotina rustica: Vladimirov A. V. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 699-702). — Suivant que l'apport d'azote se fait sous forme ammoniacale ou sous forme nitrique, le métabolisme de la feuille varie. Avec N ammoniacal, la teneur en sucre est plus faible et diminue si l'apport azoté augmente, alors qu'elle augmente en même temps que l'apport en azote si celui-ci est nitrique. Les mêmes relations existent en ce qui concerne les acides organiques, et surtout l'acide citrique. La teneur en nicotine est beaucoup plus forte dans le cas de l'alimentation ammoniacale. La plus grande partie de ces faits sont explicables par l'influence oxydante des nitrates, comparée à l'action réductrice des sels ammoniacaux. (Anglais.)

Quelques dérivés iodés. — Etude pharmacodynamique: Nicola O. F. F. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata.* 1939, **14**, 91-101). — Etude de la fixation et de l'élimination de la diiodotriéthylamine-1 3-propanol-2, de l'iodométhylamine et des combinaisons iodées des acides gras. Les deux premiers composés organiques se transforment dans le corps en d'autres composés organiques en partie iodés, en libérant I naissant qui agit avec une grande efficacité due à son état atomique. Les combinaisons iodées des acides gras circulent dans le sang et dans les organes et leur élimination est plus rapide que celle des iodures alcalins.

L'elkonite, argile colloïdale. Propriétés, action et emplois médicinaux possibles; Tainter M. L., Kulchar G. et Stockton A. B. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 306-310). — L'elkonite est une argile colloïdale composée essentiellement de silicates de Mg et Al; elle est fortement hydrophile et dans une proportion de 15 0/0 forme un gel. Les acides et les alcalis augmentent son hydrophilie. Elle est fortement adsorbante et peut être utilisée dans les affections gastro-intestinales.

CHIMIE ANALYTIQUE

CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

Microdéterminations quantitatives avec utilisation de balances d'analyse ordinaires ; Benedetti-Pichler A. A. et Paulson R. A. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1939, **27**, 339-347). — Un travail antérieur a traité d'un point de vue théorique le rapport existant entre la quantité minima d'une prise d'essai et la précision de la balance utilisée. Les formules établies ont été soumises à un examen pratique en utilisant des balances analytiques de construction américaine employées depuis de nombreuses années par des étudiants. Le plus grand écart observé a été de 10 0/00 du résultat obtenu alors que la théorie prévoit une faute maxima de 20 0/00.

Sur la détermination exacte du « titre iode » des solutions d'hyposulfite de sodium ; Meurice R. (*Am. Chim. Anal.*, 1941 (3), **23**, 33-36.) — 1° Le meilleur procédé est I_2 bisublimé ; 2° on peut utiliser MnO_4K en solution sulfurique ; 3° $Cr_2O_7K_2$ donne toujours des résultats trop faibles ; 4° le procédé par oxydation et pesée de SO_4Ba n'est pas à conseiller.

L'iodure de potassium comme substance étalon pour la détermination du titre des solutions d'hyposulfite de sodium ; Hurka W. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1940, **28**, 294-298). — *Principe* : A un volume connu d'une solution titrée de IK on ajoute successivement une solution acétique de CH_3COONa, puis quelques gouttes de Br_2 : IK est oxydé à l'état de IO_3K. On détruit l'excès de Br_2 par addition d'un peu d'HCOOH, on vérifie la disparition de l'excès de Br_2 par addition de rouge de méthyle, la teinte rouge ne devant pas disparaître, et on libère I_2 de IO_3K par addition d'une solution de $IK + SO_4H_2$ dilué. On titre I_2 libéré avec une solution de $S_2O_3Na_2$ environ 1/50 *n* en présence d'empois d'amidon.

Contribution à la question de l'importance pratique du mode opératoire de Winckler ; (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 257-262). — Winckler et ses élèves conseillent, pour diminuer la durée d'une analyse, non de calciner le précipité, mais de le dessécher dans des conditions exactement déterminées. La méthode de Winckler donne des résultats satisfaisants à condition d'être utilisée par un analyste déjà entraîné à ce mode opératoire.

Sur l'utilisation de la limite de perceptibilité d'une réaction qualitative pour le dosage approximatif d'un élément ; Gutzeit G. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 17-24). — Application à 3 exemples pratiques de la recherche d'un élément présent en très petites quantités dans un mélange ou une combinaison. L'auteur a recherché S dans des baguettes utilisées pour la soudure électrique ; le réactif le plus approprié est Cl_3Sb dans ClH concentré et contenant HCHO comme réducteur ; on opère par une méthode à la touche modifiée et on observe la formation de sulfure, antimonieux orange lorsque la teneur en S est $> 0{,}05$ 0/0. Recherche de traces de Au dans des minerais par analyse à la touche au moyen de benzidine en solution acétique, après mise en solution du minerai finement broyé. Détermination de l'ordre de grandeur des teneurs dans les minerais d'or par utilisation d'une série de réactifs ($S(NH_4)_2$, acide hypophosphoreux, SH_2, $HCHO$, NO_3Hg, SO_4Fe, O_2H_2, *p*-diméthylamino-benzylidène-rhodanine, acétate de benzidine) ; cette étude montre qu'il est possible d'utiliser le seuil de sensibilité des réactifs pour obtenir une première appréciation grossière, mais très rapide, de la teneur d'un échantillon en un ion déterminé. (Français.)

Burette à gaz avec réduction mécanique du volume gazeux aux conditions normales ; Thilenius R. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 385-395). — Possibilité de connaître le volume gazeux à 0° et 760 m/m.

Spectrographie quantitative d'arc de solutions ; Treadwell W. D. et Walti R. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1446-1456). — Dispositif permettant d'humecter le cratère positif d'électrodes en carbone pur par la solution à étudier dont la concentration est connue. On considère la variation de *kb* dans la relation :

$$\log \frac{I_0}{I_3} = kb \log C_1 + K$$

qui donne une mesure du noircissement de la raie considérée et on étudie l'influence des éléments ajoutés en trace à la solution (tels que Si, Mg, Mn, Cu, Ni, Fe) sur la valeur de *kb*. (Allemand.)

L'analyse au moyen des spectres d'émission ; méthode quantitative pour l'analyse en série. Application à l'analyse de l'aluminium pur ; Zeerleder A. von et Rohner F. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1287-1297). — Recherche au moyen des spectres d'émission de traces de Si, Fe, Cu dans Al pur. Dispositif particulier de l'arc permettant de faire facilement des séries d'essai. On détermine quantitativement la concentration des corps précédents respectivement d'après les raies suivantes : 2881,6, 2755,7 et 3247 Å dont on mesure le noircissement plus ou moins grand. (Allemand.)

Sur l'absorption du fer phénanthroline et du fer dipyridyle par les filtres ; Asmus E. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 81-87). — Les solutions aqueuses renfermant les complexes $[Fe(C_{10}H_8N_2)_3]''$ ou $[Fe(C_{12}H_8N_2)_3]''$ pour le dosage colorimétrique de Fe perdent en partie leur coloration par filtration à travers du papier filtre. Cette décoloration varie avec la nature du papier, la concentration de la solution, le p_H, la durée de filtration, la température.

L'acide N-méthyldiphénylamine-p-sulfonique comme indicateur rédox ; Knop J. et Kubelkova-Knopova O. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 183-201). — 1° *Virage* : de l'incolore au rouge pourpre en solution faiblement acide sous l'action des oxydants ; 2° *emploi de l'indicateur* : *a*) titrage de Fe^{II} avec une solution de $Cr_2O_7K_2$ 0,05 *n* ou 0,1 *n* ; *b*) titrage de $Cr_2O_7K_2$ avec une solution de Cl_2Fe ; 3° *Sensibilité* : plus grande que celle de l'acide diphénylamine-*p*-sulfonique.

