

## BULLETIN

DE LA

## SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

## DOCUMENTATION

Secrétaire général de la Société :

R. DELABY,

Faculté de Pharmacie,  
4, Avenue de l'Observatoire, Paris (6<sup>e</sup>)

Chefs de rubriques :

Chimie physique et chimie minérale : H. P. GUÉRIN  
Chimie organique : J. V. HARISPE  
Chimie biologique : L. VELLUZ

Rédacteur en chef du Bulletin :

G. CHAMPETIER,

Institut de Chimie,  
11, Rue Pierre-Curie, Paris (5<sup>e</sup>)

## COMMISSION D'IMPRESSION :

MM. G. BERTRAND, A. DAMIENS, E. DARMOIS, J. DUCLAUX, A. LEPAPE, R. MARQUIS

SIÈGE DE LA SOCIÉTÉ : 28, RUE SAINT-DOMINIQUE, PARIS (7<sup>e</sup>)

## SOMMAIRE

ABADIE (P.).....	C.P.48	BERTRAM (S.-H.)..	158	BROUTY (M.-L.)..	C.P.67	DE WAELE (J.)...	C.P.68	FETCHER (E.-S.-		GOEBRING (M.)...	149
ANDERHALDEN (R.)	184	BEUCKER (H.)...	159	BUCHHOLZ (E.)..	149	DICKEL (G.).....	C.P.46	Jr.).....	183	GOLDBERG (M.-W.)	174
ACS (V.).....	C.P.64	BIJVOET (J.-M.)..	C.P.56	BUCHNER (E.)...	161	DIELS (O.).....	165, 167	FICHTER (Fr.)...		GOLDHAHN (H.)...	164
ADLER (K.).....	170, 171	BIRCKENBACH (L.)	149, 151	BÜCKMANN (H.)..	162	DIJKERNA (K.-M.)	C.P.50	100, 162, 163, 164		GOLDSTEIN (H.)...	161, 165
ALAPENSO (H.)...	182	BIRKHAUSER (H.)..	184	BULL (H.-B.)...	177	DIJKESMAN (A.-J.)	C.P.59	FIERZ-DAVID H.-		GOPALA RAO (G.)..	180
ALDINGER (W.)...	C.P.66	BIRKOFER (L.)... 179, 187		BUNTZINGER (H.)	185	DILLON (T.).....	180	E.).....	165	GREELEY (P.-O.)..	183
ALEXANDER (A.-		BJÖRNSTAHL (Y.)..	C.P.50	BUTTS (J.-S.)...	183	DOEHNER (K.)...	C.P.58	FIRMENICH (G.)..	154	GRIEGEE (R.)....	153, 159
E.).....	C.P.56	BLANGY (L.)....	182	CABRERA (B.)...	C.P.50	DOI (H.).....	185	FISCHER (H.-A.)..	185	GUÉRIN (H.)....	151
ALEXANDER (W.)	C.P.02	BLANKSMA (J.-J.)	182	CAMB (L.).....	152	DONIACH (I.)...	178	FISCHER (H.)....	160	GUHA (B.-C.)....	188
AMEIYA (T.)....	154	BLINO (M.).....	C.P.57	CARLSON (R.-E.)..	160	DREYSPRING (C.)..	185	FISCHER (W.)...		GUTER (H.).....	160
ANCEL (P.).....	178	BLOCK (R.-J.)... 179, 187		CARNE (H.-O.)...	178	DUCLAUX (J.)...		149, C.P.54		GUNST (R.).....	163
ANDO (S.).....	159, 160	BLUMBERGER (J.-		QARTER (H.-E.)..	184	C.P.46, C.P.48		FISCHER (W.-H.)	174, 178	GÜNTHER (P.)...	
ANDO (T.).....	176	S.-P.).....	163	CHAFFEE (E.)...	178	DUPAIT (R.).....	178	FÜRSTER (Th.)...	C.P.51	176, C.P.45, C.P.62	
ANSCHUTZ (L.)..	159, 160	BODENSTEIN (M.)		CHAIKOFF (L.-L.)	184	DUNKEN (H.)...		FRANKE (B.)....	151, 185	GYSIN (H.).....	169
ARBUZOV (J.-A.)	167	BOEDEKER (K.)... C.P.66		CHAIN (E.).....	181	C.P.47, C.P.64, C.P.65		FREDENHAGEN (I.)	C.P.65	HALLIDAY (N.)...	183
ARIMORI (T.)...	152	BÖESEKEN (J.)... 100, C.P.66		CHAMIE (C.)....	C.P.45	DUVAL (C.).....	C.P.51	FREDENHAGEN		HALLMAN (L.-F.)..	183
ARNDT (F.).....	153	BOISSONNAS (Ch.-		CHATELET (M.)..	C.P.62	EGGENBERGER		(K.).....	C.P.63	HANTEMANN (P.)..	152
ARNOLD (H.)... 154, 162		G.).....	C.P.64	CHAUDHURI (H.)..	180	(H.).....	C.P.67	FRÉON (P.)....	C.P.51	HANSEN (C.-J.)..	149
ASMUS (E.).....	C.P.65	BOLLE (P.).....	158	CHIOGNO (A.)... C.P.67		EHRlich (P.)...	151	FRESENIUS (W.)..	C.P.52	HANUS (F.)....	159, 168
AUDEBERT (R.)..	C.P.67	BOMMER (H.)... 152, C.P.49, C.P.61, C.P.64		CHOPRA (N.-N.)..	180	EICHELBERGER		FRICKE (R.)....	C.P.55	HARMS (H.)....	
AVISIERS (T.)...		BONHÉFFER (K.-		CHRISTIE (E.-W.)	172	(L.).....	183	FRUTON (J.-S.)..	182	C.P.48, C.P.58, C.P.66	
C.P.54, C.P.66		F.).....	C.P.63	CLAUSER (W.)... 161		EISENBERG (H.)..	162	FUCHSHUBER (H.)	185	HARRISON (H.-C.)	183
BACKER (H.-J.)..	163	BONNER (J.-F.)..	177	CLOSS (K.).....	187	EIRSTET (B.)....	153	FULARSKA (J.)...	156	HAUL (R.).....	
BADE (H.).....	C.P.60	BORGSTRÖM (G.)..	C.P.63	CLUSIUS (K.)...		EKELEY (J.-B.)..	160	FURTER (M.)....	172, 186	C.P.54, C.P.56	
BALAREW (D.)...		BOS (J.-G.).....	C.P.48	C.P.46, C.P.54, C.P.61		ERWALL (P.)... C.P.67		GABLER (R.)....		HAUSER (W.)....	186
C.P.54, C.P.55		BOULARD (A.)... C.P.61		COHEN (S.-L.)... 172		ELAGINA (N.-V.)	168	GATZI (K.).....	173	HAUVAING (E.)... C.P.68	
BALDASSI (G.)...	187	BRASELITEN (C.)..	C.P.50	COHEN (W.-D.)... 154		ELÖD (O.).....		GAWDLow (N.-I.)	182	HAYASHI (H.)....	180
BANKS (T.-E.)... C.P.45		BRÄUER (G.)....	150, C.P.68	COHN (G.).....	C.P.63	C.P.53, C.P.58		GEBERT (F.)....	C.P.62	HEATLEY (N.-G.)..	181
BARRON (E.-S.-G.)	177	BRAUN (H.).....	158	COLLA (P.).....	180	ELOMAA (E.)....	170	GEIGER (A.)....	165	HEDWALL (J.-A.)..	
BASU (N.-M.)....	177	BRAUNWARTH (V.)	C.P.62	CORNEVIN (S.)... C.P.67		EMERIQUE-BLEUM		GRILLING (E.-M.-		152, C.P.55, C.P.63	
BAUER (W.)....	181	BREDÉE (L.-H.)..	C.P.85	CORSTEN (M.)... 188		(L.).....	184	K.).....	183	HEIN (F.).....	150
BAUMANN (C.-A.)	178	BREDEBECK (H.).. 179, 182		CSOKAN (P.)... C.P.52		EMERSON (O.-H.)	184	HEINRICH (E.)... 161		HELFERICH (B.)..	181
BAUMGARTEN (P.)	158	BRETSCHNEIDER		DAM (H.).....	165	EMI (K.).....	185	HEINRICH (W.)... 188		HENRICI (A.)....	C.P.52
BAYER (O.)....	166	(H.).....	186	DARNELL (M.-C.-		EXTENMAN (C.)..	184	GERDING (H.)... C.P.63		HENRIMANS (P.-H.)	C.P.57
BEARD (H.-H.)... 184		BRÉDEREK (H.)... 179, 182		Jr.).....	187	ERBE (H.).....	158	GERSTNER (H.)..	178	HERTEL (E.)....	C.P.61
BECK (G.).....	C.P.48	BRETSCHNEIDER		DE BOOYS (J.)... C.P.65		ERBER (W.)....	C.P.64	GEYER (R.)....	C.P.67	HERTEL (L.)....	C.P.61
BENKATH (A.)... C.P.64		(H.).....	186	DE CHEZALVEX		ERBRING (H.)... C.P.49, C.P.65		GHIRARD (P.)... C.P.48		HESSE (H.)....	185
BERENBLUM (T.)..	181	BRÉDEREK (H.)... 179, 182		MEYER (T.)....	C.P.53	ERCOLI (A.)....	179	GJORLING-HUTS-		HESSELS (W.-J.)..	163
BERGER (J.)....	182	BRETSCHNEIDER		(H.).....	186	EULER (H.)....	176	BERG (A.-S.)...		HESSELS (W.-J.)..	163
BERGMANN (M.)..	182	(H.).....	186	DEISS (E.).....	C.P.55	EVANS (H.-M.)... 184		150, C.P.56		HESTRIN (S.)....	182
BERNHART (K.)..	183	BRINER (E.)....	155	DÉRHÉRÉ (M.)... 177		FALTINGS (K.)... C.P.62		GLAVIND (J.)...	165	HEVEMANN (R.)..	188
BERNHART (K.)..	183	BRITTON (H.-T.)..	186	DESCH (C.-H.)... C.P.68							
BERNSHEIM (F.)..	182	BROCKMANN (H.)..	105	DEVEL (H.-J.)... 183							



## CHIMIE MINÉRALE

Règles de nomenclature de l'Union internationale de Chimie; (Z. anorg. Chem., 1941, 247, 309-332).

Le 75<sup>e</sup> anniversaire d'Alfred Werner; KLEMM W. (Z. anorg. Chem., 1941, 248, 314-318). — Court historique sur les travaux de Werner et la théorie des complexes.

Notice biographique sur E. Zintl; KLEMM W. (Z. anorg. Chem., 1941, 247, 1-21).

Sur le pouvoir dissolvant de l'acide chlorhydrique vis-à-vis des chlorures; FISCHER W. (Z. anorg. Chem., 1941, 247, 384-391). — Détermination de la solubilité des chlorures de lithium, sodium, potassium, glucinium, magnésium, calcium, aluminium, cobalt, nickel et cuivre dans l'acide chlorhydrique aqueux, à 0°, en fonction de la concentration en ClH. Lorsque cette dernière augmente, on observe une différenciation marquée dans les solubilités des chlorures; en particulier, celles de ClNa, Cl<sub>3</sub>Al et ClNi diminuent rapidement. Remarques générales.

La précipitation du chlorure d'aluminium Cl<sub>3</sub>Al.6OH<sub>2</sub> par l'acide chlorhydrique et son intérêt comme moyen de séparation; FISCHER W. et SEIDEL W. (Z. anorg. Chem., 1941, 247, 333-366).

La solubilité de quelques chlorures et chlorures doubles dans l'acide chlorhydrique aqueux comme moyen de séparation; SEIDEL W. et FISCHER W. (Z. anorg. Chem., 1941, 247, 367-383).

Sur le monoxyde de soufre. La décomposition du monoxyde de soufre et les polyoxydes de soufre; SCHENK P. W. (Z. anorg. Chem., 1941, 248, 297-312). — Suite d'une série de recherches sur le monoxyde de soufre. La mesure de la densité gazeuse de ce composé montre qu'il existe un mélange d'un monomère ou d'un dimère ou qu'il se forme un mélange stoechiométrique suivant la formule :

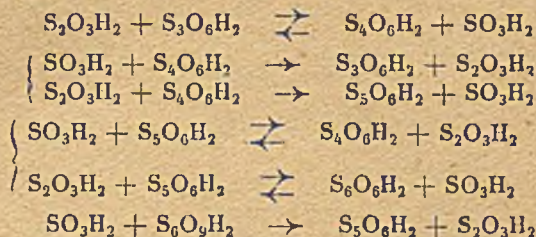


Etude de la décomposition thermique et de la solubilité du monoxyde de soufre.

Les réactions entre les acides polythioniques et les acides sulfureux et thiosulfurique; STAMM H., SEIPOLD O. et GOEHRING M. (Z. anorg. Chem., 1941, 247, 277-306). — Continuation d'une série de recherches sur la formation des acides polythioniques.

Préparation du pentathionate de potassium S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>K<sub>2</sub>. 1,5 OH<sub>2</sub> et de l'hexathionate de potassium S<sub>6</sub>O<sub>6</sub>K<sub>2</sub>.

Etudes des réactions suivantes :

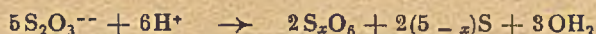


On a déterminé le rôle de la température, du p<sub>H</sub>, des concentrations des corps réagissant sur les vitesses de transformation des acides les uns dans les autres.

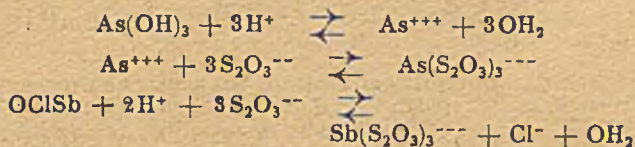
Action des combinaisons arsénisées et antimoniées sur la formation de polythionates à partir d'hyposulfite (V. Sur les polythionates); HANSEN C. J. (Ber. dtsh. chem. Ges., 1939, 72, 535-554). — Dans la formation du polythionate à partir d'hyposulfite en présence de sels d'As III et de Sb III on peut distinguer : 1° la réaction des sels d'As III (ou de Sb III) qui donne le trithionate à partir du tétrathionate :



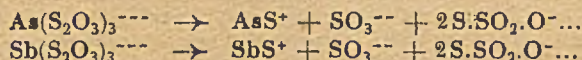
2° la transformation de l'hyposulfite (en solution très acide en présence de petites quantités d'ions As ou Sb agissant catalytiquement) en polythionates de différents teneurs en S :



Ces 2 réactions résultent d'actions simultanées et indépendantes : a) formation de sels complexes des hyposulfites d'As et de Sb :



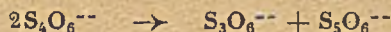
b) dissociation des ions S<sup>+</sup>As ou S<sup>+</sup>Sb et formation de radical libre : acide thiomonothionique :



c) dimérisation de ce dernier en acide tétrathionique avec fixation de S, décomposition de l'hyposulfite :



avec formation de S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, anhydride de l'acide thiosulfurique, et formation d'acides polythiomonothioniques : S<sub>x</sub>.SO<sub>2</sub>.O... On met en évidence la formation de sels complexes et celle de polythionates; en arrêtant l'hydrolyse par addition de sel neutre au fur et à mesure que l'acidité croît, la teneur augmente en S par décomposition de l'hyposulfite. On a isolé le tétrathionate qui se décompose en tri- et pentathionates :



Sur l'histoire du bromure d'azote; BIRCKENBACH L. et LINHARD M. (Z. anorg. Chem., 1941, 247, 307). — Rappel d'une antériorité sur la question (Berichte, 1929, 62, 2265).

Sur l'histoire du bromure d'azote; SCHMEISER M. (Z. anorg. Chem., 1941, 247, 308). — Réponse à la remarque précédente et confirmation de la préparation du bromure d'azote exempt d'impuretés indiquée pour la première fois par cet auteur (Z. anorg. Chem., 1941, 246, 284).