Contribution à la connaissance de l'adsorption interne par les sels ; Balarew D. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **118**, 411-415). — Un précipité de SO_4Ba peut retenir par adsorption interne jusqu'à 37 mol 0/0 d'impuretés SO_4K_2, $SO_4(NH_4)_2$, Cl_3Fe, $(SO_4)_3Fe_2$, ClK, $ClNH_4$).

Méthode de dosage de petites quantités de mé-

taux dans les vernis ; VITTE G. et MESNARD P. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1941, **79**, 13-20).

Contribution à l'étude de l'analyse potentiométrique des métaux du groupe sulfure d'ammonium ; STENER H. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **118**, 385-398). — L'auteur étudie successivement les dosages potentiométriques suivants : 1° Cr^{VI} : réduction à l'état de Cr^{III} avec une solution titrée de SO_4Fe,Cl_2Sn et Cl_3Ti Cr^{III} : oxydation avec une solution titrée de $Fe(CN)_6K_3$; 2° *Al* : complexe avec FNa ; 3° Ti^{IV} : réduction à l'état de Ti^{III} et titrage avec une solution de $Cr_2O_7K_2$ 0,10 *n* ; 4° U^{VI} : réduction à l'état de U^{IV} et titrage avec une solution de Cl_3Ti ou de $Cr_2O_7K_2$ 0,10 *n* ; 5° Fe^{III} : réduction à l'état de Fe^{II} et titrage avec une solution de $Cr_2O_7K_2$ 0,10 *n* ou titrage direct avec une solution de Cl_2Sn ou de Cl_3Ti 0,10 *n* ; 6° Mn^{II} : oxydation à l'état de Mn^{VII} et titrage avec une solution de $C_2O_4H_2$ 0,10 *n* ou oxydation à l'état de Mn^{III} avec une solution de $Fe(CN)_6K_3$ après addition d'acide citrique + NH_3 ou avec une solution de MnO_4K 0,10 *n* en présence d'ions F^- ; 7° Co^{II} : avec une solution titrée de CNK (1 Co = 5 CN^-) ou de $Fe(CN)_6K_3$ en liqueur alcaline, par transformation en Co^{III} ; 8° Ni^{II} ; mêmes méthodes que celles utilisées pour Co^{II} ; 9° *Zn* : avec une solution de SNa_2 0,10 *n* en liqueur neutre.

L'acide amino-5 salicylique comme indicateur de fluorescence ; KOCSIS E. A. et BIRO K. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 94-96). — Utilisation d'une solution alcoolique fraîchement préparée à 0,20 0/0 ; virage : p_H 3,1 à 4,4.

Sur l'absorption ultraviolette et la fluorescence du luminol aux différents p_H ; BRINER E. et PERROTTET E (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1253-1257). — Sur la possibilité d'utiliser le luminol comme indicateur fluorescent de p_H. (Cf. CP., p. 26).

Sur une cause capitale d'erreur possible dans la recherche des azotites en hydrologie ; DENIGÈS G. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1941, **79**, 7-12). — 1° Les diverses sources de combustions vives produisent des quantités importantes d'ions azoteux, dont une proportion très appréciable est absorbée par les eaux qu'on évapore en capsule ouverte ; 2° Il est indispensable, si l'on veut concentrer des eaux naturelles en vue d'y rechercher des traces très faibles d'ion azoteux, d'opérer par distillation et de préférence sous pression réduite.

Sur la sensibilité de la solution de Nessler ; SUZUKI K. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 375 B). — La coloration que donne le réactif de Nessler avec NH_3 est généralement proportionnelle à sa teneur en iodure mercurique. En prenant une quantité de IK moindre que celle employée habituellement, on obtient une solution de Nessler qui donne de meilleurs résultats. Cette solution peut être employée même en présence d'une petite quantité de ClK, mais avec une concentration élevée de ClK le réactif devient si peu sensible qu'il ne peut plus servir même qualitativement. (Anglais.)

Nouvelle vérification de la méthode de P. Lederle pour le dosage de l'acide phosphorique par pesée du phosphate ammoniaco-magnésien ; UHL F. A. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 398-399). — Méthode de Lederle (*Ibid.*, 1940, **121**, 214) et méthode officielle, autrement dit méthode à l'acétone et méthode par calcination fournissent des résultats concordants.

A propos des courbes de solubilité de l'acide phosphorique dans l'acide citrique ; MEURICE R. (*Ann. Chim. anal.*, 1939 (3), **21**, 61-63). — De l'influence de CO_3Ca sur l'allure des courbes de solubilité en fonction de la concentration de l'acide employé.

Séparation du tantale et du niobium ; WIRTZ H. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 88-94). — Recherches effectuées en vue de déterminer le p_H rendant possible une séparation quantitative des deux éléments par précipitation avec une solution de tannin.

Exaltation de l'acidité de l'acide borique par addition de sels neutres ; SCHÄFER H. et SIEVERTS A. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 149-157). — La méthode de titrage potentiométrique a été utilisée pour étudier l'influence d'additions de cathions à fort potentiel ionique (alcalins et alcalino-terreux) sur l'acidité de l'acide borique. L'emploi du chlorure de calcium a permis d'établir un procédé de dosage de cet acide avec la soude titrée en présence d'un indicateur convenable et dans des conditions de concentration déterminées.

Détermination du reste dans le procédé au chlorure de cuivre ammoniacal. I. Détermination de la partie non métallique dans les poudres de fer ; WILLEMS F. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **246**, 46-50). — La solubilisation du fer dans une solution de chlorure de cuivre ammoniacal en atmosphère d'azote constitue un procédé rapide et sûr de détermination de la partie non métallique renfermée dans l'échantillon. En particulier le dosage de la silice peut être effectué de cette façon.

Sur la volatilité du sulfate de potassium ou du sulfate de sodium dans le dosage gravimétrique du potassium ou du sodium ; KOLAROW N. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 399-404). — On peut sans inconvénient chauffer au rouge pendant 5 à 7 minutes à l'aide d'un brûleur Méker ou d'un four électrique SO_4K_2 ou SO_4Na_2.

Le comportement particulier des acétates triples de sodium et d'uranyle ; SCHOORL N. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 305-313). — Par la détermination de l'eau de cristallisation dans les acétates triples de Na, Mg et UO_2 (Blanchetière) ou de Na, Zn et UO_2 (Barber et Kolthoff), l'auteur a trouvé que 6 molécules d'eau sont absorbées avec une tension de vapeur extrêmement faible et que ces $6OH_2$ sont présentes comme « eau facultative de cristallisation ». En outre une 7e molécule d'eau est absorbée comme « accroissement zéolithique ». Par conséquent le poids des acétates triples séchés à l'air peut varier d'environ 0,25 0/0. L'acétate triple de Kahane ne contient pas $8OH_2$ mais environ $5OH_2$ et en outre à peu près 1 molécule 5 de C_2H_5OH. Il est stable à l'air jusqu'à 110° et ne présente qu'un très faible accroissement zéolithique. Lors de la précipitation de l'acétate triple, la teneur en alcool du liquide peut varier de 30 à 60 0/0 sans que la teneur en « matières volatiles » (somme de OH_2 et de l'alcool) dans les cristaux varient de plus de 0,2 0/0. On peut introduire artificiellement 4 molécules de C_2H_5OH dans l'acétate triple anhydre de Na.Mg et UO_2 ; elles sont absorbées sans changement notable de tension de vapeur mais elles sont facilement remplacées par OH_2. (Anglais).