Etude physicochimique de l'acide antimonié; BUCHHOLZ E. et VIEHWEGER H. (Kolloid. Beihfte, 1940, 51, 141-198). — Préparation d'antimoniate d'Ag pur par double décomposition d'antimoniate de K et NO<sub>3</sub>Ag. On obtient un corps ayant la composition suivante : [Sb(OH)<sub>6</sub>]Ag. Pour préparer l'acide antimonié sans électrolyte, on traite [Sb(OH)<sub>6</sub>]Ag par ClH. En agitant le mélange avec de la poudre de quartz fine-

ment pulvérisée, le rendement en acide est de 81 à 86 0/0. Etude du vieillissement de l'acide et ultrafiltration pour le séparer à 0,25, 50° C: on suit le vieillissement par mesure de conductibilité et de  $p_H$ . On observe un vieillissement dépendant de la concentration et de la température qui conduit à un agrégat d'acide antimonique. Seules les solutions très diluées ne vieillissent pas. Le dosage potentiométrique de solutions d'antimoniate de K par ClH fait apparaître un composé intermédiaire de formule  $2Sb_2O_5 \cdot OK_2$ . Le dosage conductimétrique montre l'existence de  $Sb_2O_5 \cdot 10K_2H_3$  (ou  $Sb_2O_5 \cdot K_2H \cdot OH_2$ ). On a étudié l'action de la glycérine et de la mannite sur l'acide antimonique fraîchement préparé et le dosage de l'antimoniate de K par ClH en présence de ces alcools. Il se forme comme pour l'acide borique, des complexes fortement dissociés: en présence de rouge de méthyle ou par dosage de potentiométrique, on constate l'existence d'un composé  $Sb_2O_5 \cdot OK_2$ .

**Etude roentgénographique des oxychlorures et oxybromures de bismuth; SILLEN L. G. et GJORLING-HUSBERG A. S. (Z. anorg. Chem., 1941, 248, 121-134). — (Cf., Bull., C. P., p. 56).**

**Les composés  $ClBiO_2Ba$  et  $BrBiO_2Ba$ ; LD., 1941, 248, 135-136). — (Voir Bull., C. P., p. 56).**

**Sur des permanganates de bismuth basiques; HEIN F. et HOLZAPFEL H. (Z. anorg. Chem., 1941, 248, 77-83). —** Selon les conditions opératoires, par double décomposition entre le perchlorate de bismuthyle  $ClO_4BiO$  et le permanganate de potassium, on obtient soit le permanganate dibismuthique  $MnO_4[Bi_2O_2(OH)] \cdot 1,5OH_2$ , soit le permanganate tribismuthique  $MnO_4[(Bi_2O_3)(OH)_2]$ . Le premier composé est nettement cristallin de couleur brun foncé, colorant faiblement l'eau en rose sans s'y dissoudre sensiblement. Le second composé est en particules opaques noir foncé: son spectre X est beaucoup plus compliqué que celui du précédent; il est très peu soluble dans l'eau.

**Sur les bismuthates; SCHOLDER R. et STOBBE H. (Z. anorg. Chem., 1941, 247, 392-414). —** Recherches sur les composés susceptibles de se former au cours de l'oxydation, en milieu alcalin, du bismuth trivalent (provenant de  $(NO_3)_3Bi \cdot 5OH_2$  ou de  $Bi_2O_3$ ) par divers oxydants. Etude de l'influence des différents facteurs conditionnant cette oxydation: température, concentration de la lessive alcaline, nature de l'oxydant:  $ClONa$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ , ozone,  $O_2H_2$ .

Préparation d'un méta-bismuthate de sodium défini exempt de bismuth trivalent:  $BiO_3Na$  jaune, anhydre ou hydraté; description de la méthode utilisée et de de quelques propriétés de ce composé.

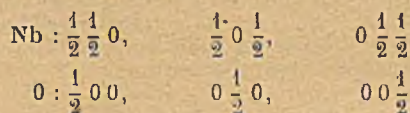
Préparation des metabismuthates de potassium  $BiO_3K \cdot 1/3 OH_2$  rouge, de calcium et de baryum orangés, d'argent noir par double décomposition; le bismuthate double  $(BiO_3)_2CaK_2 \cdot 2OH_2$  et le bismuthate hydraté  $(BiO_3)_2Ba \cdot 2OH_2$ , ont été obtenus.

Expériences concernant les conditions d'isolement des oxydes  $Bi_2O_5$  et  $Bi_2O_4$ .

**Contribution à l'étude des vanadates; GUTER H. (Ann. Chim., 1941, 15, 5-32). —** L'auteur a étudié la constitution de soixante vanadates obtenus par cristallisation ou par précipitation, en fonction du  $p_H$  du milieu liquide où ces vanadates solides ont pris naissance. Il a établi l'existence de 18 vanadates inconnus:  $4V_2O_5 \cdot 3ONa \cdot 16OH_2 - 7V_2O_5 \cdot 6OBa - 3V_2O_5 \cdot 10OSr$ ;  $7V_2O_5 \cdot 6OSr$ ;  $3V_2O_5 \cdot 2OSr - V_2O_5 \cdot 3OHg_2$ ;  $2V_2O_5 \cdot 3OHg_2 - 2V_2O_5 \cdot OAg_2 - V_2O_5 \cdot 5OMg - 2V_2O_5 \cdot 7OZn - V_2O_5 \cdot 4OCd$ ;  $V_2O_5 \cdot 2OCd - 2V_2O_5 \cdot 5OMn - 2V_2O_5 \cdot 5ONi - 2V_2O_5 \cdot 5OCu - V_2O_5 \cdot 3OCO - V_2O_5 \cdot O_3Fe_2$ ;

$3V_2O_5 \cdot 2O_3Fe_2$ , et l'inexistence de 9 vanadates décrits. Il a préparé par double décomposition les vanadates  $V_2O_5 \cdot 3OBa$  et  $V_2O_5 \cdot 3OCA$ , ce qui était réputé impossible. Il a été déterminé pour chaque vanadate le domaine de  $p_H$  où il prend naissance et l'influence des ions présents sur la nature de ce vanadate. Pour un même vanadate, les intervalles de  $p_H$  diffèrent en présence d'ions Na ou d'ions  $NH_4$ , d'ions acétiques ou d'ions d'acides minéraux forts: les vanadates de  $Hg^{II}$  prennent naissance en présence d'ions  $NH_4$  et non en présence d'ions Na; les vanadates  $2V_2O_5 \cdot 5OMn - 2V_2O_5 \cdot 5ONi - 2V_2O_5 \cdot 5OCO$  ne sont obtenus qu'en solution ammoniacale; le vanadate  $3V_2O_5 \cdot OSr$  se prépare seulement en solution acétique alors que trois vanadates acides de Sr prennent naissance en solution chlorhydrique. L'auteur a mis au point deux méthodes de dosage gravimétrique du V sous forme d'orthovanadate de Ba et d'orthovanadate de Pb. Il a précisé les conditions d'emploi des méthodes volumétriques existantes. Enfin il a énoncé certaines règles relatives aux vanadates des métaux d'une même famille: le nombre des vanadates différents d'un même métal décroît quand la masse atomique croît; un vanadate de composition déterminée précipite souvent pour une valeur de  $p_H$  d'autant plus faible que la masse atomique du métal est plus forte; la solubilité d'un vanadate métallique est d'autant plus faible lorsque le  $p_H$  diminue que le métal est plus lourd.

**Les oxydes de niobium; BRAUER G. (Z. anorg. Chem., 1941, 248, 1-31). —** Recherches sur le système oxygène-niobium par l'emploi de l'analyse chimique et de l'étude aux rayons X. Il n'existe que trois oxydes de niobium  $Nb_2O_5$ ,  $NbO_2$  et  $NbO$  ayant une individualité distincte avec, pour chacun, un domaine d'homogénéité très restreint. Le pentoxyde peut se présenter sous trois formes différentes susceptibles de se transformer l'une dans l'autre par chauffage: l'oxyde  $NbO_2$  possède une structure type rutile; le monoxyde cristallise en un réseau voisin de celui du chlorure de sodium, mais moins dense avec une maille élémentaire cubique d'arête  $a = 4,202 \text{ \AA}$ :



Ce même monoxyde de niobium a une densité roentgenographique égale à 7,26. La solubilité de l'oxygène dans le niobium métallique ne dépasse pas 0,05 atome par atome de métal. Description de la préparation du pentoxyde de niobium à partir de la koppite.

**Niobium et hydrogène, niobium et deutérium; SIEVERTS A. et MORITZ N. (Z. anorg. Chem., 1941, 247, 124-130). —** Etude, selon une méthode décrite antérieurement (Hagen et Sieverts, Z. anorg. Chem., 1929, 185, 225), de la fixation de l'hydrogène et du deutérium sur un fil de niobium de 0,3 mm de diamètre, pesant 0,698 g et titrant 98,5 0/0 de métal pur fourni par la firme Siemens et Halske.

Dans le cas de l'hydrogène, les résultats obtenus permettent de construire l'isobare pour une pression de 760 mm de mercure de 20° à 900° et trois isothermes pour 300°, 450° et 600°. A température constante, l'absorption est grossièrement proportionnelle à la racine carrée de la pression, du moins lorsque celle-ci est voisine de la pression atmosphérique. La fixation du deutérium est sensiblement identique à celle de l'hydrogène.

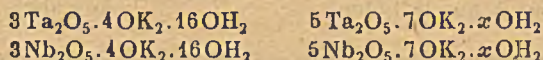
Comparaison des isobares correspondant aux systèmes hydrogène-vanadium, hydrogène-niobium, hydro-

gène-tantale déjà étudiés par les mêmes auteurs. Les quantités fixées sont telles que le rapport hydrogène-métal est respectivement à 20° :

0,6 (pour V), 0,75 (pour Ta), 0,86 (pour Nb)

le degré de pureté du métal semble influencer ces valeurs d'une manière considérable.

**Sur la connaissance des niobates et tantalates;** WINDMAISSER F. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **248**, 283-288). — Description du procédé employé pour la purification des pentoxydes de niobium et de tantale. L'action du carbonate de potassium sur ces composés conduit à la formation des niobates et tantalates ci-dessous :



Les propriétés cristallines et chimiques sont les mêmes ; dans les deux cas du niobium et du tantale, il s'agit de compositions extrêmes entre lesquelles existent des combinaisons intermédiaires.

**Sur l'activation de l'acide borique par les polyols et l'intérêt de l'acide borique activé dans l'analyse quantitative de ce composé;** SCHÄFER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **247**, 96-112). — Détermination potentiométrique du  $p_{\text{H}}$  d'une solution d'acide borique additionnée de mannitol, de fructose, d'érythrol ou de glycérol, en fonction de la concentration en polyol.

Détermination du  $p_{\text{H}}$  de solutions d'acide borique additionnées des polyols indiqués en fonction de quantités croissantes de soude ajoutées ; établissement des courbes de neutralisation.

C'est le mannitol et le fructose qui exaltent le plus l'acidité de l'acide borique.

Etude de la nature des complexes formés entre l'acide borique et les polyols.

**Nature acide de l'oxyde de graphite, et sa méthylation;** HOFMANN U. et HOLST R. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 754-771). — Dans l'oxyde de graphite, un atome d'oxygène correspond à un peu plus de deux atomes de carbone. A la surface du cristal les groupements OH ou CO<sub>2</sub>H ont une réaction acide. Sur l'atome de C à l'intérieur des couches planes les atomes O sont voisins des groupes OH qui (au moins pour la plus grande partie) peuvent être étherifiés au diazométhane. H de cet OH est remplaçable (au moins en grande partie) par les ions alcalins d'une lessive forte. La plus haute valeur en OH qui a été obtenue dans les préparations correspond à 1 OH pour 8 à 9 atomes de C.

**Sur l'acide sulfocyanique solide et liquide;** BRCKENBACH L. et BÜCHNER E. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 1153-1168). — HSCN pur, fond à -110° C, et se polymérise à température plus élevée, pour tendre, à +3°, vers l'hexamère.

**Sur les arséniures de silicium;** KLEMM W. et PIRSCHER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **247**, 211-220). — Etude du système silicium-arsenic par l'analyse thermique et l'examen aux rayons X. Etablissement du diagramme d'équilibre.

Il existe deux composés définis : As<sub>2</sub>Si et AsSi. AsSi fond à 1083° et forme avec le silicium un eutectique fondant à 1073°.

As<sub>2</sub>Si forme avec l'arsenic un eutectique fondant à 786° et se décompose vers 944° avec production de AsSi.

Les différentes phases ont des domaines d'homogénéité très restreints et l'arsenic et le silicium possèdent des solubilités réciproques très faibles.

**Solution d'oxygène dans le titane métallique;** EURLICH P. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **247**, 53-64). — Etude aux rayons X d'une série d'échantillons provenant du mélange d'oxyde titaneux et de titane métallique par fusion dans le vide à 1500°.

Il existe une solution solide oxygène-métal : c'est la phase métallique hexagonale avec augmentation progressive de la constante réticulaire  $a$  en fonction de la teneur en oxygène. La limite de solubilité correspond à la composition TiO<sub>0,42</sub>; au delà on a affaire à un mélange de deux phases : phase métallique + phase  $\delta$  type ClNa.

On observe une volatilité assez sensible de la solution solide de composition TiO<sub>0,20</sub> (vers 970°).

**La densité des solutions de sodium métallique dans l'ammoniaque liquide;** KIKUTI S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 233 B-234 B). — Détermination entre -28° et 30° de la densité de solutions de Na métallique dans l'ammoniaque liquide dont la concentration est comprise entre 0 et la saturation.

(Anglais.)

**Sur les arséniates de calcium. Etude du système As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-OCa-OH<sub>2</sub> à 40, 60 et 90°;** GUÉRIN H. (*C. R.*, 1941, **212**, 544-547). — Les diagrammes d'équilibre ont été déterminés à 40, 60 et 90°. Cinq composés nouveaux ont été caractérisés. Entre 40° et 90° le sel le plus acide est l'arséniate monocalcique anhydre. La formation de l'arséniate bicalcique tétrahydraté ne s'observe que jusqu'à 60° et dans des limites de  $p_{\text{H}}$  d'autant plus étroites que la température est plus élevée ; à 60° le sel bicalcique stable est l'haïdingérite qui coexiste à 90° avec le sel anhydre mais à l'état métastable. Le seul biarséniate pentacalcique stable entre 40° et 90° est le pentahydrate. L'arséniate tricalcique qui se forme à 40° est décahydraté mais se transforme lentement en bihydrate. Le sel le plus basique entre 40° et 90° est l'arséniate tétracalcique monohydraté. Il n'y a pas de composés définis intermédiaires entre les arséniates tri- et tétracalcique. Le sel monocalcique mis à part, les domaines de stabilité de tous les constituants solides se déplacent vers les  $p_{\text{H}}$  décroissants quand la température s'élève.

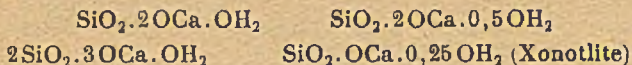
**Recherches sur la synthèse de la cyanamide calcique à partir du carbonate de calcium et de l'ammoniaque. I;** NAGAI S. et YAMAGUCHI G. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, **43**, 219 B). — Les auteurs étudient la synthèse de divers cyanamides en faisant réagir des carbonates sur un mélange de NH<sub>3</sub> et CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>Ba et CO<sub>2</sub>Sr peuvent être finalement transformés en CN<sub>2</sub>Ba et CN<sub>2</sub>Sr ayant une pureté de 95-98 0/0 en les chauffant à 800-900° avec NH<sub>3</sub> gazeux seul ou avec NH<sub>3</sub> renfermant 2-5 0/0 de CO<sub>2</sub>. CO<sub>2</sub>Mg, CO<sub>2</sub>Zn et CO<sub>2</sub>Pb ne peuvent pas être transformés en cyanamides correspondantes par suite de la décomposition à basses températures en oxydes. 85-95 0/0 de CO<sub>2</sub>Ca peuvent être transformés en CN<sub>2</sub>Ca par chauffage à 750-800° dans un mélange gazeux renfermant NH<sub>3</sub> et 3-10 0/0 CO<sub>2</sub>. La vitesse de décomposition de CN<sub>2</sub>Ca en CO<sub>2</sub>Ca et la vitesse de la réaction CN<sub>2</sub>Ca + 3OH<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>Ca + 2NH<sub>3</sub> sont 9-13 fois plus rapides que celle de la réaction de synthèse.