Le dosage gravimétrique du sodium sous forme d'acétate triple ; SCHOORL N. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 729-737). — Revue de différentes méthodes proposées pour le dosage de Na sous forme d'acétate triple de Mg ou de Zn et d'uranyle. Par suite du comportement particulier de l'eau de cristallisation dans les acétates triples, l'auteur signale une erreur analytique possible de 0,25 0/0 qui par l'em-

plei de la méthode de Kahane (réactif renfermant 45 0/0 d'alcool en volume) est réduite à 0,1 0/0. L'auteur a introduit quelques modifications à la méthode de Kahane et indique deux procédés l'un en présence de petites quantités de K et l'autre en présence de quantités importantes de K. Pour chaque procédé, l'auteur donne une courbe des erreurs analytiques qui permettent de corriger les résultats obtenus. (Anglais).

Amélioration du dosage du lithium dans les eaux minérales et nouvelle voie pour le dosage du lithium dans les roches silicatées; Hackl O. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **118**, 1-9). — Application de la réaction de Procke et Uzel (*Mikrochim. Acta*, 1938, **3**, 105) : de tous les sels alcalins, seuls ceux de Li précipitent par addition d'un réactif à base de : $IO_4K + HOK + Cl_3Fe$. Le filtrat alcoolique de $PtCl_6K_2$ renfermant Na + Li + Mg et Pt est dilué, concentré au B.-M. pour chasser l'alcool et une partie de Pt, dilué à nouveau, puis traité par un courant de H_2, suivant la méthode de Bunsen-Jannasch, pour précipiter Pt. Le deuxième filtrat est concentré, et Mg précipité en milieu ammoniacal par l'*o*-oxyquinoléine. Le troisième filtrat est évaporé en présence de ClH ; le résidu renfermant ClLi + ClNa est repris par un peu d'eau ; Li est précipité à l'aide du réactif précédent ; le précipité renferme 1 Li : 2 Fe : $2IO_4H$.

Le titrage potentiométrique du calcium. II; Tendeloo H. J. C. et Heeres H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 681-686). — L'électrode réversible du 3e ordre, amalgame de Pb-oxalate de Pb-oxalate de Ca, peut servir pour le titrage potentiométrique des ions Ca avec l'oxalate d'ammonium. La présence des ions Mg et Cl à une trop forte concentration gêne le titrage. (Anglais.)

La 8-hydroxyquinoléine en tant que réactif du magnésium, spécialement dans l'analyse des roches carbonatées et siliceuses; Miller C. C. et Mc Lennan I. C. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 656-658). — On a obtenu la précipitation du magnésium par deux moyens 1° en ajoutant l'oxine à une solution ammoniacale contenant du chlorure d'ammonium ; 2° en ajoutant de l'ammoniaque à une solution acide contenant l'oxine. Le premier fournit un précipité plus pur, convenant pour une détermination gravimétrique ou volumétrique. On a examiné l'influence de la chaleur sur le précipité à 105°, 140° et 160° et on a trouvé qu'il ne se produit pas seulement une déshydratation du complexe. Une méthode standard de précipitation qui donne d'excellents résultats gravimétriques dans la détermination de 10-50 mmg de OMg dans 100 mol d'une solution exempte de sels étrangers (sauf $ClNH_4$) est appliquée avec modification à des solutions contenant de l'oxalate d'NH_4 et d'autres sels, en quantités comparables à celles obtenues dans l'analyse des roches carbonatées et siliceuses. Les résultats correspondant à des teneurs en OMg de 25 à 1 0/0 présentent des erreurs négligeables pour des analyses industrielles mais non dans un travail de précision.

Sur le microdosage de cadmium aumoyen de l'acide anthranilique ; Wenger P. et Masset E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 34-38). — Etude critique du dosage de Cd^{++} au moyen de l'acide anthranilique (formation d'un sel cristallin) par les méthodes gravimétriques de Schwarz-Bergkampf, de Emich et de Pregl. La méthode de Schwarz-Bergkampf (avec le filtre becher) s'applique dans le cas où le dosage porte sur 1 à 3 mg de Cd^{++} dans une solution contenant environ 2 mg de cathion par cm³ ; celle d'Emich convient pour le dosage de 1 à 3 mg de Cd^{++} quand la solution contient environ 1 mg de cathion par cm³ ; le mode opératoire de Pregl est préférable quand la quantité de Cd^{++} est de l'ordre de 4 à 7 mg et que le volume de la solution est plus grand. Il faut noter que Zn^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Cu^{++}, Pb^{++}, Hg^{++} donnent également des sels insolubles et bien cristallisés avec l'acide anthranilique ; il faut donc d'abord séparer ces cathions avant d'effectuer le dosage Cd^{++}. (Français.)

Détermination de l'oxyde d'aluminium dans l'aluminium métallique à l'aide du chlorure cuivrique ammoniacal; Nakamura T. et Yamazaki S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 296 B-297 B). — 10 g de l'échantillon sont placés dans un bécher de 100 cm³ et traités par une solution renfermant 240 g de $Cl_2Cu.2ClNH_4.2OH_2$. Lorsque la réaction violente est terminée, on chauffe au bain de sable et on filtre la solution chaude. Le précipité est lavé avec une solution de ClH à 1 0/0. Après séchage du précipité, ce dernier est fondu avec du bisulfate de K et la masse fondue est reprise par OH_2. La solution est additionnée de 10 cm³ de SO_4H_2 (1 : 1) et évaporée au bain de sable. On reprend par OH_2 et on sépare SiO_2 par filtration. Cu est séparé par SH_2 et on ajoute au filtrat de l'eau de Br pour oxyder S. On sépare Fe par HONa et dans la solution résiduelle, on dose Al par l'hydroxy-8-quinoléine. Par cette méthode, on trouve dans les lingots d'aluminium, des quantités de O_3Al_2 comprises entre 0,01-0.06 0/0. (Anglais.)

Une méthode simple pour le dosage de l'aluminium dans les aciers au ferro-tungstène et au tungstène; Shinkai S. et Nagata T. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 397 B). — 2 grammes de l'échantillon sont dissous dans NO_3H + FH et traités par SO_4H_2. Après évaporation, le résidu est repris par OH_2 et la solution est ajustée à 500 cm³. On en prend 250 cm³ qui sont neutralisés par HONa, puis additionnés de HONa *n*/2 et chauffés au bain-marie sous pression. Après refroidissement la solution est ajustée à 500 cm³. On en prélève 250 cm³ qui sont amenés à 100 cm³ par évaporation $(HO)_3Al$ est précipité à l'ébullition par NH_3 en présence de $ClNH_4$, filtré et pesé à l'état de O_3Al_2. (Anglais.)

Dosage de l'aluminium par l'o-oxyquinoléine en présence de fer et d'acide phosphorique; Balanescu G. et Motzoc M. D. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **118**, 18-25). — 1° La séparation d'Al d'avec Fe par traitement avec un alcali n'est pas complète, $(HO)_3Al$ étant partiellement retenu par $(HO)_3Fe$; 2° Cette séparation devient quantitative si la solution contenant Fe et Al renferme, en même temps, une quantité déterminée de P_2O_5 ; 3° La méthode proposée par les auteurs donne des résultats satisfaisants dans l'analyse des terres.

Dosage du cobalt à l'état de Co_3O_4 ; Brintzinger H. et Hesse B. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 241-243). — Calcination de l'hydroxyde ou du complexe Co-α-nitroso-β-naphtol à une température de 800°, pendant une heure, au four électrique.

Dosage réfractométrique des sels de cobalt II; Csokan P. et Toth K. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 279-289). — Sels utilisés : $Cl_2Co.6OH_2$ et $(NO_3)_2Co.6OH_2$. Nombreuses déterminations effectuées à des températures comprises entre 0 et 60° suivant la méthode de Wagner, avec un réfractomètre de Zeiss.

Recherches sur l'application des sels de cathions complexes pour la caractérisation microscopique des anions. XI. Chlorure dichloro-1,6-tétrapyridinocobaltique; Hynes W. A. et Yanowski L. K. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1940, **28**, 280-284). — Le chlorure dichloro-1,6-tétrapyridinocobaltique $[Co\ py_4C_2]Cl.6OH_2$ fournit des précipités microcristallins caractéristiques avec les anions suivants : azide,

bitartrate, chromate, métavanadate, orthovanadate, permanganate, salicylate, sulfosalicylate. Les produits de réaction des chromate, orthovanadate, permanganate, salicylate et sulfosalicylate se prêtent à l'identification de ces anions.

Recherche et dosage de petites quantités de nickel dans l'argent; Fischer J. et Cayard M. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 254-256). — *Recherche* : Dissolution d'Ag dans NO_3H, chauffage pour chasser NO_2, dilution, addition de $S_2O_8(NH_4)_2$ pour transformer Ni^{II} en Ni^{IV}, addition d'un léger excès d'NH_3, puis caractérisation de Ni avec le diméthylglyoxime ; 2° *Dosage* : Dissolution d'Ag dans NO_3H, chauffage pour chasser NO_2, dilution, addition d'un excès d'NH_3 puis de $S_2O_3Na_2$ et enfin d'un réactif à base de formaldoxime (préparé en chauffant un mélange de 3 g de trioxyméthylène, de 7 g de chlorhydrate d'hydroxylamine et de 15 g d'eau) ; formation d'une coloration vert brun permettant un dosage colorimétrique. Le but de $S_2O_3Na_2$ est de permettre la formation d'un complexe avec Ag en milieu ammoniacal, pour diminuer le pouvoir réducteur de la formaldoxime.

Dosage gravimétrique du plomb dans les huiles de moteurs d'avions ou d'automobiles à régénérer et éventuellement utilisables; Enning W. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 334-335). — *Principe* : Pb, ajouté sous forme de $Pb(C_2H_5)_4$, existe dans les huiles à régénérer à l'état de Cl_2Pb et Br_2Pb, car $Pb(C_2H_5)_4$ technique renferme du dichlorure et du dibromure d'éthylène. On détruit la matière organique au moyen de NO_3H fumant + SO_4H_2 et l'on isole finalement SO_4Pb que l'on pèse après lavage et calcination.

Recherche critique sur le dosage du plomb par la méthode au chromate; Grote F. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 395-398). — La méthode au chromate donne des résultats qui concordent avec ceux obtenus par la méthode au sulfate à condition d'utiliser le facteur empirique 0,6378.

Dosage du plomb, du thorium et de l'uranium dans les zircones en vue de la mesure du temps géologique; Hecht F. et Korkisch F. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1939, **28**, 30-63). — Méthode longue et complexe nécessitant une connaissance approfondie de la microanalyse : 1° *U* : séparation à l'état de nitrate d'uranyle soluble dans l'éther anhydre, précipitation sous forme d'*o*-oxyquinoléinate impur (= U + Pb + Vd + Ni + Zn), calcination, séparation des différents métaux, puis finalement précipitation de U à l'état d'*o*-oxyquinoléinate en solution acétique, calcination du complexe et pesée de O_8U_3 ; 2° *Pb* : séparation et pesée à l'état de SO_4Pb ; 3° *Th* : séparation à l'état de fluorure et pesée sous forme d'oxyde. Application au dosage de la zircone, minerai radioactif et de sa variété, la cyrtolite.

Nouvelle recherche microchimique du plomb (à l'état de I_3CoPb); Jurany H. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1939, **28**, 14-22). — Action successive de IK et de Cl_2Co ; les cristaux de I_3CoPb se présentent en amas d'aiguilles jaune-vert, appartenant au système orthorhombique. Sb, Bi, Cu, Zn troublent la réaction. *Limite de perceptibilité* : 0,01 γPb. *Limite de dilution* : 0,01 γPb/0,001 cm^3 = 1 : 100.000. La réaction peut servir inversement à caractériser Co à coté de K, Rb et Na.

Note sur la recherche du plomb dans les liquides de destruction sulfonitrique dans les cas d'empoisonnement; Capus L. J. (*Ann. Chim. anal.*, 1941 (3), **23**, 39-40). — Pour séparer facilement et complètement Pb des métaux de la famille de Fe et de ceux de la série magnésienne au cours des analyses toxicologiques, l'auteur précipite Pb à l'état de SPb au moyen d'un cristal de SNa_2 ajouté à la solution rendue acide par H-COOH, au lieu d'effectuer la précipitation par SH_2 à partir d'une solution rendue acide par CH_3COOH (le précipité de SPb contenant toujours des quantités variables de SFe et de S_2).

Dosage de l'étain par titrage avec le bleu de méthylène ; Wohlmann E. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **122**, 161-173). — 1° Les tungstates, vanadates et molybdates, après réduction, troublent le titrage et, par suite, ne doivent pas être présents ; 2° la méthode ne peut être utilisée que pour le titrage de Sn dans les minerais exempts de tungstates ; 3° si Pb et Sb existent à côté de Sn, il faut séparer les métaux après la réduction avec Al, puis procéder à une nouvelle réduction ; 4° les ions Mn ne gènent pas le titrage ; 5° dans l'attaque alcaline avec O_2Na_2, les combinaisons de Bi et Cu restent dans le résidu ; 6° Fe, Ni et les métaux alcalins ne troublent pas le dosage, dans la mesure où la fusion les fait passer en solution.

Etude comparative des microméthodes de détermination du cuivre avec un colorimètre photoélectrique; Müller R. H. et Burtsell A. T. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1940, **28**, 209-227). — Parmi les nombreux réactifs organiques qui ont été proposés pour la détermination colorimétrique de Cu, deux seulement fournissent des colorations dont les intensités suivent la loi de Beer : les méthodes au salicylate et au dithiocarbamate : la première présente le moins de précision et la seconde le moins de constance de toutes les méthodes analogues. Par contre, les procédés fondés sur l'emploi des réactifs inorganiques (NH_3, chlorure, bromure, sulfure et ferrocyanure) sont complètement satisfaisants.

CHIMIE ANALYTIQUE BIOLOGIQUE

Le dosage des chlorures par microsédimentation. Application du lait; Vladesco R. (*Ann. Chim. anal.*, 1941 [3], **23**, 92-93). — Possibilité de doser les chlorures du lait à l'état de ClAg, à partir d'une prise d'essai de 0,1 cm^3, par centrifugation dans des microtubes étalonnés. Erreurs : 8 0/0 environ, chiffre que l'auteur considère comme acceptable.

Microdosage du potassium et du sodium dans le sérum sanguin; Hegedüss M. et Juyanez I. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1940, **28**, 113-124). — *Principe* : Séparation de K et Na sous forme d'iodures au moyen du mélange : alcool isobutylique-éther diéthylique : les iodures sont ensuite dosés par la méthode de Winkler (*Pharmaz. Zentralhalle*, 1921, **63**, 306) : oxydation à l'état d'iodates au moyen de l'eau de chlore, addition de IK + PO_4H_3 dilué et titrage de I_2 libéré au moyen d'une solution de $S_2O_3Na_2$ 0,01 *N*. Ecarts : ±3 0/0 en K et ±1 0/0 en Na.

Analyse quantitative à la goutte. XI. Dosage du calcium ultrafiltrable du sang; Johnson H. C. et Kirk P. L. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1940, **28**, 254). — Dosage sur une prise d'essai de 0,1 cm^3 ; filtration à travers un ultrafiltre à membrane de collodion.

Sur la recherche microchimique et la répartition du fer dans les plantes; Morello M. M. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1940, **28**, 245-253). —

Recherche microchimique de Fe^{III} dans 42 plantes différentes à l'aide du réactif de Martini (*Mikrochimica Acta*, 1937, **1**, 164), constitué par une solution aqueuse de sulfocyanate de spartéine.