(Anglais.)

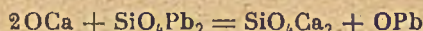
**La formation des silicates de calcium hydratés à partir de la chaux et du gel de silice à 300° et 350° sous pression;** JANDER W. et FRANKE B. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, **247**, 161-179). — Etude des composés définis résultant de la réaction de l'oxyde de calcium sur le gel de silice, en présence de vapeur d'eau, à 300° sous une pression de 84,8 atm. et à 350° sous 163,2 atm. dans une bombe spéciale.

Les produits obtenus ont été soumis à une analyse chimique et à un examen optique et radiographique.

On a mis en évidence les silicates de calcium hydratés suivants :

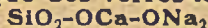


**Réactions, au-dessous de 800°, entre la chaux et quelques composants des verres : silicates de plomb et de manganèse, en mélanges pulvérulents ;** HEDVALL J. A. et ses COLLABORATEURS (*Z. anorg. Chem.*, 1941, 248, 229-242). — Par chauffage à une température voisine de 800° d'un mélange de chaux en excès et de métrasilicates de plomb et de manganèse, on obtient respectivement les ortho-silicates doubles  $\text{SiO}_2 \cdot \text{PbCa}$  et  $\text{SiO}_2 \cdot \text{MnCa}$ . Dans le cas du plomb, on parvient selon les conditions opératoires, non pas à une réaction d'addition mais à une réaction d'échange :



L'ortho-silicate de calcium est particulièrement stable. Les formes vitreuses des silicates ont une réactivité plus grande que les formes cristallisées. Description des méthodes analytiques utilisées.

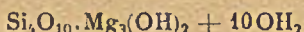
**Poids spécifique des verres ternaires :**



**aux températures élevées. X-XV ;** SAWAI I. et INOUE S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, 43, 47 B-49 B). — Détermination du poids spécifique des verres ternaires  $\text{SiO}_2\text{-OCa-ONa}_2$  ayant différents teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{OCa}$  à des températures comprises entre 25° et 900° (courbes donnant la relation entre le poids spécifique et la température pour des verres de différentes compositions). (Anglais.)

**Préparation de silicates de magnésium par double décomposition entre les sels de magnésium et les silicates alcalins ;** ROSEMAN R., EISENBERG H. et LEVIN M. B. (*J. Amer. Pharm. Assoc.*, 1940, 29, 271-277). — Revue (48 références).

**Synthèse des gels de silicate de magnésium à structure régulière à deux dimensions ;** STRECK H. et HOFMANN U. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, 247, 65-95). — Description de la préparation de gels de silicate de magnésium ; reproduction d'une montmorillonite magnésienne :



Détermination de quelques propriétés de ces corps (densité, déshydratation) et de leur structure cristalline.

**Sur la décomposition du sulfure de strontium ;** STRECK E. (*Z. phys. Chem. B.*, 1940, 47, 220-226). — L'instabilité à l'air (changement de coloration et perte du pouvoir phosphorescent) manifestée par les sulfures de strontium phosphorescents (contenant un métal lourd et des fondants) est peu sensible pour  $\text{SSr}$  pur. La présence d'humidité est une condition nécessaire de cette altération qui ne se manifeste pas sur les produits secs, même sous rayonnement ultra-violet. La perte du pouvoir phosphorescent est attribuée à la destruction des centres du complexe luminescent, dont le soufre des molécules  $\text{SSr}$  à la suite d'hydrolyse par  $\text{OH}_2$ , participe à la formation de polysulfures, de déplacement de  $\text{SH}_2$  par  $\text{CO}_2$  et d'oxydation par  $\text{O}_2$ .

**Phases intermédiaires dans la formation du vanadate de magnésium à l'état solide ;** JANDER W. et LORENZ G. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, 248, 105-117). — Etude de la réaction  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{OMg}$ , à l'état solide par la détermination du pouvoir adsorbant, de la solu-

bilité dans des solutions aqueuses de corps organiques, du pouvoir catalytique et des caractères röntgenographiques des produits obtenus. La réaction aboutit à la formation de métavanadate de magnésium  $(\text{VO}_3)_2\text{Mg}$  entre 530° et 650°.

**Recherches sur la préparation de l'alumine pure à partir de l'argile de Mandchourie. IX. Une nouvelle méthode de préparation de l'hydrate d'hydroxyde d'aluminium cristallisé ;** ARIMORI T. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, 43, 145 B). — En neutralisant une solution concentrée de sels d'aluminium par  $\text{NH}_3$  sous pression à 120° ou à des températures supérieures, l'auteur a obtenu un hydrate d'alumine cristallisé donnant le même diagramme de rayons X que la böhmite. (Anglais.)

**Chlorures d'aluminium basiques ;** KOHLSCHÜTTER H. W. et HANTELMAHNN P. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, 248, 319-344). — Recherches sur les conditions de formation des chlorures d'aluminium basiques :  $\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}$  (1/3 basique),  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$  (2/3 basique),  $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$  (5/6 basique). On a fait usage de la méthode par titrage potentiométrique. Ces composés apparaissent comme des stades intermédiaires dans le passage du chlorure neutre  $\text{Cl}_3\text{Al}$  à l'hydroxyde  $(\text{HO})_3\text{Al}$ .

**Recherches sur la pyrophyllite  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ , comparaison de ses réactions avec celles du talc  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$  ;** THILO E. et SCHWARZ U. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1941, 74, 196-204). — La pyrophyllite perd son eau de constitution à partir de 400°, pour laisser  $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{O}$ , stable jusqu'à 1450°, température au-dessus de laquelle elle se décompose en mullite et silice :  $3\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{O} = 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 10\text{SiO}_2$ . La même décomposition se produit en présence de substances étrangères qui peuvent réagir avec les substances provenant de la décomposition. La décomposition de la pyrophyllite en présence de  $\text{OMg}$  se produit vers la même température que celle du talc, composé magnésien correspondant à la pyrophyllite. La température de transformation d'un silicate dépend moins de la liaison Si-O-Si que de la nature de la substance combinée. La substance bleu lavande formée par chauffage avec  $\text{Cl}_2\text{Co}$  doit prendre naissance par la réaction :



la cristobalite, qui ne renferme pas d'oxydride, ne réagit pas.

**Oxyfluorure de lanthane ;** KLEMM W. et KLEIN H. A. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, 248, 167-171). — (Cf. C. P., p. 56).

**Sur la place de l'yttrium parmi les métaux de la série des lanthanides ;** BOMMER H. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, 248, 397-401). — Comparaison d'un certain nombre de propriétés physico-chimiques de l'yttrium avec celles des lanthanides : il se trouve ainsi encadré par le dysprosium et l'holmium.

**Sur les sels nitrosés des métaux de la famille du fer ;** CAMBI L. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, 247, 22-30). — Etude théorique d'ensemble sur les sels nitrosés connus dérivés du nickel, du cobalt, du fer, du chrome, du ruthénium avec nombreuses références bibliographiques. Considérations sur leur constitution et leur structure. — HIEBER W. et NAST R. (*Ibid.*, 1941, 247, 31-32). — Remarques sur le mémoire précédent. — CAMBI L. (*Ibid.*, 1941, 247, 33-34). — Réponse aux remarques précédentes.

## CHIMIE ORGANIQUE

## GÉNÉRALITÉS

**Composés macromoléculaires. CCLII. Sur la notion de molécule;** STAUDINGER H. (*J. prakt. Chem.*, 1940, 156, 11-26). — Dans des travaux récents, divers chercheurs envisagent à des points de vue différents la notion de molécule, qui perd ainsi de sa précision. On s'efforce ici de clarifier cette question. Définition : la molécule comprend la somme des atomes qui, dans la plus petite particule, sont liés par des valences principales.

**Hypothèses constitutionnelles sur la mésomérie. Stéréométrie et mésomérie;** ARNDT F. et EXBERT B. avec des remarques de JENSEN K. A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 202-212). — Les auteurs analysent les conceptions actuellement admises de la mésomérie. Ils discutent leur valeur. Nombreuses citations. Nombreux exemples. Ils sont amenés à proposer une modification du vocabulaire employé en ce qui concerne les valences.

**Vitesse de transposition pinacolique des 2 isomères cis-trans de 6 pinacolines;** GRIEGEE R. et PLATE K. H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 178-182). — Les résultats obtenus sont les suivants : 1° la transposition est monomoléculaire; 2° la vitesse absolue de transposition est beaucoup plus grande qu'on n'aurait pu s'y attendre : le temps de demi-transposition du diol *cis* en présence d'acide sulfoné à 20° n'est que de 7 minutes; 3° le *trans* dans les mêmes conditions donne le *cis* en 23 minutes; 4° la vitesse de transposition est proportionnelle à la concentration du catalyseur; 5° la force de l'acide choisi comme catalyseur influe également; 6° le coefficient de température est assez élevé. Dans le cas du diol-*cis* il est de 3,6.

**Contribution à l'étude de la transposition de Walden, le mode de réaction du pentachlorure de phosphore;** HÜCKEL W. et PIETRZOK H. (*Ann.*, 1939, 540, 250-274). — La réaction de  $\text{Cl}_5\text{P}$  ordinaire sur le menthol donne des chlorures de menthyle lévogyres dont le pouvoir rotatoire peut être assez faible ou atteindre  $-25^\circ$ , et qui, traités par l'aniline ou la quinoléine, voient leur pouvoir rotatoire s'élever au dessus de  $-40^\circ$ . Avec  $\text{Cl}_5\text{P}$  tout à fait pur on obtient toujours un chlorure de menthyle faiblement lévogyre. Cette différence est due aux impuretés de  $\text{Cl}_5\text{P}$ , en particulier à  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ ; en effet, lorsqu'on traite le menthol par un mélange équimoléculaire de  $\text{Cl}_5\text{P}$  et  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ , on obtient un chlorure de menthyle avec  $\alpha_D = -37^\circ,3$ ;  $\text{Cl}_3\text{Al}$  exerce une influence analogue. Des résultats semblables sont observés avec  $\text{Br}_5\text{P} + \text{Br}_3\text{Al}$ . En pré-

sence de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  le remplacement de OH par Cl s'effectue dans la proportion de 90 0/0 sans changement de configuration, tandis que par l'action de  $\text{Cl}_5\text{P} + 4$  mol. de pyridine on obtient le chlorure de *d*-néomenthyle avec  $\alpha_D = +42^\circ,29$ ; dans ce dernier cas, le rendement est assez mauvais, car il se forme surtout des esters phosphoriques. Ces résultats sont interprétés du point de vue de la constitution ionique des complexes formés par  $\text{Cl}_5\text{P}$  avec  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  et avec la pyridine, le complexe pyridique se comportant comme accepteur de proton. La réaction de  $\text{Cl}_5\text{P}$  pur sur l'octanol-2 se produit avec transposition de Walden presque complète, ainsi qu'en présence de pyridine on obtient le *l*-chloro-2-octane, avec  $\alpha_D = -34^\circ,36$ ; en présence de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , qui joue un rôle analogue à celui de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  ci-dessus, il se forme 30 0/0 de *d*-chloro-2-octane. La réaction de  $\text{Cl}_5\text{P}$ , avec ou sans  $\text{Cl}_3\text{Fe}$  sur le bornéol fournit du chlorure d'isobornyle presque pur, ce qui paraît en contradiction avec l'action de  $\text{Cl}_5\text{P}$  sur le menthol, et tient à la transposition du chlorhydrate de camphène; en effet, lorsque la réaction est effectuée rapidement et en l'absence de tout agent d'ionisation on obtient le chlorhydrate de camphène avec peu de chlorure d'isobornyle. Il est enfin montré que dans les résultats de l'action de  $\text{Cl}_5\text{P}$  sur le menthol,  $\text{ClH}$  n'intervient pas;  $\text{ClH}$  ne réagit sur le menthol qu'à température assez élevée, en autoclave, et donne alors 75 0/0 de chlorure de menthyle et 25 0/0 de chlorure de néomenthyle.

**Hydrolyse et alcoolyses;** HÜCKEL W. (*Ann.*, 1939, 540, 274-284). — Etude théorique des réactions d'hydrolyse et d'alcoolyses en prenant pour exemples : 1° des chlorures non oxygénés : chloroforme,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{NCl}_3$ ; 2° des chlorures oxygénés : chlorure de thionyle,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}$ .

**Substances chimiques de combat. XII. Spectre d'absorption dans l'ultra-violet de courtes longueurs d'onde de substances attaquant le nez et la gorge, de poisons des poumons et de poisons de la peau;** MOHLER H. et SORGE J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 235-239). — Etude, en vue d'identification et de dosage, des spectres d'absorption pour les longueurs d'onde comprises entre 250 et 185  $m\mu$ , des substances suivantes : chlorures de diphenylarsine, cyanure de diphenylarsine, chlorure de phénarsazine (Adamsit), chloropicrine, dichlorure d'éthylarsine, dichlorure de  $\beta$ -chloro-vinylarsine, chlorure de  $\beta$ -dichlorodivinylarsine,  $\beta$ ,  $\beta'$ ,  $\beta''$ -trichlorotrivinylarsine, ypérite. Pour le chlorure de phénarsazine, l'étude a été étendue de 185  $m\mu$  jusqu'au visible. (Allemand.)

## COMPOSÉS ACYCLIQUES

**La réaction de Fittig avec les  $\alpha,\omega$ -dibromo-paraffines;** VAN ALPHEN J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 580-582). — Des  $\alpha,\omega$ -diphényl-paraffines, à l'exception du diphényl-1,2-éthane, peuvent être obtenues avec de bons rendements par la réaction de Fittig entre le bromobenzène, Na et l' $\alpha,\omega$ -dibromo-paraffine. Avec le dibromo-1,10-décane, il se forme aussi des diphényl-paraffines plus élevées. (Anglais.)

**Huiles lubrifiantes synthétiques à partir de l'éthylène et de gaz renfermant de l'éthylène par polymérisation;** HESSELS W. J., VAN KREVELEN

D. W. et WATERMAN H. I. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 697-702). — Les diverses méthodes de polymérisation de l'éthylène décrites dans la littérature donnent un faible rendement en huiles lubrifiantes. Les fractions à poids moléculaires élevés sont fortement non saturées et cycliques. Les auteurs ont découvert une nouvelle méthode de polymérisation de l'éthylène ou de gaz contenant de l'éthylène. On opère sous une pression élevée en présence d'un diluant liquide et en employant  $\text{Cl}_3\text{Al}$  comme catalyseur combiné avec l'action du Ni ou d'alliages de Ni. La température à laquelle se fait la réaction est inférieure à  $100^\circ$ ; 70 à 80 0/0 du

produit de la réaction est constitué par des huiles lubrifiantes ayant un indice de viscosité de 70 à 100. La vitesse de la réaction est élevée. (Anglais.)

**L'hydro-polymérisation catalytique de l'acétylène. I-II;** AMEMiya T. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, 42, 329 B-330 B). — Les températures les plus favorables pour l'hydro-polymérisation de l'acétylène en présence d'un catalyseur Fe-Ni-kieselguhr (95 : 5 : 1000) se trouvent entre 250 et 290° pour un mélange gazeux  $C_2H_2 : H_2 = 1 : 4$ . La quantité de kieselguhr la meilleure comme support dans le catalyseur est de 30 g pour 3 g de catalyseur métallique. Lorsque le catalyseur est préparé par la méthode de précipitation, les solutions de nitrates de Fe et de Ni ne doivent renfermer que 0,1 g de chaque métal par  $cm^3$  de solution. Le meilleur agent de précipitation est  $CO_3K_2$  à une concentration de 0,1-0,5 n. Le précipité doit être soigneusement débarrassé de l'excès de  $CO_3K_2$  et des ions  $NO_3^-$ . La réduction du catalyseur est complète à 400° dans un courant de  $H_2$  en 1 heure. Le rendement maximum en produit liquide avec le catalyseur Fe-Ni-kieselguhr (95 : 5 : 1000) est de 455,6  $cc/m^3$   $C_2H_2$  pour un mélange gazeux de  $C_2H_2 : H_2 = 1,4$  à 270°. On a étudié les variations de l'activité catalytique des catalyseurs Fe-Ni-kieselguhr en fonction de leur teneur en Ni. Les catalyseurs les plus actifs sont ceux renfermant de 0 à 15 0/0 de Ni. Les rendements en éthylène et en produits liquides sont optimum avec un catalyseur renfermant 5 0/0 de Ni. Au delà de 15 0/0 de Ni, l'activité des catalyseurs pour l'hydro-polymérisation de l'acétylène décroît brusquement. Les teneurs en Ni (0 à 15 0/0 environ) pour lesquelles l'activité des catalyseurs Fe-Ni-kieselguhr est la plus grande correspondent à la phase  $\alpha$  des alliages binaires Fe-Ni qui est une solution solide de Fe  $\alpha$  et de Ni ayant la structure cristalline d'un réseau cubique à corps centré. De sorte que l'on peut conclure qualitativement que le réseau cubique à corps centré des catalyseurs Fe-Ni est favorable à l'hydro-polymérisation de  $C_2H_2$ . (Anglais.)

**Sur des combinaisons macro-moléculaires. Sur les chlorures de polyvinyles;** STAUDINGER H. et SCHNEIDERS J. (*Ann.*, 1939, 541, 151-195). — Les auteurs ont d'abord polymérisé le chlorure de vinyle; les produits obtenus ont été fractionnés dans des solvants organiques puis analysés; à noter que par chauffage ces chlorures polymérisés perdent un peu d'HCl. Les masses moléculaires d'une série de chlorures de polyvinyles ont été déterminées par la méthode osmomotique et ces valeurs comparées avec celles obtenues par des mesures de viscosité, des essais cryoscopiques ont été également effectués; la plupart des mesures ont été faites dans le dioxane et dans le tétrahydrofurane. On arrive à des degrés de polymérisation de 1.000 à 2.500 soit des masses moléculaires de 60.000 à 150.000. Les auteurs ont également étudié l'action des oxydants:  $MnO_4K, H_2O_2, Cl_2$  et acide chromique, et ont fait des essais avec des polymères mixtes de chlorures et d'acétate de vinyle.

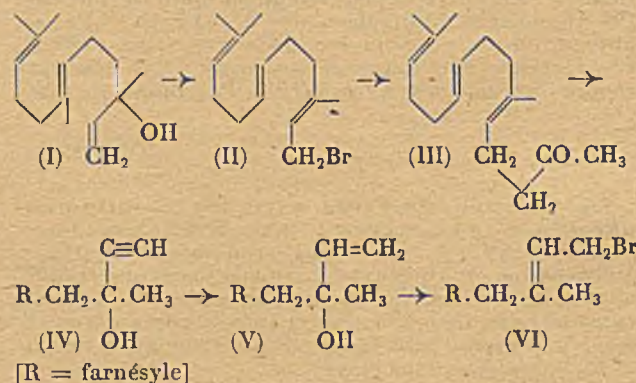
**La préparation des rhodanates d'alcoyles supérieurs (additif);** WAGNER-JAUREGG T., ARNOLD H. et HIPPEHEN H. (*J. prakt. Chem.*, 1940, 156, 260). — (Cf. *Ibid.*, 1940, 155, 216). Dans le mémoire précédent, on avait à tort décrit sous le nom de rhodanate de cinnamyle un produit qui est en réalité le *cinnamyl-sénevol*. Le rhodanate de cinnamyle s'obtient en faisant réagir à froid le bromure de cinnamyle avec SCNK; il se transpose déjà en sénevol par ébullition dans le vide (162° sous 12 mm). Chauffé avec 1 mol. de bromure de cinnamyle dans l'alcool aqueux, il donne un corps F. 111-112° (probablement cinnamylester de l'acide cinnamylthiocarbamique).

**La synthèse des acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -glycérophosphoriques;** OBATA Y. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 30-32). — L'auteur a fait la synthèse des acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -glycérophosphoriques en partant respectivement de l'acétone-glycérine et de la benzylidène-glycérine. Il a constaté que le sel de Ba de l'acide  $\alpha$  ne donne pas de sel double insoluble avec  $(NO_3)_2Ba$  tandis que le sel de Ba de l'acide  $\beta$  en donne un conformément aux résultats obtenus par Karrer et Salomon (*Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 3). (Allemand.)

**Sur la stabilité des deux acides glycérophosphoriques et sur celle de leurs sels;** VERKADE P. E., STOPPELENBURG J. C. et COHEN W. D. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 886-892). — Les sels des deux acides glycérophosphoriques présentent une grande stabilité à l'ébullition dans les solutions fortement alcalines et au chauffage avec la pyridine. Par chauffage dans une solution fortement acide, ces deux acides glycérophosphoriques se transforment facilement l'un dans l'autre. À un  $pH$  de 0,9, les quantités des acides  $\alpha$  et  $\beta$  se trouvant en équilibre sont dans le rapport de 87 à 13. Les auteurs donnent une méthode de préparation du sel disodique  $\alpha$  à partir du sel  $\beta$  commercial. L'hydrolyse des deux acides glycérophosphoriques a été étudiée. Les vitesses d'hydrolyse présentent un maximum dans les environs de  $pH = 3$ . (Allemand.)

**Sur la préparation à l'état pur des sels de sodium des esters alcoylsulfuriques supérieurs;** KIMURA W. et TANIGUCHI H. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, 42, 89 B). — Préparation à l'état pur des sels de Na des esters lauryl-, myristyl-, cétyl- et stéarylsulfuriques et étude de l'hydrolyse de ces sels par ClH en vue du dosage du  $SO_3H_2$  lié organiquement. Le sel de Na de l'ester laurylsulfurique est très facilement hydrolysé. Pour l'ester en  $C_{16}$ , l'hydrolyse doit être prolongée 90 minutes. Avec les esters en  $C_{12}$  et  $C_{14}$ , l'hydrolyse doit durer 4 heures pour obtenir pour S une valeur voisine de la valeur théorique. (Allemand.)

**Contribution à la connaissance des diterpènes (37° communication). Synthèse de l'alcool diterpénique aliphatique géranyl-géranol;** Ruzicka L. et FIRMENICH G. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 392-396). — Par bromuration du nérolidol (I) à  $-15^\circ$  au moyen de  $PBr_3$  en présence de pyridine, on obtient le bromure de farnésyle (II) qu'on condense avec l'ester acétylacétique; le produit de condensation, décomposé par HOK, donne la farnésylacétone (III),  $Eb_{0,5} : 147-148^\circ$ , sur laquelle on fixe une molécule de  $C_2H_5$  suivant la technique de R. G. Gould et A. F. Thompson (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1935, 57, 340). Le géranyl-déhydrolinalol (IV)



obtenu,  $Eb_{0,05} : 129-131^\circ$ , donne par hydrogénation partielle sur palladium le géranyl-linalol (V),  $Eb_{0,1} : 134^\circ$ . Celui-ci, bromé par la même méthode que le nérolidol,



conduit au bromure de géranyl-géranyle (VI), d'où l'on passe à l'acétate correspondant, puis à l'alcool, qu'on purifie par l'intermédiaire de son phthalate. Constantes du géranyl-géranol :  $E_{b,0.07} = 152-153^\circ$ ;  $d_4^{20} = 0,8990$ ;  $n_D^{20} = 1,4962$ . (Allemand.)

**Sur la production du butylène-2.3-glycol par fermentation. I;** SAKAGUCHI K., OHARA K. et KOBAYASHI S. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 148). — Dix souches de bactéries formant du butylène-2.3-glycol avec des rendements de 30 à 40 0/0 à partir du glucose ont été isolées de sols et de matières végétales. Sept de ces souches appartaient à l'espèce *Aerobacter aerogenes* et les 3 autres à l'espèce *Aerobacter cloacae*. Outre le glycol, certaines de ces bactéries forment de grosses quantités de  $C_2H_5OH$ . Les conditions optimum pour la production du glycol sont les suivantes : température  $37-38^\circ$ ,  $pH = 6-7$  et concentration du glucose environ 8 0/0. (Anglais.)

**Recherches sur la synthèse de l'éther isopropylique. VII. Déshydratation de l'alcool isopropylique en éther isopropylique dans une atmosphère de propylène sous pression et quelques expériences supplémentaires;** KATUNO M. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 422 B-424 B). — La déshydratation de l'alcool isopropylique par  $SO_4H_2$  a été réalisée dans un autoclave en opérant dans une atmosphère de propylène sous pression. L'autoclave est chauffé sous agitation pendant plusieurs heures. Dans ces conditions le rendement en  $(i-C_3H_7)_2O$  ainsi que la quantité de  $i-C_3H_7OH$  récupérée sont augmentés. Le propylène récupéré peut servir pour une nouvelle opération et  $i-C_3H_7OH$  peut être déshydraté en  $(i-C_3H_7)_2O$  en évitant presque complètement la formation de  $C_3H_6$ . (Anglais.)

**Recherches sur l'action chimique des décharges électriques. XVIII. Production d'aldéhyde formique au moyen de l'arc électrique en haute et basse fréquence;** BRUNER E. et HOEFER H. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 800-806). — L'utilisation du courant à haute fréquence (107 périodes/seconde) contribue à améliorer très fortement les rendements énergétiques de production de HCHO. La circulation des mélanges gazeux sous pression réduite, associée à l'accroissement de fréquence permet d'éviter les dépôts de charbon qui, à la pression et à la fréquence ordinaires, mettent rapidement les électrodes en court-circuit. On a étudié les mélanges  $CO, H_2$ ;  $CO, CH_4, H_2$ ;  $CH_4, O_2$ ,  $C_2H_6, O_2$ ;  $C_4H_{10}, O_2$ . Les rendements énergétiques les plus élevés (16,6 g de HCHO au kwh.) ont été obtenus en faisant jaillir l'arc dans un mélange  $CH_4, O_2$  à haute teneur en  $CH_4$ , circulant à pression réduite (40 à 50 mm Hg) sur l'arc alimenté par du courant à la fréquence 107. A côté de HCHO, il se forme d'autres composés (alcools, aldéhydes, cétones) à plus d'un atome de C par molécule. Dans le cas de mélanges contenant  $CH_4$ , on a enregistré la production de  $C_2H_2$ . (Français.)

**Formation de formaldéhyde à partir de percarbonate;** REZEK A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1938, **71**, 2486-2488). — Le percarbonate est obtenu par action de  $H_2O_2$  sur un carbonate alcalin en présence de  $O_2Pb$ , ou encore par addition d'un peroxydase provenant de carotte ou de champignon au mélange  $O_2H_2 + carbonate$ . La distillation de l'un ou de l'autre de ces mélanges fournit du formaldéhyde. On la détermine colorimétriquement au moyen du réactif de Schiff ainsi que par le diméthylhydrorésorcinol.

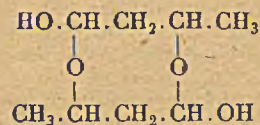
**Recherches sur le catalyseur pour la production de l'acétaldéhyde à partir de l'acétylène;** YANO T. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 299 B-300 B). — Les effets de la température, de la concen-

tration en  $SO_4H_2$  et des agents oxydants sur la vie du catalyseur (sel de Hg et  $SO_4H_2$ ) permettant d'obtenir  $CH_3CHO$  à partir de  $C_2H_2$  ont été étudiés. L'élévation de la température à  $50-65^\circ$  diminue la vie des catalyseurs, tandis que l'augmentation de la concentration du  $SO_4H_2$  la prolonge. L'agitation du mélange en réaction augmente la vitesse de réaction. L'addition de sulfate ferrique, d'acétate ferrique ou de  $MnO_2$  augmente de 3 à 4 fois la durée de vie du catalyseur. On peut employer comme catalyseur Hg métallique mélangé à  $MnO_2$  et dans ce cas le rendement en acétaldéhyde est de 78,45 0/0. (Anglais.)

**L'oxydation de l'acétaldéhyde à l'état gazeux par l'oxygène;** BODENSTEIN M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 480-485). — Des anciennes recherches sur cette réaction ont été poursuivies et ont conduit à la notion que les chaînes de réactions commencent à la paroi. Ces réactions commencent par une transposition de l'aldéhyde avec la forme activée du peracide et se terminent soit par une scission de ce dernier, soit par sa réaction avec  $O_2$ . La forme active du peracide est le radical  $CH_3C(=O)(-O-O-)$ , celle de l'aldéhyde est le radical acétyle. Cette conception est en accord avec les observations faites par les différents chercheurs. (Allemand.)

**Acétylformoine I. Sa préparation;** NODZU R. et KUNITIKA S. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 211-214). — L'acétylformoine ( $C_6H_8O_4$ ) a été obtenue en condensant le méthylglyoxal sous l'action du cyanure de potassium, aiguilles jaune pâle, F.  $81-82^\circ$ . Cette substance s'oxyde très facilement à l'air. Elle réduit la liqueur de Fehling et par addition de  $Cl_3Fe$ , elle donne une coloration bleu verdâtre qui disparaît par agitation de la solution. Oxydée par  $MnO_4K$ , l'acétylformoine donne  $CH_3CO_2H$ . (Anglais.)

**Sur quelques propriétés de l'aldol et la constitution du p-aldol;** HORI M. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1941, **17**, 1). — A la température ordinaire, l'aldol est une substance assez fluide. La description de l'aldol comme un liquide visqueux peut être due à des observations faites sur de l'aldol partiellement polymérisé en p-aldol. Par suite de sa facile polymérisation, il est difficile d'obtenir des valeurs exactes pour la densité de l'indice de réfraction de l'aldol. L'auteur donne les valeurs approximatives suivantes :  $D_4^{20} = 1,0182$ ,  $n_D^{20} = 1,4292$ . L'aldol se combine avec le bisulfite de Na en milieu acide. Le p-aldol a probablement la constitution suivante :



(Anglais.)