Dosage du glucose en présence de fructose et saccharose ; Yoshida T. et Yamafuji K. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 295). — Oxydation par I_2 en présence d'un tampon $CO_3Na_2 + CO_3NaH$, titrage de I_2 en excès après acidification. Le saccharose réduit toujours une quantité minime de l'hypoiodite. (Allemand.)

Contribution à l'étude du sucre sanguin. IV. L'action du mercure sur le pouvoir réducteur des solutions diluées de glucose ; Lora Tamayo M. et Pinar Miura J. M. (*Anales Fisicay Quimica*, 1940, **36**, 132-140). — Etude critique de l'influence de Hg sur les variations de la valeur réductrice du glucose. On a examiné l'action d'un réactif mercuriel sur des solutions de glucose à différents p_H. En milieu alcalin, Hg oxyde le glucose en donnant naissance à des sels mercureux et la proportion d'aldoses descend en peu de temps à 18 0/0 pour un p_H de 9,6 En milieu acide, au contraire, Hg n'exerce aucune action sur le glucose.

Microdosage photométrique de l'allantoïne, en solutions pures et dans l'urine ; Florkin M. et Duchateau-Bosson G. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 5). — L'allantoïne est hydrolysée en urée et acide glyoxylique dosé par la réaction de Fosse-Schryver. On utilise pour cette hydrolyse l'allantoïnase du Soja. En solutions pures on peut aussi transformer l'allantoïne en acide allantoïque. (Français.)

Caractérisation et dosage de l'histidine dans l'urine ; Backer E. (*Biochem. J.* 1940, **34**, 89-95) — La plupart des techniques colorimétriques ne sont pas applicables à l'urine. La réaction avec Br_2 (Knoop) est cependant utilisable.

Dosage de la valine et de la leucine dans les matières protéiques ; Fromageot C et Mourgue M. (*Enzymologia*, 1940, **9**, 329-336). — Le protéide est hydrolysé par SO_4H_2 6*N* à l'ébullition, les amino-acides sont transformés en hydroxyacides par NO_2H. Ces derniers sont oxydés par addition de CrO_4H_2, l'acétone qui passe par distillation directe est dosée. Il en est de même pour l'acétone obtenue à partir d'une autre fraction oxydée sous pression. Des résultats de ces deux dosages, on calcule à l'aide de coefficients les teneurs en leucine et valine. Applications à l'édestine, la caséine et une globine. (Français.)

Dosage colorimétrique du chlorhydrate de thiamine dans certaines préparations pharmaceutiques ; Auerbach M. E. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, **29**, 313-316). — La thiamine copulée avec la paraaminoacétophénone diazotée donne un composé rouge pourpre soluble dans l'isopropanol et se prêtant à un dosage colorimétrique.

Dosage de la vitamine A avec le colorimètre photoélectrique ; French R. B. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 351-352). — Etude de la détermination de la vitamine A par la réaction colorée avec Cl_3Sb en utilisant le photélomètre Cenco. Des déterminations comparatives ont été faites sur une huile de foie de morue connue contenant 3000 unités, une huile de foie de requin de 20.000 unités et un concentré d'huile de foie de 55.000 unités internationales au gramme. Le photélomètre donne des résultats constants et reproductibles de la réaction colorée bleue, mais cette teinte bleue décline rapidement. Cependant, en opérant après un intervalle de temps identique, il est possible de faire des déterminations comparables.

Sur quelques réactions de différenciation des alcaloïdes les plus importants du quinquina ; Martini A. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1940, **28**, 235-244). — 1° Les réactifs les plus sûrs pour identifier et différencier la quinine, la quinidine, la cinchonine et la cinchonidine sont $IK, Cl_3Au, Cl_4Pt, SCNNH_4$ et Cl_2Hg ; 2° L'auteur signale 5 nouveaux réactifs pour différencier la cinchonine et la cinchonidine : acide silicotungstique, $B_4O_7Na_2, CNK, SeO_3Na_2$ et TeO_3Na_2. L'acide silicotungstique est un réactif spécifique de la quinidine. La limite de sensibilité est indiquée pour chacune de ces réactions.

L'iodure mercurique, test toxicologique d'après la réaction de Denigès ; Cambar R. (*Bull. Soc. Pharm. Bordeaux*, 1941, **79**, 36-42). — Le réactif de Denigès (solution saturée d'iodomercurate alcalin) permet d'obtenir un test toxicologique (précipité de I_2Hg par addition d'une solution mercurielle à ce réactif) intéressant pour des doses très faibles de Hg. Possibilité d'utiliser ce réactif par la méthode des touches sur papier filtre.

Dosage microchimique de l'argent dans les analyses toxicologiques ; Weihrli S. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1197-1200). — Après destruction de la matière organique par SO_4H_2 et NO_3H fumant, on ajoute un peu de sulfate de Cu et on précipite par SH_2. SAg_2 est ainsi plus complètement précipité qu'en l'absence de Cu. On redissout dans NO_3H fumant et précipite de nouveau par SH_2 pour compléter l'élimination de tout résidu organique. On dissout dans SO_4H_2 concentré et électrolyse après dilution, sous 1,2 v. avec un fil d'or comme cathode. Le dépôt d'Ag est dissous dans 2 gouttes de NO_3H 1 : 1. On précipite par 1/2 goutte de ClH dilué et on observe le précipité. Si on se propose un dosage gravimétrique, on ajoute 2 gouttes NH_4OH conc. et électrolyse de nouveau sous courant de quelques milliampères. On pèse l'électrode d'or. (Allemand.)

Détermination du bore dans les matières végétales. — Une méthode de titrage électrométrique après calcination ; Wilcox L. V. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 341-343). — La méthode de titrage électrométrique est appliquée à la détermination de B dans les matières végétales, en particulier dans le cas des faibles concentrations trouvées dans les études de déficiences de B (moins de 50 mg par kg de matière sèche). L'appareil utilisé se compose d'un simple potentiomètre servant à équilibrer la f. é. m. des deux demi-éléments au calomel et à la quinhydrone, ou au calomel et au verre.

Détermination du fer dans les produits alimentaires liquides ; Roberts H. L., Beardsley C. L. et Taylor L. V. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940. **12**, 365-367). — Modification de la méthode de Stugart R. (*Ibid.*, 1931, **3**, 390) permettant d'opérer sur 10 g de matière. Les cendres ne sont pas obtenues par voie sèche, mais dans un micro-kjeldahl, ce qui est plus rapide. D'autre part, on a éliminé le procédé d'hydrolyse des pyrophosphates. Cette méthode, quoique nécessitant un appareillage spécial pour la microdigestion est à la fois précise et rapide ; elle évite toute interférence avec d'autres métaux ou composés se trouvant normalement dans les aliments liquides. On a étudié à l'aide de ce procédé les jus de citrons, de raisins, de tomates, le café et la bière. Après de légères modifications, on a pu l'appliquer aux produits liquides à teneur élevée en glucides et protéides, tels que le lait.

APPAREILS

Appareil pour microanalyse des gaz; Prescott C. H. et Morrisson James, (*Ind. End. Chem. Anal. Ed.* 1939, **11**, 230-233. Description d'un appareil adopté pour l'analyse des gaz sur des échantillons de 5-25 mm, avec une précision de 2 0/0. La plus petite quantité mesurable est 0,025 mm.

Appareil perfectionné pour l'analyse des gaz; Blair C. M. Purse J. H. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1939, **11**, 168-168. — Description d'une pipette d'absorption automatique.

Petit « pénétromètre » pour la détermination de la consistance des graisses lubrifiantes; Gils Kaufman, Finn et Harrington (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1939, **11**, 108-110). — Description de cet appareil ne nécessitant l'emploi que d'un petit échantillon de graisse de 4 g. environ.

Filtres en verre fritté et barbotteurs en Pyrex, Hosmer W. Stone et Louis C. Weiss (*Ind. Eng. Chem. Ed.*, 1939, **11**, 220. — Les auteurs décrivent un moyen rapide de préparer des tubes filtrants destinés à remplacer les filtres en verre fritté. Des tubes de verre de diamètre convenable sont obturés à un bout avec un disque de carton d'amiante surmontant une couche d'amiante en fibre; au-dessus, on verse du verre pulvérisé à une grosseur déterminée. Au moyen d'un mince dard de chalumeau, on agglomère légèrement le verre pulvérisé et on le soude au tube. On continue de chauffer jusqu'à obtention d'un recuit convenable: tour de main qui s'acquiert facilement avec l'habitude. Au lieu de tubes droits, on peut prendre des tubes recourbés qu'on peut utiliser pour faire barbotter un gaz dans un liquide.

Sublimation accélérée; Bailey A. J. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 194-195). — Appareillage simple permettant de conduire une sublimation presque aussi vite qu'une distillation. On chauffe la partie de l'appareil contenant le corps à sublimer légèrement au-dessus du P. F. tout en envoyant un courant d'air froid qui entraîne le solide; application au β-naphtol qu'on sublime à la vitesse de 1 g par minute.

Spectrophotomètre réduit avec un coin neutre; Clifford P. A. et Brice B. A. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 218-222). — Photomètre avec un coin permanent en verre d'iéna neutre, une source à filament de tungstène et 12 filtres de verre monochromatiques. On donne toutes les caractéristiques spectrales de ces verres. Avec un filtre bien choisi et une cuve de dimensions adéquates, on a la concentration de solutions colorées par simple lecture des courbes étalons pour la substance étudiée. Les lectures du coin sont proportionnelles à la densité pour tous les filtres et par suite proportionnelles à la concentration du corps dissous lorsqu'il obéit à la loi de Beer.

Contrôle des éléments chauffants; Riddick J. A. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 222-224). — Schémas de montages permettant de vérifier la température d'éléments chauffants et utilisant un autotransformateur variable. Dispositifs de contrôle transportables.

Nouveaux développements des relais thermioniques; Waddle H. M. et Saeman W. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 225). — Schéma d'un nouveau relai bon marché et pouvant servir dans un grand nombre de cas.

Nouvelle machine à agiter; Bitskei J. (*Z. anal. Chem.*, 1940, **118**, 170-171). — Appareil à mouvement horizontal permettant d'agiter des liquides continus en récipients ouverts ou fermés.

Microcuvette pour appareil à microdétermination de points de fusion; Fischer E. (*Mikrochemie-Mikrochemica Acta*, 1940, **28**, 173-182). — Cette cuvette permet le chauffage de substances volatiles en même temps que leur observation microscopique ainsi que la détermination de l indice de réfraction à une température donnée sur des quantités de l'ordre de 2 à 3 mm³.

Stabilité des thermocouples métalliques ordinaires dans l'air entre 426° et 1204°C; Dahl A. I. (*Bur. Stand. J. Research.*, 1940, **24**, 205-224). — Etude des variations de la f.é.m. des thermocouples Chromel-Alumel et fer-constantan, chauffés dans une atmosphère oxydante, à diverses températures et pendant des périodes de temps différentes. Les thermocouples ont été maintenus à des températures définies, allant de 420° à 1204°C, par bonds de 111°C. On a étalonné les couples avant utilisation, puis après chauffage à chacune des températures indiquées pendant des temps de 19, 50, 100, 200, 400, 600, 800 et 1000 heures, ou jusqu'à leur mise hors de service. On a comparé la f.é.m. thermique de chaque élément avec Pt de façon à déterminer la stabilité relative des éléments individuels. L'action de la taille du fil sur la stabilité est étudié, ainsi que les effets de la variation de la profondeur d'immersion des couples après mise en service dans des conditions connues.

De la normalisation des grilles à analyses organiques; Cattelain E. et Gros R. (*Ann. Chim. Anal.*, (3), 1940, **22**, 68-69). — Principales conditions que doivent remplir les grilles à analyses, modèle français, pour le macrodosage de C. H, N et des halogènes.

Technique microchimique. III. Semi-micro-préparation et purification de substances organiques; Wright G. F. (*Canad. J. Research*, 1939, **17 B**, 302-307). — L'auteur décrit certains procédés très utiles dans la manipulation des substances organiques en quantités allant de 1 à 100 mg: il décrit en particulier un tube à essai à tubulure latérale dont l'emploi s'est révélé extrêmement pratique. (Anglais).

Appareil pour la mesure continue automatique des gaz dégagés; Crossley M. L., Kienle R. H. et Benbrook C. H. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 216-217). — Passage du gaz dans un tube de forme spéciale rempli d'eau saturée à l'avance du gaz à étudier; on

mesure le volume de l'eau déplacée. L'appareil peut également servir à déterminer les vitesses de distillation et de sédimentation.

Nouveau densimètre ; Ciochina J. (*Z. anal. Chem.*, 1941, **121**, 350-352). — Dessin de l'appareil p. 350 du mémoire ; principe de la méthode et mode opératoire détaillé.

Macro-respiromètre pour l'étude du métabolisme aérobie des microorganismes ; Wood H. G., Brewer C. R., Mickelson M. N. et Werkman C. H, *Enzymologia*, 1940, **8**, 314-317).

Récepteur à double enveloppe pour distillation sous vide ; Cloke J. B, (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 329).

Récipients à joints de mercure pour la conservation des solutions ; Holmes F. E. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 425-427).

Platine chauffante de microscope pour la détermination de points de fusion. — Application aux pigments caroténoïdes ; Zscheile F. P. et White J. W. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 436-438). — Description d'une platine chauffante de microscope, avec laquelle il est possible de déterminer le point de fusion d'un cristal unique comme une constante physique de haute précision. Le cristal est entouré d'une atmosphère inerte et la vitesse de chauffage soigneusement contrôlée. On peut observer le point de fusion par un changement brusque dans la transmission de la lumière polarisée. Le domaine de température utilisable va de la température ordinaire jusqu'à 250° C., et la précision de la mesure est de $\pm$ 0,02° C. Les points de fusion de corps connus ont été déterminés à $\pm$ 0,04° C près, précision qui est atteinte facilement pour les α- et β-carotènes.

Régulateur de pression pour les distillations sous vide ; Newman M. S. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 274). — Appareil de laboratoire basé sur un principe très simple. Le gaz dans le système dont la pression doit être réglé doit vaincre la pression d'une colonne de liquide avant de pouvoir être pompé. Cet appareil se compose essentiellement d'un flacon laveur de Durand contenant une quantité de liquide donnant la pression demandée. Les deux tubulures sont réunies à la partie supérieure par un robinet servant à la mise en route de la distillation.

Tube à extraction de Rohrig modifié ; Sullens C. W. et Ronkin W. (*Ind. Eng. Chem. Anal. En.*, 1940, **12**, 291). — Modification permettant d'éviter les pertes d'échantillons. Un tube à essai est soudé à un robinet de verre, lui-même soudé à la partie supérieure du tube de Rohring. Ce tube modifié permet de mieux mélanger et de mieux agiter, et de contrôler la pression développée à l'intérieur de l'appareil.

Un régulateur automatique à débit constant pour les faibles débits gazeux ; Silverman L. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 292-293). — Le courant gazeux passe dans un débitomètre à Hg muni d'un contact de Pt à sa partie inférieure et de 2 contacts de nichrome près des niveaux du Hg pour le débit désiré. Lorsque le débit augmente on diminue les contacts établissent des courants qui, par l'intermédiaire de relais, mettent en route un moteur universel agissant sur la valve de by-pass placée dans le circuit gazeux.