**Sur la stabilisation des composés cétoniques par acétalisation;** KÜHN M. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 103-149). — Par suite de leur aptitude à former des peroxydes, les acétals cycliques des aldéhydes et des cétones peuvent être utilisés comme catalyseurs de polymérisation. En vue de cette application, l'auteur a préparé un grand nombre de cétals cycliques de cétones simples, d'aminocétones et d'esters cétoniques. Sa méthode consiste à faire bouillir la cétone et le glycol en solution dans le benzène en présence d'une trace d'acide sulfurique ou benzenesulfonique, en éliminant la quantité calculée d'eau par distillation azéotropique. Dans le cas des aminocétones, on opère sur leur chlorhydrate ou leur sulfate préalablement déshydraté. Les peroxydes peuvent se former par l'action des rayons

ultra-violet sur les cétons en présence d'oxygène. Pour catalyser les polymérisations en solution homogène, seuls entrent en ligne de compte les peroxydes solubles dans les solvants organiques (cétons des cétones simples et des esters cétoniques). Mais pour les polymérisations en émulsion, il est intéressant d'avoir des substances à la fois hydrosolubles et liposolubles (comportant un reste alcoyle en  $C_2$  au moins, avec un groupe COOH ou ammonium quaternaire). Principaux cétons préparés : *oxypropylencétal de la cyclohexanone* (obtenu avec le glycérol),  $Eb_{15}$  : 133-135°, *ester chloracétique*,  $Eb_{15}$  : 170-174°. *Chloro-1-propylène 2.3-cétons du camphre*,  $Eb_{17}$  : 146°, de l'*acétophénone*,  $Eb_{15}$  : 138-140° (obtenus avec la monochlorhydrine du glycérol). *Ethylencétons de l' $\omega$ -chloracétophénone*, F. 67°,  $Eb_{15}$  : 144-146°, de l' *$\omega$ -bromacétophénone*, F. 60-61°,  $Eb_{11}$  142°, de la *monobromacétophénone*,  $Eb_{16}$  : 76-78°, de la *dibromacétophénone*,  $Eb_{16}$  : 113°, de la *monochloracétophénone*,  $Eb_{18}$  : 62-64°, de la *dichloracétophénone*,  $Eb_{12}$  : 105° (obtenus avec l'éthylèneglycol); on n'a pas réussi à obtenir l'éthylencétal de la vinylméthylcétone. *Ethylencétons de la  $\gamma$ -diéthylaminopropylméthylcétone*,  $Eb_{15}$  : 116°, de la  *$\beta$ -diéthylaminoéthylméthylcétone*,  $Eb_{180}$  : 208°,  $Eb_{13}$  : 93-94° (ce dernier donne avec le bromure de dodécyle un sel quaternaire fortement émulsionnant), de la  *$\beta$ -cyclohexyl- $\beta$ -éthylamino-éthylméthylcétone*,  $Eb_{14}$  : 166°, de l' *$\alpha$ -cyclohexyl-méthylamino-méthylcyclohexanone*,  $Eb_{14}$  : 190-192°,  $Eb_1$  : 160-162°, de la  *$\beta$ -cyclohexyl-aminoéthyl-méthylcétone*,  $Eb_{18}$  : 162-163°. de la *diacétonéthylamine*,  $Eb_{14}$  : 84-86°. On a préparé les cétons suivants de l'*acétylacétate d'éthyle* : *éthylencétal*,  $Eb_{25}$  : 111-116°, *oxypropylencétal*,  $Eb_{14}$  : 145°, *chloro-1-propylène-2.3-cétal*,  $Eb_{13}$  : 132°,  *$\Delta$ -1.2-propylène-2.3-cétal*,  $Eb_{23}$  : 118-120°, *phénoxy-1-propylène-2.3-cétal*,  $Eb_{11}$  : 198°, *p-isocetylphénoxy-1-propylène-2.3-cétal* la saponification de ce dernier donne un produit émulsionnant). On a encore préparé les *éthylencétons de la benzylacétate d'éthyle*,  $Eb_{11}$  : 178-179°, du *dodécylacétate d'éthyle*,  $Eb_{25}$  : 184-186° (saponification donne émulsionnant), de l' *$\alpha$ -acétylglutarate de méthyle*  $Eb_{15}$  : 168-170°, du *pyruvate d'éthyle*,  $Eb_{15}$  : 80-81°, le *bis-éthylencétal du phénacyl-acétylacétate d'éthyle*, F. 62-64°,  $Eb_{0.5}$  : 174-178°.

**Hydrogénation d'une cétone supérieure avec des catalyseurs renfermant principalement du cuivre, du cobalt et du cérium sous la pression atmosphérique;** KINO K. et KATO S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, 42, 362 B). — Etude de l'hydrogénation d'une cétone F. 75°, 5-78° préparée à partir de l'acide stéarique commercial avec des catalyseurs renfermant principalement du Cu ou du Co à 100°, 150°, 200° et 250°. La température optimum d'hydrogénation de la cétone en alcool secondaire est 150°. Avec les catalyseurs suivants : Cu-Co, Co-Cu, Co-Ni et Ni-Ca, on obtient un bon rendement en alcool secondaire tandis qu'avec les catalyseurs Cu, Cu-Zn, Cu-Ag, Cu-Cr, Cu-Ce, Cu-Ba, Co, Ce et Ni-HOK, le rendement est très mauvais. (Anglais.)

**La préparation d'un alcool secondaire supérieur à partir d'une cétone supérieure par hydrogénation sous des pressions de 5 et 20 atmosphères;** KINO K. et KATO S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, 42, 363 B). — Sous une pression de 5 atmosphères et avec un catalyseur Co-Ni, l'hydrogénation de la cétone F. 75°, 5-78° préparée à partir de l'acide stéarique commercial se fait très facilement et la formation de l'alcool secondaire est quantitative. Avec les catalyseurs Cu-Co et Ni-Ca, on obtient aussi de bons rendements. Sous une pression de 20 atmosphères, la formation d'alcool secondaire est quantitative avec les catalyseurs suivants : Cu-Zn, Cu-Co, Cu-Ce, Co-Ni, Co-Cu et Ni-Ca. (Anglais.)

**Recherches sur le catalyseur pour la préparation de l'acide acétique à partir de l'acétylène;** YANO T. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, 42, 297 B-298 B). — Dans le but d'oxyder  $CH_2=CHO$  en  $CH_3CO_2H$  par  $O_2$  atmosphérique, les catalyseurs suivants :  $SO_4Co \cdot 7H_2O$ ,  $Cr_2O_3 \cdot K_2$ ,  $MnO_2 \cdot K$ ,  $CrO_4 \cdot K_2$ ,  $(SO_4)_3Fe_2$ ,  $(CH_3CO)_2Cu$  et  $MnO_2$ , ont été étudiés ainsi que les conditions de température les plus favorables.  $MnO_2$  ne peut être employé que lorsque le mélange ne contient pas d'eau. La quantité de  $MnO_2$  utilisée doit être moindre que le 1/200 de la quantité de  $CH_3CO_2H$ . Le mélange doit renfermer une quantité d'acétaldéhyde qui est 5-10 0/0 de celle de  $CH_3CO_2H$  et la température optimum de la réaction est 30°.  $SO_4Co \cdot 7H_2O$  est un bon catalyseur à 40° et son activité n'est pas diminuée par la présence de  $H_2O$ . Les autres composés étudiés ne peuvent pas servir comme catalyseurs. (Anglais.)

**Oxydation catalytique de l'acide formique par l' $O$  du nitrite à 20° en présence d'un ou de plusieurs hydroxydes métalliques. Oxyde et hydrate d'oxyde amorphes et cristallisés. II;** KRAUSE A. et FULANSKA J. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 634-637). — On avait déjà étudié l'oxydation de l'acide formique par  $O_2$  en présence de catalyseurs tels que des mélanges d'hydroxydes métalliques amphotères. Les auteurs étudient l'oxydation par  $NO_2Na$  avec ces mêmes catalyseurs. Les hydroxydes employés sont ceux de Fe, Cu, Mg ou bien un polyorthohydroxyde ferrique. Après avoir laissé en contact pendant un temps déterminé (de 200 minutes à 24 h.) l'acide formique, le nitrite et le catalyseur, on titre, par NaOH 0,02N avec la phénolphthaléine comme indicateur, l'acide non oxydé.

**L'effet du nickel réduit sur l'addition de l'acide bromhydrique à l'acide undécénoïque dans divers solvants;** TAKEBAYASHI M. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, 15, 113-115). — BrH se fixe sur l'acide undécénoïque en solution dans le toluène en donnant, en l'absence de  $O_2$ , de l'acide bromo-10-undécénoïque presque pur. Si on opère en présence de Ni réduit, le produit formé renferme environ 1/3 d'acide bromo-11-undécénoïque. On a étudié l'addition de BrH à l'acide undécénoïque en présence de Ni réduit dans les solvants suivants :  $C_6H_6$ , toluène, ligroïne,  $CH_3CO_2H$ , éther,  $CHCl_3$  et  $CCl_4$ . Dans  $C_6H_6$ , le toluène, la ligroïne et  $CCl_4$ , l'addition se fait comme dans le toluène. Dans  $CH_3CO_2H$  et l'éther, Ni réduit est attaqué par BrH et il se forme très peu d'acide bromo-11-undécénoïque. (Anglais.)

**L'influence des aldéhydes et des hydroxyaldéhydes sur l'addition de l'acide bromhydrique à l'acide undécénoïque en présence et en l'absence d'oxygène ou de nickel réduit;** TAKEBAYASHI M. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, 15, 116-118). — Etude de l'action des aldéhydes suivants : propylique, crotonique, benzoïque et salicylique sur l'addition de BrH à l'acide undécénoïque dans  $C_6H_6$ . Les aldéhydes propylique, benzoïque et salicylique n'ont aucune action. L'aldéhyde crotonique renfermait un peu de peroxyde et il s'est formé un peu d'acide bromo-11-undécénoïque. L'influence des aldéhydes et des hydroxyaldéhydes sur les effets de  $O_2$  et de Ni réduit a été étudiée. Les aldéhydes benzoïque et salicylique n'ont aucune action. L'aldéhyde protocatéchique et la vanilline exercent une action inhibitrice sur les actions de  $O_2$  et de Ni réduit, mais elle est beaucoup plus faible que celles de la catéchine et de l'hydroquinone. (Anglais.)

**Activité catalytique des phtalocyanines dans l'auto-oxydation de l'huile de lin et du linoléate de méthyle;** TAMAMUSHI B. et TOHMATSU (*Bull. Chem.*

*Soc. Japan*, 1940, 15, 223-226). — Les phthalocyanines métalliques ont une action catalytique très nette sur l'auto-oxydation de l'huile de lin et du linoléate de méthyle.  $\text{Cl}_2\text{Fe}$ -phthalocyanine est un catalyseur très actif tandis que les phthalocyanines de Mg et de Cu sont beaucoup moins actives. (Anglais.)

**Composés macromoléculaires. CCXLVII. Sur la constitution des matières artificielles à degré de polymérisation élevé;** STAUDINGER H. et WARTH H. (*J. prakt. Chem.*, 1940, 155, 261-298). — Les matières artificielles étudiées ici sont des acétates de polyvinyle, des alcools polyvinyliques, des esters méthyliques d'acides polyacryliques et polyméthacryliques, dont le procédé de préparation est indiqué. On détermine les poids moléculaires par des mesures osmotiques, et on mesure la viscosité des solutions dans le chloroforme et l'acétone, pour calculer les valeurs de la constante  $K_m$  de la formule de Staudinger (qui s'applique aux substances macromoléculaires linéaires):

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = K_m \cdot P$$

( $\eta_{sp}$  = viscosité spécifique;  $c$  = concentration;  $P$  = degré de polymérisation). On constate que les produits étudiés n'obéissent pas à cette loi de viscosité;  $K_m$  décroît d'une manière continue quand  $P$  augmente. On montre que cette anomalie ne peut s'expliquer par des ramifications résultant de réactions secondaires (comme c'est le cas pour les polyesters). On est amené à penser qu'il existe 2 groupes de molécules filiformes: 1° celles qui, relativement rigides, restent allongées en solution et obéissent à la loi ci-dessus (celluloses et leurs dérivés); 2° celles qui en solution se replient sur elles-mêmes, d'autant plus que la molécule est plus longue (cas des substances étudiées ici). Seules les mesures osmotiques permettent de calculer le degré de polymérisation réel de ces dernières. Les déterminations viscosimétriques donnent une idée de la longueur de ces molécules en solution.

**Sur l'hydrolyse des graisses et des esters d'acides gras (III);** ONO T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc.*, 1939, 15, 148-150). — La lipase du pancréas a un pouvoir hydrolytique plus actif sur les huiles de poissons, aux basses températures, que la lipase du ricin, mais pour les huiles végétales à 30°, on observe un phénomène inverse. L'action de la lipase du ricin est énormément retardée par les acides gras supérieurs non saturés qui se produisent pendant l'hydrolyse des huiles de poissons. (Anglais.)

**Sur l'hydrolyse des graisses et des esters d'acides gras;** ONO T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, 15, 157). — L'action de la lipase du ricin est inhibée par les acides gras dans l'ordre suivant: les acides gras non saturés supérieurs de l'huile de sardine, les acides caprique, ricinoléique, palmitique et oléique. Ces acides sont sans action sur la lipase pancréatique. Les huiles oxydées sont difficilement hydrolysées par la lipase du ricin et  $\text{H}_2\text{O}_2$  arrête complètement l'activité de cette lipase. La lipase pancréatique n'est pas inhibée par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La quantité d'eau employée pour émulsifier l'huile a une grande influence sur la vitesse d'hydrolyse. Pour obtenir une valeur constante de  $K$  (coefficient de vitesse de réaction), il faut employer 5-8  $\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$  et 0,2 g de graisse. Dans une solution de glycérine à 30 0/0, l'action de la lipase pancréatique est diminuée de 50 0/0. L'alcool inhibe l'action de la lipase à des concentrations supérieures à 10 0/0 et l'acétone semble l'activer à une concentration de 10 0/0. (Anglais.)

**Sur l'hydrolyse des graisses et des acides gras. V;** ONO T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 14-15). — Un certain nombre de triglycérides ont été préparés. Pour l'hydrolyse des triglycérides des acides gras saturés ( $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ ) par la lipase pancréatique, la vitesse d'hydrolyse diminue proportionnellement au poids moléculaire. Pour les triglycérides des acides non saturés ( $\text{C}_{18}$  et  $\text{C}_{22}$ ), il n'y a aucune relation entre la vitesse de réaction et le poids moléculaire, mais à basse température la vitesse de réaction dépend du nombre de doubles liaisons dans le glycéride. (Anglais.)

**Sur l'hydrolyse des graisses et des esters d'acides gras. VI;** ONO T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 29-30). — Les triglycérides sont moins facilement attaqués par la lipase du ricin que par la lipase pancréatique. L'auteur a préparé 46 esters d'acides organiques (aliphatiques et aromatiques) avec les alcools suivants: méthylique, *n*- et *iso*-propylique, *n*- et *iso*-butylique et amylique, et a étudié leur hydrolyse par les lipases du ricin et du pancréas. L'accroissement du nombre d'atomes de C dans le groupement alcoyle diminue la vitesse d'hydrolyse des esters. Dans le cas des esters, il n'y a pas de relation entre la vitesse d'hydrolyse des esters et le nombre d'atomes de C de l'acide gras comme dans le cas des triglycérides. Les esters des acides gras non saturés sont plus rapidement attaqués que ceux des acides saturés ayant le même nombre d'atomes de C. Les esters méthyliques et éthyliques des acides formique, acétique, valérique, benzoïque, salicylique et phthalique sont très difficilement hydrolysés par ces 2 lipases. Les différences dans l'hydrolyse des esters *n*-butyliques et des esters isobutyliques ne sont pas dues aux structures différentes de l'alcool, mais à la densité des esters. Les différences dans l'hydrolyse des esters *n*-propyliques et isopropyliques peuvent être attribuées entièrement à la structure des alcools. (Anglais.)

**Sur l'hydrolyse des graisses et des esters d'acides gras. VII;** ONO T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 41-42). — La vitesse de saponification des triglycérides, diglycérides et monoglycérides des acides stéarique, palmitique et oléique augmente lorsque l'on passe des triglycérides aux monoglycérides. Le rapport des coefficients de la vitesse de réaction de la monostéarine et de la tristéarine est plus grand que celui de la monooléine et de la trioléine. Les triglycérides mixtes comme l' $\alpha$ -oléodistéarine et la  $\beta$ -morocodistéarine sont plus facilement hydrolysés que les triglycérides simples comme la tristéarine. (Anglais.)

**Sur l'hydrolyse des graisses et des esters d'acides gras. VIII;** ONO T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 87-88). — Dans l' $\alpha$ - et la  $\beta$ -oléodistéarine, les radicaux de l'acide oléique sont saponifiés à 30° avec la même vitesse que dans le système homogène, mais ils sont séparés plus facilement que les radicaux de l'acide stéarique. Dans l'hydrolyse des huiles de poisson par la lipase et HOK à basse température ( $-10^\circ$ ), les radicaux des acides gras non saturés supérieurs sont séparés plus rapidement que ceux des acides non saturés inférieurs et des acides saturés. (Anglais.)

**Sur la réduction des amides des acides gras à haute pression. I;** UENO S. et TAKASE S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, 42, 409 B). — Etude de la réduction des amides des acides laurique, myristique et palmitique en amines secondaires suivant les réactions:  $\text{RCONH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{RCH}_2\text{NH}_2 + \text{RCH}_2\text{NH}_2 \rightarrow (\text{RCH}_2)_2\text{NH} + \text{NH}_3$ . La réduction s'effectue dans une solution de dioxane en présence du catalyseur ( $\text{CuO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ) renfermant un peu de Ba sous une pression de 100 à 200 atmosphères

et à des températures comprises entre 245° et 310°. On a obtenu ainsi les 3 amines secondaires suivantes : amine didodécylique, amine ditétradécylique et amine dicétylique. (Anglais.)