Moteur électrique pour agitateur de laboratoire ; Hershberg E. B. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 293-296). — Description d'un moteur à démultiplication par poulies et courroie.

Thermomètre pour basses températures ; Farkas A. et Farkas L. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 296). — Thermomètre à gaz dont la pression agit sur une colonne de Hg située à la partie supérieure de l'appareil. Ce thermomètre couvre une échelle de 15 à 25°, suivant le gaz utilisé. La série de substances dont la liste est donnée permet de couvrir le domaine de + 5 à — 215° C, cette dernière température étant atteinte avec N_2.

Un dispositif perfectionné pour les déterminations tensiométriques comportant l'emploi d'un manomètre intermédiaire ; Müller F. et Freude F. (*Z. anorg. Chem.*, 1940, **244**, 410-416). — Description d'un appareil utilisable pour la mesure des faibles tensions de vapeur des solutions salines ou divers autres usages. Il comporte un thermostat, un dispositif de rentrée d'air automatique servant à maintenir au zéro le manomètre différentiel intermédiaire et enfin un dispositif de mesure et de pompage pour faire ou maintenir le vide.

Recherches sur la filtration. I. ; Brieghel-Müller A. (*Kolloïd. Z.*, 1940, **93**, 297-318). — Le but du travail est de déterminer la surface filtrante et le temps de filtration d'un volume déterminé sous pression connue au moyen d'un appareil donné. Description d'appareils de laboratoire dont certains permettent l'enregistrement d'une courbe de filtration (vitesse de filtration en fonction du volume). Les auteurs donnent également la description de microappareils comprenant des dispositifs variés pour la détermination du volume filtré et de la vitesse de filtration (méthodes photographique, photoélectrique, pesées).

Le vibrateur-porte objet, nouvel accessoire de la microscopie électronique et de la microscopie ; v. Ardenne M. (*Kolloïd. Z.*, 1940, **93**, 158-163). — Description d'un nouvel accessoire permettant d'éviter la formation de conglomérats dans des préparations destinées à l'étude de systèmes dispersés par microscopie ordinaire ou microscopie électronique. On entretient, pendant le séchage de la suspension, un mouvement vibratoire du porte-objets, au moyen d'un réseau à 50 périodes, ce qui imprime aux gouttes de suspension une grande vitesse qui change fréquemment de direction. On a pu ainsi obtenir des microphotographies de masses céramiques qui en séchant ont donné des poudres très fines.

Contribution à la détermination et à la connaissance de la réfraction moléculaire. II. Détermination du poids spécifique aux températures élevées ; Furter M. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1680-1692). — Avec les micropycnomètres précédemment décrits Furter M. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1666) on peut déterminer le poids spécifique de substances fondant à haute température. Le pycnomètre peut être placé dans un thermostat spécial, constitué

par un cylindre de laiton chauffable électriquement, comportant suivant un plan axial, une fente fermée par deux glaces de verre, permettant l'éclairement et la lecture du niveau liquide. La température, maintenue entre 10 et 300° C à 0,1° près est lue sur un thermomètre à mercure. Le volume, lu à la loupe, est corrigé en tenant compte de la dilatation du verre.
(Allemand).

Contribution à la détermination et à la connaissance de la réfraction moléculaire (I); Furter M. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1666-1680). — Pour déterminer la réfraction moléculaire avec une erreur moindre que 0,1, il faut mesurer le poids spécifique avec une erreur moindre que 0,001 et même que 0,0005 si le poids moléculaire dépasse 400. Pour une telle mesure, sur des quantités de liquide très petites, dans des limites de température allant de 20 à 300° C, on utilise des pycnomètres de 10 à 30 mm³ de capacité, comportant une tige capillaire graduée, et on tient compte des diverses corrections nécessaires, y compris celle de la poussée de l'air, mais abstraction faite des variations de la température et de la pression de l'air.
(Allemand).

Un appareil pour l'alimentation en liquide d'une chambre de réaction avec un débit constant et un appareil pour la déshydratation de l'alcool; Katuno M. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 124 B-126 B).

Utilisation des balances analytiques en microanalyse quantitative; Benedetti-Pichler A. A. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1939, **11**, 225-229). — La méthode des courtes oscillations, combinée avec le calcul de la déviation, permet de substituer aux microbalances, des balances analytiques sans amortisseur. La précision obtenue avec une balance à oscillations est un peu meilleure que celle obtenue par la lecture de la position de l'aiguille dans une balance au repos. La grosseur minimum de l'échantillon à utiliser pour obtenir de bons résultats est discutée mathématiquement.

Mesures relatives simples des tensions superficielles par un tube capillaire; Picon M. et Mangeot A. (*C. R.*, 1941, **212**, 189-191). — Les auteurs ont modifié le procédé de la goutte pendante de Duck en employant un tube capillaire de diamètres extérieur et intérieur très différents (9 mm et 1/10 de mm) et en substituant à la mesure de la hauteur d'ascension celle de la pression nécessaire pour obliger le ménisque à occuper une position toujours identique, tangente à l'extrémité inférieure du capillaire. La méthode permet de retrouver les valeurs classiques avec une approximation de l'ordre de 1/10 de dyne.

Sur le microradiomètre. Construction de modèles nouveaux; Le Roux P. (*C. R.*, 1941, **212**, 232-234). — L'auteur décrit les microradiomètres qu'il a construits; les deux appareils répondent à des caractéristiques différentes et ont l'une et l'autre une très grande sensibilité.

Dispositif optique simple pour effectuer des mesures par indicateurs fluorescents; Duval C. (*C. R.*, 1941, **212**, 54-56). — Le montage optique en question est réalisable avec les ressources d'un laboratoire ordinaire de chimie. L'auteur décrit à titre d'exemple le dosage d'un vinaigre coloré ou d'un vin rouge et une mesure de p_H.

Un régulateur automatique simple pour le vide; Rollett A. (*Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1023-1024).

Perfectionnement pour la numération des particules au moyen de l'ultramicroscope à fente; Spengler O. et Hirschmüller H. (*Kolloid Z.*, 1941, **94**, 29-30). — Les auteurs adoptent une lampe à vapeur de Hg comme système d'éclairage. Ils ont mis au point un dispositif permettant de prendre une suite de photos du mouvement des particules; un métronome permet de régler la fréquence des prises de vue. Application à des solutions de sucre.

Appareil pour la préparation industrielle de parfums, de pommades et d'émulsions pharmaceutiques radioactifs; Rajewsky B. et Burkhardt E. (*Kolloid Z.*, 1939, **89**, 320-324). — L'appareil décrit permet d'émulsionner dans de la vaseline ou dans un support liquide alcoolique une eau d'émanation.

Sur un appareil destiné à l'étude de la cinétique d'une réaction rapide comportant l'absorption d'un gaz par une solution; Jouan R. (*C. R.*, 1941, **212**, 902-904). — Dans le but d'étudier la cinétique d'oxydation d'une solution ammoniacale de chlorure de Co, l'auteur a construit un dispositif tel que la pression du gaz est maintenue constante et sa diminution de volume mesurée à chaque instant par l'enregistrement photographique de la montée d'un niveau d'eau.

Recherches sur la filtration II; Brieghel-Müller A. (*Kolloid Z.*, 1941, **95**, 82-102). L'auteur discute le concept de résistance lors d'une filtration; il montre la validité de la loi de Hagen-Poiseuille. Description de nouveaux types d'appareil. On constate d'autre part que les relations théoriques concernant l'influence de la surface filtrante, de la concentration et de la viscosité sont vérifiées. Alors que l'influence de la tension superficielle et de l'addition d'électrolytes ne paraît pas notable, celle de « l'effet de filtre » et des impuretés. Rôle de la compacité du « gâteau » à filtrer. Application des résultats obtenus à l'industrie du sucre : choix du mode de filtration suivant la viscosité du jus à filtrer, influence de la coagulation du filtrant sur ses possibilités de filtration.