**Élaïdination;** BERTRAM S. H. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 650-652). — L'auteur expose une nouvelle hypothèse expliquant le mécanisme de l'élaïdination. L'élaïdination est produite par une addition suivie par l'élimination de composés hydrogénés instables. Cette hypothèse est en accord avec les faits connus et explique le fait que l'élaïdination doit être une réaction d'équilibre. L'auteur confirme que l'acide élaïdique doit être la forme *cis*. (Anglais.)

**Odeur et constitution dans la série des déca-lactones et des undéca-lactones;** STOLL M. et BOLLE P. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1547-1553). — L'intensité de l'odeur augmente et se modifie avec l'élargissement du cycle lactonique. Dans le cas de  $\gamma$  lactones la double liaison ne produit pas une augmentation sensible de l'intensité de l'odeur; la  $\gamma$  déca-lactone ayant une double liaison *cis* a une odeur plus douce et plus fleurie; la ramification de la chaîne augmente un peu l'intensité de l'odeur tout en appuyant sur la note fleurie: les lactones obtenues par action de l'acide  $\text{SO}_4\text{H}_2$ , mélange d'isomères de position et d'isomères stériques ont une odeur plus pénétrante et moins fine. Les auteurs ont préparé; la lactone de l'acide hydroxy-5-undécylique-1 selon Baeyer et Villiger (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1899, **32**, 3625); les lactones du méthyl-4-hydroxy-4-décène-7-oïque-1 et de l'hydroxy-4-décène-7-oïque-1 par condensation avec le chlorure et l'iodure de *cis*-hexényl-magnésium de l'éther lévulinique, ou de l'éther  $\beta$ -formylpropionique: on aboutit directement à la lactone; la lactone de l'hydroxy-4-undécène-8-oïque-1 par action du chlorure de *cis*-nonadiényle-2.6 sur le malonate d'éthyle monosodé, décarboxylation et chauffage de l'acide undécadiénique obtenu avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  à 80 0/0: la lactone de l'acide (*cis*-hexényl-3.4)-2-hydroxy-4-valérianique par condensation de l'iodure d'hexényl avec le malonate d'éthyle monosodé, puis avec le bromure d'allyle, l'hexénylallylmalonate d'éthyle formé est saponifié puis décarboxylé et l'acide diénique qui en dérive est lactonisé par  $\text{SO}_4\text{H}_2$ . (Français.)

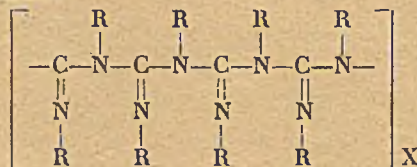
**Etude des combinaisons étherées. XXI. Hydrolyse acide des esters et des éthers de carbonate de dialcoyle;** PALOMAA M. H., SALMI J. et SUOJA K. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 313-317). — Un carbonate de formule  $\text{ROCOOR}'$  où R' est un groupe alcoyle tertiaire peut-il être hydrolysé? L'auteur a expérimenté sur des carbonates où R' est un groupe butyle tertiaire et où R est respectivement le *n*-propyle et l'éthyle. Ces produits sont hydrolysés et la scission se fait ainsi:  $\text{R-OCOO R}'$ .

**Sur la synthèse et les propriétés de l'isocystéine et l'isocystine;** SCHÖBERL A. et BRAUN H. (*Ann.* 1939, **542**, 274-291). — La meilleure préparation de l'isocystéine consiste à réduire par  $\text{Sn} + \text{ClH}$  le disulfure  $[\text{NH}_2\text{.CH}_2\text{.CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{.S}]_2$  obtenu par l'action de  $\text{Na}_2\text{S}_2$  sur l'acide  $\alpha$ -bromo- $\beta$ -aminopropionique  $\text{NH}_2\text{.CH}_2\text{.CHBr.CO}_2\text{H}$ , bromhydrate, F. 188-190°, ester méthylique, F. 123-125° (déc.), cet acide  $\alpha$ -bromé s'obtient en hydrolysant par  $\text{BrH}$  l' $\alpha$ -bromo- $\beta$ -phthalyl-alanine  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N.CH}_2\text{.CHBr.CO}_2\text{H}$ , F. 169-171°, qui résulte de la bromuration de la *N*-phthalyl- $\beta$ -alanine,

F. 150-151°, préparée en chauffant l'anhydride phthalique avec la  $\beta$ -alanine à 160°. Pour la préparation de l'isocystine, l'oxydation de l'isocystéine par I est préférable à l'oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Pour la préparation de l'acide  $\alpha$ -chloro- $\beta$ -aminopropionique, chlorhydrate, F. 134-135°, il est préférable de partir de l'isoserine, dont OH est facilement remplacé par Cl, par l'intermédiaire de la phthalylisoserine  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N.CH}_2\text{.CHOH.CO}_2\text{H}$ , F. 196-197°, ester méthylique F. 106-108°, dérivé acétylé de ce dernier, F. 135-137°; la réaction de  $\text{PCl}_5$  sur l'ester méthylique donne, avec le dérivé chloré:

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N.CH}_2\text{.CHCl.CO}_2\text{.CH}_3$ , F. 119-120°, l'ester monophosphorique de la *N*-phthalylisoserine, F. 186-187°.

**La carbodiimide;** ZETSCHE F. et FREDRICH A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 363-365). — Les auteurs ont employé la  $\beta$ -carboditoylimide. La forme  $\beta$  est une poudre blanche, poreuse qui, au microscope, ne présente aucune forme cristalline, F. 148-149°. Elle donne en fondant la forme  $\alpha$ -monomère. Cette transformation se fait aussi par distillation dans le vide. La substance est insoluble dans les solvants usuels. Elle n'est qu'à peine attaquée par chauffage avec l'alcool contenant  $\text{ClH}$ ; elle donne de la ditolylurée symétrique. Cette forme  $\beta$  en suspension dans l'éther, plusieurs jours, à la température ambiante donne par action de l'acide trichloracétique l'uréide de cet acide, de même avec l'acide oxalique. Les auteurs recherchent la teneur en forme monomère  $\alpha$ , ainsi qu'en forme polymère  $\beta$ . Le rapport entre la forme monomère  $\alpha$  et la forme polymère  $\beta$  rappelle celui de la formaldéhyde et de la paraformaldéhyde. On propose pour la forme  $\beta$  une structure en chaîne:



**Remarques sur la constitution de l'hydroxylamine, de son acide  $\alpha$ -sulfonique et de la bétaine de l'acide  $\alpha$ -sulfonique de l'oxyde à l'azote de la pyridine;** BAUMGARTEN P. et ERBE H. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1938, **72**, 2603-2606). — La réaction de l'hydroxylamine sur une solution alcaline d'hydroxyde ferreux est la suivante:  $2\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3\text{NH}_2\text{OH}$  agit ici comme oxydant, ce qui conduit à supposer l'existence d'une forme tautomère (I) oxyde d'ammoniac (Haber). Le composé  $\text{H}_2\text{NOCH}_3$  par contre devrait correspondre à la forme oxy de l'hydroxylamine. Or en fait, ce produit agit aussi comme oxydant vis-à-vis de l'hydroxyde ferreux. Par contre l'hydroxylamine méthylée à l'azote pouvait avoir la forme oxyde (II) semble-t-il, et néanmoins ce produit n'oxyde pas l'oxyde ferreux sensiblement plus vite que l'*o*-méthylhydroxylamine. Les auteurs montrent qu'un dérivé de l'hydroxylamine qui ne peut exister sous forme oxyde favorise l'oxydation de l'hydroxyde ferrique. Cette réaction ne peut donc servir à caractériser la forme oxyde:



## COMPOSÉS AROMATIQUES

**Mécanisme de l'influence des substituants sur la réactivité des dérivés benzéniques;** SCHWARZENBACH, G. et RUDIN E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**,

360-376). — On envisage la possibilité des influences suivantes des substituants du noyau: effet électrostatique exercé sur le voisinage de la molécule, effet élec-

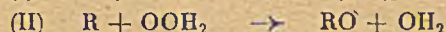
tronique sur le groupe réactif, modifiant, soit la polarité du groupe, soit le caractère des doubles liaisons éventuelles (résonance). Les mesures potentiométriques d'acidité de phénols et de thiophénols substitués montrent que la différence  $p_K$  (phénol) —  $p_K$  (thiophénol), pour une même substitution en para par rapport à OH ou SH, est constante, sauf avec les substituants  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ , et à un moindre degré  $\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$ , qui comportent des liaisons doubles. Ces exceptions indiquent que l'influence des substituants est alors un effet de résonance; avec les substitutions en méta, ces exceptions ne se retrouvent pas, ce qui correspond à l'impossibilité de l'effet de résonance dans ce cas. La possibilité, dans certains cas, d'une influence purement électrostatique du substituant a fait l'objet, de la part de L. P. Hammet (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 96), d'objections que les auteurs discutent.

(Allemand.)

**Quelques observations sur l'hydrogénation du benzène sous pression élevée. I. Expériences réalisées à l'aide d'un autoclave tournant; ANDO S.** (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 391 B-393 B). — Etude de l'hydrogénation de  $\text{C}_6\text{H}_6$  et du cyclohexane sous des pressions de 216-260 atmosphères en présence de  $\text{M}_2\text{O}_3$  et de S comme catalyseur. Les produits obtenus ont été analysés. On n'a pas trouvé de  $\text{C}_6\text{H}_6$  dans les gaz formés. Dans l'hydrogénation de  $\text{C}_6\text{H}_6$ , il se produit toujours une certaine quantité de cyclohexane et de méthylcyclopentane. Dans le cas du cyclohexane, il se forme une quantité assez considérable de méthylcyclopentane tandis que la formation de  $\text{C}_6\text{H}_6$  est négligeable.

(Anglais.)

**Oxydation catalysée par l'acide pervanadique de carbures d'hydrogène non saturés au moyen d'eau oxygénée. I. Marche générale de la réaction et produits primaires d'oxydation; TREIBS W.** (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 7-11). — Suivant la structure symétrique ou non symétrique que l'on attribue à l'eau oxygénée on peut prévoir différents produits d'oxydation :

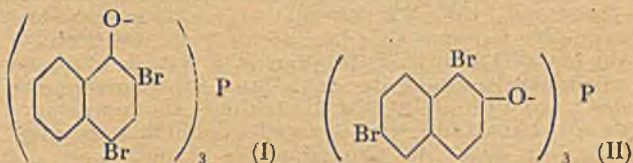


Or les produits d'oxydation primaire sont des  $\alpha$ -oxydes et des  $\alpha$ -alcools non saturés. On opère à froid dans un solvant non aqueux. Le rendement en  $\alpha$ -oxydes est d'autant meilleur que la température est plus basse et la solution plus concentrée, les meilleurs résultats s'obtiennent avec des carbures d'hydrogène non ramifiés, à double liaison terminale :  $\alpha$ -octylène,  $\alpha$ -décylène. Par contre les  $\alpha$ -oxydes de cyclooléfines : pinène,  $\Delta_4$ -carène sont très instables. Les alcools non saturés  $\alpha, \beta$  forment la majeure partie de l'oxydation par  $\text{O}_2\text{H}_2$  des cyclooléfines les plus simples sans chaînes latérales (cyclohexène, tétraline). Ces alcools sont peu stables, ils s'oxydent partiellement en cétones  $\alpha, \beta$  non saturés.

**Combinaisons iodées comme agents d'oxydation; GRIEGER R., BEUCKER H.** (*Ann.*, 1939, **541**, 218-238). — Etude de l'activité oxydante de combinaisons iodées et comparaison avec le triacétate de plomb. Un certain nombre de dérivés ont été préparés et utilisés comme agents d'oxydation; ont été étudiées : les réactions de l'anethol avec le tolyl-iodoso-acétate; du cyclopentadiène avec le phényl-iodoso-acétate, le p-nitrophényl-iodoso-acétate et le xylyl-2.4-iodoso-acétate; en général les dérivés ayant des substituants positifs ( $\text{CH}_3$ ) sont plus actifs, la vitesse de réaction étant diminuée par les substituants négatifs. On a également fait des essais de scission de l'hydrobenzoïne avec le phényl-iodoso-acétate ainsi qu'avec le

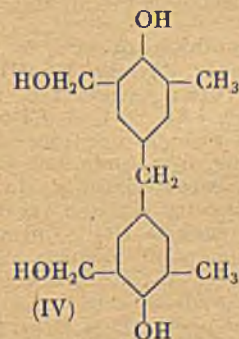
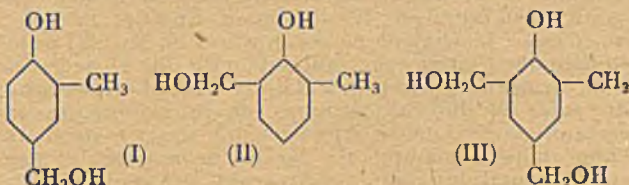
iodosobenzol. Des courbes et tableaux résument ces essais.

**Empêchement stérique d'addition d'halogènes dans les triaryloxyphosphites; ANSCHUTZ L., KRAFT H. et SCHMIDT K.** (*Ann.*, 1939, **542**, 14-28). — Les auteurs ont observé qu'il était impossible de fixer du chlore sur le tri-(dibromo-2.4-naphtyl-1)-phosphite (I) et sur le tri-(dibromo-1.6-naphtyl-2)-phosphite (II), alors que



l'halogénéation se produit avec le tri-(naphtyl-1)-phosphite et le tri-(naphtyl-2)-phosphite; le tri-(anthranil)-phosphite ne s'halogène pas plus. Ils concluent que l'empêchement dépend moins du caractère électro-négatif de la position *o* de l'atome de brome des premiers composés qu'à la saturation du reste aromatique.

**La condensation de l'*o*-crésol avec la formaldéhyde en solution alcaline; HANUS F.** (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 317-331). — Cette réaction n'avait pas été étudiée jusqu'ici de façon satisfaisante. En faisant réagir des quantités équimoléculaires d'*o*-crésol et de formaldéhyde dans HONa à 10 0/0 on obtient un mélange des *monoalcools-phénols* (I), F, 81-84° et (II) F, 32°-8-33°-8, du *dialcool-phénol* (III) et du composé *diphénylméthanique* (IV). Pour identifier (I), (II) et (III)



on les a oxydés en aldéhydes, qui ont été séparées sous forme de combinaisons bisulfurées. L'*o*-crésol-dialdéhyde correspondant à (III), qui n'était pas connue, fond à 122-122°-6. Le composé (IV) provient de la condensation de (II) avec (III); sa formation est favorisée par une élévation de température. La coloration rouge caractéristique des solutions alcalines de (IV) est due à une oxydation en dérivé quinonique.

**Recherches sur les résines phénol-formaldéhyde. VII. Note sur la viscosité et la densité des solutions dans des solvants organiques; SUGITA O. et TSURUTA S.** (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 327 B-329 B). — Les viscosités de solutions de différentes concentrations de résines phénol-formaldé-

hyde dans l'acétone et  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  ont été déterminées à 25°. Les constantes  $\alpha$  et K de la formule générale de viscosité  $\log \eta_r = \text{KC}^\alpha$  dépendent de la nature du solvant. On a déterminé les densités à 25° de solutions renfermant 0 à 30 0/0 de résines dans les solvants suivants :  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ , mélange formol-phénol- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , pyridine et acétone. Il existe une relation linéaire entre la concentration et la densité de ces solutions. (Anglais.)

**Accélérateurs de révélateurs;** LÜPPE-CRAMER (*Kolloid Z.*, 1940, **92**, 221-225). — L'auteur cherche à expliquer par une théorie générale l'effet accélérateur sur un révélateur à l'hydroquinone de  $\text{Ti}^{4+}$ , de certaines substances basiques, d'acide gallique, de phénosafranine, des sels de Pb, de  $\text{SO}_4\text{Cu}$ . Il attribue l'action analogue de corps aussi différents à un effet colloïdal d'augmentation du degré de dispersion des germes d'Ag qui s'entourent d'une couche protectrice de sel métallique augmentant la vitesse de la réduction.

**La position des groupes hydroxyle dans les ortho-diphénols, la rigidité du noyau benzénique et la mobilité des diols aliphatiques saturés;** BÖRSEKEN J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 745-753). — Les *o*-diphénols forment difficilement des acétals cycliques avec les cétones et les aldéhydes; ils forment cependant facilement des borocomplexes. Sloof a expliqué ce fait par une difficulté d'ordre stérique, la distance O.C.O étant trop petite pour former l'acétal cyclique alors que la distance O.B.O est suffisamment grande pour la formation du borocomplexe. D'autre part, van der Spek contredit l'hypothèse de Sloof et pense que c'est le caractère particulier des OH aromatiques qui est en cause. L'auteur confirme l'hypothèse de Sloof en se basant sur des mesures de chaleur de combustion faites par  $\text{M}^{10}$  de Quant. En effet, la différence entre la chaleur de combustion de l'acétal et la somme des chaleurs de combustion du diol et de l'acétone est beaucoup plus grande pour le diol aromatique que pour les diols aliphatiques, ce qui est une preuve certaine de l'existence d'une tension assez forte dans l'anneau pentatomique de l'acétal aromatique et par conséquent de la position défavorable des groupes OH. C'est aussi une preuve de l'immobilité de ces groupes. (Français.)

**L'action du potassium sur le benzopinacol, en solution dans l'éther bouillant sous une atmosphère d'azote;** ANSCHÜTZ L. et UNGAR A. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 38-44). — Tandis que Na est sans action, on a avec K une réaction mise en évidence par ébullioscopie, puis par l'apparition de la coloration bleue caractéristique du benzophénone-potassium. En fait cette réaction est due à la présence inévitable d'une trace de HOK qui scinde du benzopinacol en benzophénone + benzhydrol, lesquels réagissent ensuite avec K en donnant benzophénone-potassium et benzhydrolate de K. Ce dernier est prépondérant; car une partie de la benzophénone d'abord formée est réduite en benzhydrol par H dégagé dans la formation du benzhydrolate.

**Sur la chloruration de l'anisole;** WEYGAND C. et VOGEL K. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **155**, 342-346). — On n'avait jusqu'à présent obtenu, dans l'action de  $\text{Cl}_2$  sur l'anisol, que des produits substitués sur le noyau. On recherche ici des conditions de chloruration qui donneraient le chlorure d'anisyle  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O.CH}_2\text{Cl}$ . On montre que, dans la chloruration de l'anisol liquide à 150-160°, il se forme immédiatement de l'*o*-trichloro-*m*-chloro-anisol et du *m*-chlorophénol. La chloruration de la vapeur d'anisol à 220-225°, à la pression ordinaire, conduit à un mélange dont une fraction est exempte de  $\text{Cl}$  sur le noyau. On en retire une substance Eb. : 197-200° qui est probablement du phénoxyméthoxyméthane, et

un liquide incolore Eb. : 62-64° qui paraît être le chlorure d'anisyle ( $\text{Cl}$  trouvé : 23,97 0/0; théorie : 24,87 0/0). Ce produit se décompose à l'air avec dégagement de  $\text{ClH}$  et formation de résines.

**Ethérisation des éthers du phénol et d'acides carbonés en présence de sels minéraux;** VARGOLIS G. A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1938, **71**, 2488-2493). — On fait réagir l'éthylène-glycol, l'alcool méthylique, l'alcool éthylique, l'alcool isoamylique, l'alcool benzylique sur les dibenzoates d'hydroquinone, de résorcinol, de pyrocatechol. Les catalyseurs employés sont des sels neutres :  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ ,  $\text{SO}_4\text{Zn}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Mg}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Ca}$ ,  $\text{Cl}_3\text{Al}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Cu}$ ,  $\text{SO}_4\text{Cu}$ ,  $\text{Cl}_2\text{Sn}$  et  $\text{ClNa}$ .

**La synthèse de la méthoxy-3-dioxy-2.4-benzaldéhyde;** MAUTHNER F. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 154-156). — On méthyle le pyrogallol par  $\text{CH}_3\text{I}$ , puis le mélange brut de dérivés méthylés est fractionné par distillation dans le vide. Le dérivé acétylé de la première fraction est à son tour distillé dans le vide. Du distillat, on retire par saponification le méthoxy-2-dioxy-1.3-benzène, F. 51-54°. Ce dernier donne par traitement avec  $(\text{CN})_2\text{Zn} + \text{ClH}$  dans l'éther absolu, suivi de purification, la méthoxy-3-dioxy-2.4-benzaldéhyde, aiguilles incolores, F. 83-84°; *p*-nitrophénylhydrazone, aiguilles rouges non fondues à 250° (déc.).

**Les réactions entre l'aminoguanidine et le phénylglyoxal;** EKELEY J. B., CARLSON R. E. et RONZIO A. R. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 496-502). — Dans la réaction entre le phénylglyoxal et l'aminoguanidine, il peut se former suivant les conditions de température et de concentration une guanylhydrazone ou une aminotriazine. Théoriquement on peut obtenir deux guanylhydrazones, une diguanylhydrazone, deux aminotriazines et leurs imino-tautomères. Les auteurs n'ont réussi à isoler qu'une hydrazone, deux triazines et un de leurs tautomères. La guanylhydrazone du phénylglyoxal plaques jaune vif F. 183° avec décomposition. Les 2-amino-triazines fondent respectivement l'une à 233-235° (chlorhydrate F. 213° avec décomposition; dérivé acétylé F. 182-184°) et l'autre à 175° (chlorhydrate F. 217-220° avec décomposition; dérivé acétylé F. 219-225° avec décomposition). L'imino-tautomère obtenu F. 192-193°.5 (chlorhydrate F. 228-235° avec décomposition; dérivé acétylé F. 219-221° avec décomposition). Les spectres d'absorption de ces 4 composés ont été déterminés. (Anglais.)

**Recherches cinétiques sur la synthèse de la benzophénone d'après Friedel et Crafts;** ULRICH H. et von FRAGSTEIN P. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 620-628). — La méthode de recherche de Ulrich et Heyne sur la cinétique de cette réaction par mesure de volumes à pression constante est développée et vérifiée. Le complexe  $\text{Cl}_3\text{Al}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$  est isolé; ce qui confirme pour l'essentiel les travaux récents de Steele et Olivier. Lorsque l'on ajoute  $\text{Cl}_3\text{Al}$  solide, il se produit une accélération de la réaction à la surface de  $\text{Cl}_3\text{Al}$ , encore accentuée par addition de  $\text{ClH}$ .

**La synthèse électrochimique des hydrocarbures avec les acides aromatiques;** FICHTER FR. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 503-510). — Après discussion des différentes raisons qui, pour l'acide benzoïque, rendent une électrosynthèse de Kolbe particulièrement difficile, on a élaboré une méthode d'électrolyse en employant la pyridine seule ou mélangée avec  $\text{CH}_3\text{OH}$  comme solvant qui permet, à partir de différents acides aromatiques dont le carboxyle n'est pas directement fixé sur le noyau, de réaliser la synthèse d'hydrocarbures avec un rendement utilisable. Une solution d'acide benzoïque dans la pyridine pure à moitié neu-

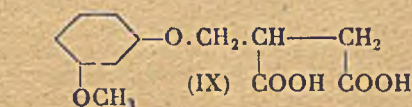
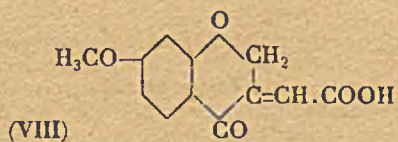
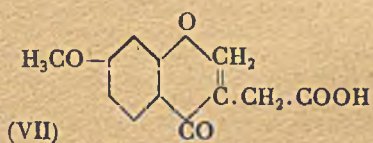
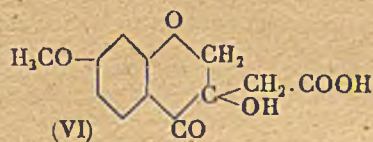
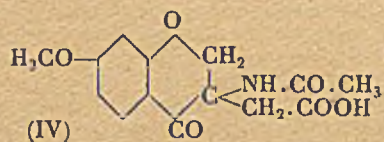
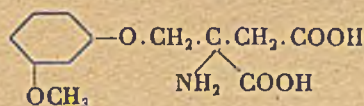
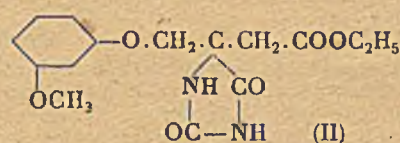
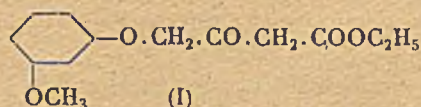
tralisée par la diéthylamine a été électrolysée et on a pu réaliser ainsi la synthèse du biphenyle. De plus par l'examen des produits de la réaction, on a eu la preuve de la formation intermédiaire du peroxyde de dibenzoyle, ce qui apporte à la théorie du peroxyde de l'électrosynthèse de Kolbe combattue depuis plus de 20 ans un appui expérimental nouveau et particulièrement concluant. (Allemand.)

**Arylation des huiles et des graisses III. Synthèse de l'acide tolylstéarique, de l'ester méthylique de l'acide tolylstéarique et de la p-xénylamide de l'acide tolylstéarique**; KIMURA W. et TSURUGI J. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, **42**, 390 B-391 B). — L'huile de camélia a été traitée par le toluène en présence de  $\text{Cl}_3\text{Al}$  à une température de 25-34°. On obtient ainsi un ester méthylique de l'acide tolylstéarique. Eb.: 232-245°,  $n_D^{20} = 1,4754-1,4781$ ,  $d_{20} = 0,9153-0,9167$  et l'acide tolylstéarique sous forme d'une huile jaune pâle. Cet acide donne une p-xénylamide F. 86°, 5. (Allemand.)

**Quelques produits de transformation de l'acide dinitro-4.5-chloro-2-benzoïque**; GOLDSTEIN H. et CLAUSER W. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1513-1518). — Le groupe  $\text{NO}_2$  en 4 de l'acide dinitro-4.5-chloro-2-benzoïque est très mobile, ce qui permet de préparer un certain nombre de dérivés par substitution. 1) *Acides nitro-5-méthylamino-2.4-chloro benzoïque*, aiguilles jaunes F. 280° (déc.),... *diméthylamino-4...* paillettes jaunes F. 238-239° (déc.),... *éthylamino-4...* paillettes jaunes F. 242°... *diéthylamino-4...* petites aiguilles jaunes F. 167° par chauffage avec les solutions aqueuses des amines correspondantes; 2) ... *hydrazino-4...* (sel d'hydrazine prismes rouges orangé F. 186-187°) par chauffage avec l'hydrate d'hydrazine. Cet acide donne une *hydrazone* avec l'acétone; aiguilles jaunes F. 247° et l'*acide chloro-6-hydroxy-3-benzo-triazolcarbonique-5* (déstagne à 234°, 5) par ébullition avec  $\text{CO}_3\text{Na}_2$ . L'acide dinitro-4.5-chloro-2-benzoïque donne avec la phénylhydrazine, l'*acide nitro-5-phénylhydrazine-4-chloro-2-benzoïque*, petites aiguilles rouge orangé F. 190°, 200° et 246°, et avec  $\text{SNa}_2$  le *disulfure de bis-(nitro-2-carboxy-4-chloro-5-phényle)* cristaux jaune pâle F. 316°, le premier de ces dérivés chauffé avec l'acide acétique se transforme en *acide phényl-2-chloro-6-benzotriazole oxyde-3-carbonique-5* cristaux jaune pâle F. 255°, 5. L'acide nitro-5-amino-4-chloro-2-benzoïque est transformé en *acide... iodo-4* aiguilles jaune clair F. 210-211°, qui sous l'action de  $\text{NaOH}$  donne l'*acide... hydroxy-4...* (les F. sont corr.). (Français.)

**Synthèse de l'acide brasilique inactif**; PFEIFFER P. et HEINRICH E. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 241-259). — On part de l'acide méthoxy-3-phénoxyacétique. Par condensation avec l'ester monochloracétique +  $\text{Zn}$ , on obtient le *méthoxy-3-phénoxyacétylacétate d'éthyle* (I). Avec  $\text{CNK} + \text{CO}_3(\text{NH}_4)_2$ , (I) fournit le (*méthoxy-3-phénoxy-méthyl*)-5-hydantoïne-acétylacétate d'éthyle (II), cristaux incolores, F. 132° (*acide libre*, F. 154°). Un traitement par  $\text{HONa}$  à l'ébullition rompt le cycle hydantoïne de (II) en donnant l'acide  $\alpha$ -(*méthoxy-3-phénoxy-méthyl*)-aspartique (III). F. 148-149° (*dihydrate*, F. 114°, *sulfate*, F. 214°). Par chauffage avec l'anhydride acétique et l'acétate de sodium anhydre, ou mieux par ébullition avec le chlorure d'acétyle, (III) inactif se transforme en *acide méthoxy-7-acétylamino-3-chromanone-acétique-3* inactif (IV), cristaux durs incolores, F. 177-178°. La saponification de (IV) par  $\text{ClH}$  dilué, à chaud, conduit à l'*acide méthoxy-7-amino-3-chromanone-acétique-3* inactif (V), F. incertain vers 140° (*sel complexe de Cu*: vert olive foncé). Enfin, par diazotation de (V), on aboutit à l'*acide brasilique inactif* (VI), ou acide méthoxy-7-oxy-3-chromanone-acétique-3, huile presque incolore qui après étu-

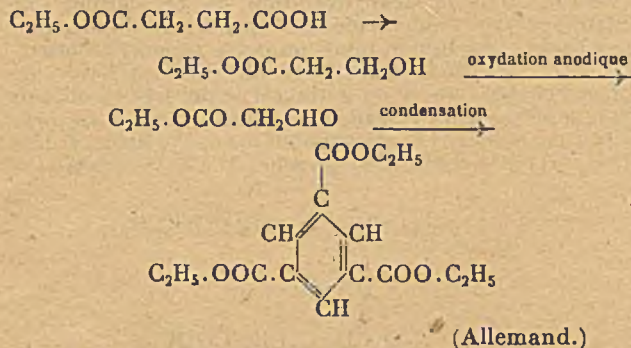
vage se prend en masse, F. 115° (*sel de Ba*, cristaux incolores; *sel de Pb*, poudre jaunâtre; *sel de Cu*, poudre vert-de-gris). La diazotation de (V) donne aussi, comme sous-produit, de l'*acide anhydrobrasilique* (VII), F. 196°. L'action de  $\text{Cl}_3\text{Al}$  sur (III) n'avait pas donné le dérivé chromanone espéré, mais de l'acide méthoxy-phénoxypropionique. La diazotation de (III) avait bien conduit à l'acide  $\gamma$ -(*méthoxy-3-phénoxy*)-citramalique attendu, mais la déshydratation de ce dernier par chauffage avec l'anhydride acétique avait donné, non pas l'acide brasilique, mais un *acide isoanhydrobrasilique*, F. 136°, de formule probable (VIII). A l'aide de la strychnine, on a pu activer l'acide (III) et obtenir ses isomères droit et gauche, ce qui a permis de préparer les acides (IV) correspondants: (IV) droit, F. 172-174°,  $[\alpha]_D^{25} = +9,62^\circ$ ; (IV) gauche, F. 172-174°,  $[\alpha]_D^{25} = -$



9,56°. Avec le mélange de ces 2 derniers, on a préparé également l'acide brasilique inactif. L'action de  $\text{Cl}_3\text{Al}$  sur (III) traité par l'anhydride acétique puis repris par  $\text{S}_2\text{C}$  donne aussi (IV), mais on a comme sous-produit l'*acide méthoxy-3-phénoxy-méthylsuccinique* (IX), F. 184°, jusque-là inconnu.