Un nouveau type de compteur de débit pour débits lents; Marsh A. E. L. (*Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 626). — Une figure explique le fonctionnement d'un appareil simple destiné à remplacer les manomètres différentiels pour les débits gazeux lents (1 à 0,25 cm³/mm).

Un macrorespiromètre pour l'étude du métabolisme aérobie des micro-organismes; Wood H. G., Brewer C. R., Mickelson M. N. et Werkman C. H. (*Enzymologia*, 1940, **8**, 314-317). — Micro-appareil (500 cm³) permettant de mesurer CO_2 et H_2 produits et O_2 fixé et de faire des prises d'essai aseptiques des déchets non gazeux du métabolisme.

Nouvel appareil de distillation; Funck E. (*Mikrochemie-Mikrochemica Acta*, 1941, **29**, 247-248). — Dispositif permettant de distiller sans le secours d'une hotte d'aspiration des liquides dégageant des vapeurs nocives ou possédant des odeurs désagréables Dessin p. 247 du mémoire.

Le microscope électronique à lentilles magnétiques couplées et ses emplois en chimie colloïdale ; KINDER E. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 326-336). — L'auteur a fait des photos avec des électrons de différentes vitesses en champ clair et en champ obscur, avec des couches plus ou moins épaisses à traverser au moyen d'un nouveau microscope électronique. On donne les fac-similé des clichés obtenus avec des métaux en poussière, divers colloïdes et des cristaux microscopiques de ClNa.

Un microscope électronique pour une tension de 220 Kv ; MÜLLER H. O. et RUSKA E. (*Kolloïd Z.*, 1941, **95**, 21-25). — Description d'un microscope électrique comprenant des lentilles magnétiques et un tube producteur d'électrons à deux échelons pour une vitesse des électrons-volts de 220 kv. On donne différentes photos faites au moyen de cet appareil.

Quelques remarques sur la détermination de la « vie effective » de la capsule d'un masque placé dans un courant d'air dans lequel se dégagent des fumées de diphénylchlorarsine ; JANSEN J. D., DE GRAAF-PETERI M. G. et DE GRAAF H. (*Rec. Trav. Chim, Pays-Bas*, 1940, **59**, 609-612). — Etablissement d'une formule permettant de calculer la vie de la capsule en fonction du temps pendant lequel on fait passer l'air souillé, de la concentration d'arsine et du volume de la capsule.

L'ultracentrifugeuse mue par l'air ; SCHRAMM G. (*Kolloïd Z.*, 1941, **97**, 106-115). — Bibliographie.

BIBLIOGRAPHIE

Cours d'analyse quantitative des matières minérales, professé à l'Institut Meurice-Chimie, de Bruxelles, par A. MEURICE, directeur, ingénieur-chimiste, 955 p., 16×25, avec 103 fig., 3e édition 1940. Relié, 230 francs. Dunod, éditeur, Paris, 1940.

Le cours d'analyse quantitative des matières minérales de M. Meurice en est à sa troisième édition, c'est une preuve de l'accueil favorable qui avait été réservé aux deux éditions antérieures. La nouvelle édition a été considérablement augmentée pour tenir compte des importants progrès réalisés au cours de ces dernières années dans le domaine de la chimie analytique tant en ce qui concerne le renouvellement des méthodes d'analyse que l'exactitude des résultats et la rapidité d'exécution.

Le premier chapitre est consacré à l'analyse des combustibles, aux déterminations de pouvoir calorifique et à l'analyse des gaz. Le second chapitre traite de l'analyse des eaux industrielles. Le chapitre III se rapporte aux calcaires, dolomies, marnes, giobertite, chaux vives, magnésie, mortiers, ciments. Le quatrième chapitre a trait aux analyses des argiles réfractaires (essais physiques, analyse chimique, analyse des bauxites, des sables, des kaolins, des feldspaths).

Dans les chapitres V, VI et VII, l'auteur expose les méthodes d'analyse courantes et complètes des minerais de fer, des pyrites de fer, des minerais connexes à la métallurgie du fer, des fers, fontes et aciers. Le chapitre VIII porte sur l'analyse de l'aluminium et des alliages légers, le chapitre IX sur le cuivre et ses minerais, le chapitre X sur le zinc, les calamines et les blendes. Viennent dans les chapitres suivants les analyses des minerais de cadmium, plomb, étain, antimoine, arsenic, bismuth, mercure, nickel, cobalt, métaux précieux. Le chapitre XXI est consacré aux alliages et les derniers chapitres au soufre natif du graphite, aux terres rares, tantale, niobium zirconium, uranium.

Le livre se termine par une série d'annexes portant sur la technique de la réduction au moyen de l'amalgame, sur les analyses granulométriques par tamisage, sur la préparation et le contrôle des liqueurs titrées, sur les cahiers des charges, sur les données numériques et les données minéralogiques.

Ce cours forme donc un ensemble très complet appelé à rendre les plus grands services aux chimistes s'occupant d'analyses industrielles.

G. C.

Zehn Jahre Elektronenmikroskopie ; par C. RAMSAUER, 1 vol. in-8°, 123 p., 150 fig., Julius SPRINGER, édit., Berlin, 1941, br. 4 rmk.

En 1930, l'Institut de recherches de l'A. E. G. (Allgemeine Elektricität Gesellschaff) entreprenait une série de travaux dans le but de mettre au point l'optique géométrique des électrons, et de construire un microscope électronique à fort grossissement. Après dix ans d'efforts, ces buts sont atteints, et c'est le résumé des résultats obtenus que l'A. E. G. nous présente aujourd'hui dans une brochure d'une lecture captivante : le lecteur s'initie d'abord aux lois de l'optique géométrique, puis à la construction des appareils employés : microscopes à émission et microscopes à transmission, lentilles électriques et magnétiques, objectifs à immersion, supermicroscopes électrostatiques et électromagnétiques, ce sont ensuite les applications : cathodes incandescentes, couches photoélectriques, diffusion, corrosion, histologie, etc.

Le texte est illustré par de nombreuses et très belles reproductions des photographies obtenues par différents savants tels que Bruche, Mahl, etc., qui se sont illustrés dans ce domaine, et l'on est frappé par les détails nouveaux, inaccessibles au microscope ordinaire, que permet de déceler le microscope électronique : écailles des diatomées, structure interne des bactéries, bactéries sortant de leur enveloppe, dans le domaine de l'histologie. Les chimistes s'intéresseront plus particulièrement aux clichés relatifs à la corrosion (fer, cuivre, nickel, aluminium) dont les détails apparaissent avec une remarquable netteté.

On ne peut que s'incliner devant d'aussi magnifiques résultats qui font de la microscopie électronique une des plus belles conquêtes de la technique contemporaine. La brochure de l'A.E.G. devrait figurer dans toutes les bibliothèques scientifiques : sa lecture est un enseignement; elle invite les chimistes et les bactériologistes à mettre à profit cette technique récente qui permettra à la science de l'infiniment petit, à la chimie pure et à la chimie industrielle de faire un nouveau pas en avant.

SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES

RHÔNE-POULENC

SOCIÉTÉ ANONYME AU CAPITAL DE 200.000.000 DE FRANCS

Siège social : 21, rue Jean-Goujon -:- PARIS

Produits pour la Pharmacie

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

Produits pour l'Industrie

Acétate de cellulose - Solvants et Plastifiants 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 [illegible]erie, l'émaillerie, etc.

Produits pour la Parfumerie

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

Paris. — Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi. (Published in France)

Le Gérant : G. REMOND