**Obtention de l'ester triéthylrique de l'acide**

trimésique comme sous-produit de l'électrolyse du succinate monoéthylique; FICHTER F. et MARITZ A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 265-266). — Dans la fabrication électrolytique de l'ester adipique à partir du succinate monoéthylique, on obtient, à côté de l'ester  $C_{15}B_{26}O_6$  signalé par Bouveault, un ester  $C_{15}H_{18}O_6$ , qu'on a identifié à l'ester trimésique. Sa formation est attribuée aux réactions suivantes :



**Relation entre la saveur et la structure chez quelques dérivés de la méta-nitraniline;** BLANKSMA J. J. et VAN DER WEYDEN P. W. M. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 629-632). — Les auteurs ont préparé quelques dérivés très sucrés de la méthanitraniline. Le produit de départ pour la préparation de ces composés est le chloro-1-dinitro-2,4 benzène. L'atome de Cl de ce composé est mobile et peut être remplacé par OH ou par les groupements  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$ ,  $-OC_4H_7$  ou  $-OC_6H_5$ . Un des groupements nitrés des dinitro-composés ainsi obtenus peut être remplacé par un groupement aminé avec formation de dérivés de la méthanitraniline. On a préparé ainsi le dinitro-2,4-anisole, le dinitro-2,4-phénétole, l'éther de dinitro-2,4-phényle et de *n*-propyle F. 32°, l'éther de dinitro-2,4-phényle et d'isopropyle F. 46° et l'éther de dinitro-2,4-phényle et de *n*-butyle liquide. Tous ces composés sont amers. Les éthers de nitro-4-amino-2-phényle et d'alcoyle correspondants ont été préparés. Ces composés possèdent une saveur sucrée. L'éther de nitro-4-amino-2-phényle et de *n*-propyle est 3300 fois plus sucré que le saccharose: La saveur sucrée disparaît lorsque ces composés sont traités par  $(CH_3CO)_2O$ , les chloroformiates d'alcoyles, le chlorure de benzoyle, les chlorures de nitrobenzoyle ou les isocyanates. La présence d'un groupement aminé libre en position méta par rapport au groupement nitré est nécessaire pour l'apparition de la saveur sucrée dans la méta-nitraniline et ses dérivés. Les éthers de nitro-2-amino-4-phényle et d'alcoyle sont sans saveur.

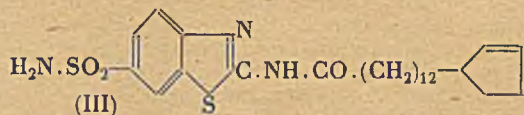
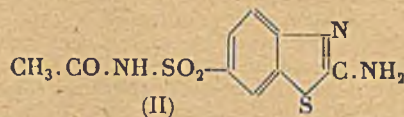
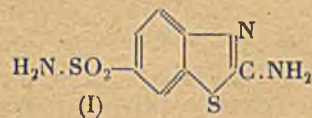
(Anglais.)

**Sur la nitrosation d'amines aromatiques primaires;** BLANGY L. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1579-1608). — Les amines aromatiques primaires qui n'ont pas de substituant fortement négatif ne donnent pas le dérivé diazoté correspondant par action de l'acide nitrosylsulfurique en solution sulfurique concentrée (ou d'une solution de nitrite de Na dans  $SO_4H_2$  concentré), mais, en général (et spécialement celles qui sont copolaires directement avec les diazoïques en colorants *p*-aminoazoïques) donnent une amine *p*-nitrosée (ou sa forme quinone-imide-oxime), facilement transformable en *p*-nitrosophénol (ou sa forme quinone-oxime). En particulier, l' $\alpha$ -naphtylamine donne la nitroso-4-naphtylamine-1 (à l'état de sulfate), jusqu'ici inconnue (base libre obtenue en flocons bruns non cristallins, F. 144-145°). Les acides amino-1-naphtylsulfoniques-2, 6, 7 et 8 donnent de même les dérivés nitrosés-4. Les acides amino-1-naphtylsulfoniques-3 et 5 sont par contre diazotés. L'acide amino-1-naphtylsulfonique-4

donne la nitroso-4-naphtylamine-1, avec élimination du groupe sulfonique. La nitrosation en para par rapport au groupe  $NH_2$  se fait également par cette méthode à partir des amines suivantes: *m*-toluidine, *m*-xylydine, *m*-anisidine, amino-2-méthoxy-4-toluène, amino-3-méthoxy-4-toluène, *m*-aminophénol, *N*-éthyl-naphtylamine-1.

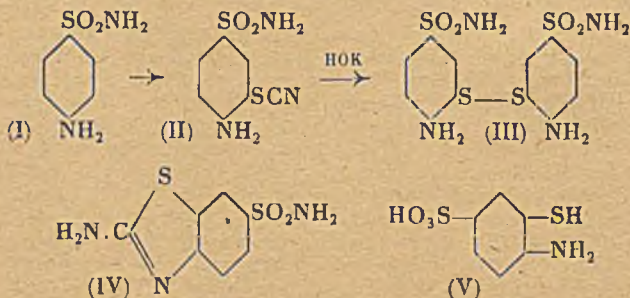
(Allemand.)

**Rhodanisation des anilines *N*-alcoylées et des sulfanilamides;** ARNOLD H. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, **279**, 181-186). — Les dérivés de la forme  $R.NH.C_6H_4.SCN$ , dans lesquels R représente un radical chaulmoogryle ou oléyle, ont été préparés par rhodanisation, au moyen de  $(CNS)_2Cu$ , des *N*-alcoylanilines obtenues en faisant agir à chaud sur le dérivé sodé de l'acétanilide, le bromure d'alcoyle dissous dans le xylole. *N*-chaulmoogrylaniline,  $Eb_{0,15}$ : 220-230°.  $n_D^{20} = 1,5095$ ; *N*-chaulmoogryl-*p*-rhodananiline, F. 50-52°; *N*-oléylaniline,  $Eb_{0,15}$ : 235-240°,  $n_D^{20} = 1,4990$ ; *N*-oléyl-*p*-rhodananiline, F. 60-62°. La *N*-cétyle-*p*-rhodananiline, F. 66-67°, a été préparée par action d'une solution étherée de sulfocyanogène  $[(CNS)_2Pb + Br]$ . Les chaulmoogryl et cétyle-rhodananiline sont inactives vis-à-vis de la lépre murine. La rhodanisation des *p*-sulfanilamides au moyen de  $(CNS)_2Cu$  dans l'alcool bouillant conduit à des benzothiazols: 2-amino-6-sulfonamino-benzothiazol (I),



F. 278-280° (déc.); 2-amino-6-acétyl-sulfonamino-benzothiazol (II), F. 265-267° (déc.). Par action du chlorure d'acide chaulmoogrique en solution benzénique sur l'amino-sulfonamino-benzothiazol (I) dissous dans la pyridine, on obtient le 2-chaulmoogrylamino-6-benzothiazol (III). F. 217-218 (déc.). Les essais sur la Souris ont montré que les 3 dernières combinaisons ne possèdent aucune activité notable vis-à-vis du pneumocoque.

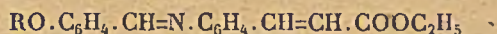
**Sur la rhodanisation du sulfanilamide et quelques benzothiazolsulfonamides;** KAUFMANN H. et BÜCKMANN H. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, **279**, 191-209). — L'addition goutte à goutte de Br dissous dans  $CH_3OH$ , sur un mélange de *p*-sulfanilamide (I) en solution dans  $CH_3OH$  et de  $CNS.NH_2$  en excès, conduit au 4-amino-3-rhodan-benzosulfonamide (II). F. 161°, 5-162°, que l'ac-





tion de HOK alcoolique transforme en disulfure de bis-(4-amino-benzo-sulfonamide-3) (III), F. 244-247°. Si l'on effectue la rhodanisation de (I) au moyen de Br + CNSNa en présence de  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  crist., on obtient le 2-amino-benzothiazol-6-sulfonamide (IV), F. 278-279°, chlorhydrate, F. 195-200°, sulfate neutre F. 252-253°, dérivé 2-acétylaminé F. 307-308°, dérivé 2-benzoylaminé F. 319-320°. La saponification de (IV) au moyen de HOK alcoolique ne fournit pas l'acide sulfonique correspondant, mais très vraisemblablement l'acide 3-mercapto-4-amino-benzosulfonique (V), F. 250-253° (déc.). Le groupe 2-amino de (IV) présente la tautomérie amine-imine. Les corps précédents sont solubles dans les alcalis. La transformation en benzothiazol par rhodanisation a été appliquée à d'autres substances. Corps obtenus: diméthylamide de l'acide 2-amino-benzothiazol-6-sulfonique, F. 230°, chlorhydrate, F. 215-232°; diéthylamide de l'acide 2-amino-benzothiazol-6-sulfonique, F. 197-197°, 5, chlorhydrate, F. 174-176°; N-(2-amino-benzothiazol-6-sulfonyl)-sulfanilamide, F. 246°, 5; N,N'-bis-(p-amino-benzosulfonyl)-p-phénylènediamine, F. 363°, 5; N-(p-amino-benzosulfonyl)-N'-(2-amino-benzothiazol-6-sulfonyl)-p-phénylènediamine, F. 320° (déc.); N-(p-acétylamino-benzosulfonyl)-p-nitraniline, F. 239-240°; N-(p-amino-benzosulfonyl)-p-nitraniline, F. 165°; N-(2-amino-benzothiazol-6-sulfonyl)-p-nitraniline, F. 237°, 5-238°; N-(p-amino-benzosulfonyl)-p-toluidine, F. 183-184°; N-(2-amino-benzothiazol-6-sulfonyl)-p-toluidine, F. 206-206°, 5.

**Les homologues supérieurs des éthers azophénoliques, azoxyphénoliques et azométhinephénoliques;** WEYGAND C. et GÄBLER R. (*J. prakt. Chem.*, 1940, 155, 332-341). — On décrit ici la préparation de ces produits, dont certains ont été utilisés pour des recherches publiées antérieurement (voir 1939, p. 390 et *C. P.*, 260). En chauffant à reflux le p-nitrophénate de K avec les bromures d'alcoyles, dans un solvant cétonique tel que la cyclopentanone, on prépare les éthers suivants du p-nitrophénol: éther n-butylque, F. 32°, Eb<sub>7</sub>: 160-163°; n-amylque, Eb<sub>5</sub>: 162-163°; n-hexylque, F. 26°, Eb<sub>5</sub>: 172-174°; n-heptylque, Eb<sub>5</sub>: 184-185°; n-octylque, F. 24°, Eb<sub>5</sub>: 196-197°; n-nonylque, F. 20°, Eb<sub>7</sub>: 206-207°; n-décylque, F. 41°; n-undécylque, F. 30°; n-dodécylque, F. 53°. La réduction électrolytique des éthers précédents conduit aux composés azoxy correspondants: éther di-n-butylque du p-azoxyphénol, F. 107°; éther di-n-amylque, F. 82°, etc... Pour obtenir les éthers du p-azophénol on chauffe ce dernier avec les iodures d'alcoyles + HOK + méthanol; éther n-butylque du p-azophénol, F. 135°; éther n-amylque, F. 112°, etc... Les éthers azométhinephénoliques  $\text{RO-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{H}_4\text{-OR}$  se préparent en condensant les p-alcoxybenzaldéhydes avec la p-phénylènediamine et ses homologues. Les aldéhydes nécessaires ont été obtenus en chauffant 4 heures à 120-130° dans le cyclohexanol p-oxybenzaldéhyde + HOK + iodure d'alcoyle. Les condensations ont donné par ex. la n-butoxybenzalphénylènediamine, F. 105°, 5; la n-pentoxybenzal-n-pentoxyaniline, F. 113°, etc... En remplaçant dans ces réactions les p-alcoxyanilines par des p-alcoylanilines, on obtient de même les p-alcoxybenzal-p-alcoylanilines  $\text{RO-C}_6\text{H}_4\text{-CH=N-C}_6\text{H}_4\text{R}$  telles que la n-nonoxybenzal-toluidine, F. 73°. Enfin la condensation des p-alcoxybenzaléhydes avec l'ester éthylique de l'acide p-aminocinnamique donne les composés:



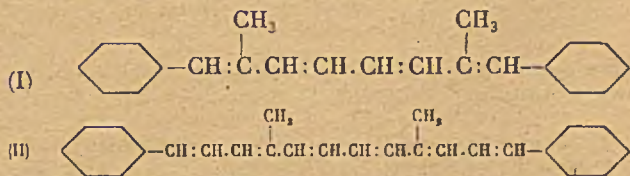
**L'azochromophore (IX);** BLUMBERGER J. S. P. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 665-675). — Une méthode spectroscopique a été utilisée pour l'étude de l'effet de la substitution dans le noyau benzénique des colorants o-hydroxyazoïques du type: acide benzène-

azohydroxy-2-naphtalène-disulfonique-3,6, sur la tendance qu'a le groupement hydroxyle de ces colorants à se dissocier en solution aqueuse. Il y a une relation entre les résultats optique et chimique d'une substitution en ce sens qu'un effet bathochromique est lié à une augmentation de la solidité aux alcalis, c'est-à-dire à une diminution de la tendance à la dissociation du groupement hydroxyle. La substitution en ortho (en ce qui concerne le groupement azoïque) produit une augmentation considérable de la solidité aux alcalis. Comme celle-ci n'est accompagnée d'aucun effet optique parallèle, elle doit prendre naissance en dehors du groupement azoïque. L'effet d'un second substituant en ortho est complètement différent. L'effet sur la solidité aux alcalis est faible et inconstant et la bande d'absorption du colorant est déplacé vers les fréquences plus élevées. (Anglais.)

**Oxydation électrochimique de l'azo-m-xylène-5.5' (tétraméthyl-3.5.3'.5'-azobenzène);** FICHER F. et GUNST R. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 267-275). — L'oxydation anodique du tétraméthyl-3.5.3'.5'-azobenzène (IV) conduit à un dioxy-azoïque-tétraméthylé de formule probable (V), purifié par chromatographie, se décomposant sans fondre à 160°. Au cours des essais d'identification du produit (V) on a préparé les corps suivants: acétate de p nitro-vic-m-xylol, F. 112°; acétate de p-acétylamino-vic-m-xylol, F. 159°; p-benzoylamino-vic-m-xylol, F. 188°; benzoate du précédent, F. 196°; éther méthylique du p-nitroso-vic-m-xylol, F. 51°; diméthoxy-4.4'-tétraméthyl-3.5.3'.5'-azobenzène qui serait l'éther diméthylque du dioxy-4.4'-tétraméthyl-3.5.3'.5'-azobenzène (V). (Allemand.)

**Effet catalytique de la luminescence de l'hydrazide de l'acide amino-3-phthalique sous l'action de l'hémine et de ses dérivés;** SCHALES O. (*Ber. dtsh. Chem. Ges.*, 1939, 72, 167-178). — On détermine la luminescence à différents  $p_{\text{H}}$  en employant la chlorhémine dans le mélange tampon (HONa) pour le tampon au citrate et le phosphate sec pour le tampon au phosphate. Les mesures de luminescence sont faites à 0° et à 20° successivement. Des recherches sont faites avec la parahématine, de même qu'avec le système chlorure ferrique-aldéhyde salicylique-éthylène diimine.

**Sur la préparation des diphenyl-diméthyl-polyènes;** BERNHÄUER K. et SKUDRZYK J. (*J. prakt. Chem.*, 1940, 155, 310-316). — Par action de l'oxyde de plomb en présence d'anhydride acétique sur un mélange d'aldéhyde  $\alpha$ -méthylcinnamique et d'acide succinique (5 h. d'ébullition à reflux), on prépare avec un rendement de 10 0/0 le diphenyl-1.8-diméthyl-2.7-octatétraène (I), paillettes jaunes brillantes, F. 174°, déjà obtenu avec un rendement très inférieur par Kuhn et Wallenfels (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1938, 71, 1889). A partir du méthyl-2-phényl-5-pentadiénal-1, on prépare de même le diphenyl-1.12-diméthyl-4.9-dodécaxétraène (II) non connu, aiguilles feutrées rouge carotte,



F. 217° décomp. Les corps (I) et (II) s'apparentent aux caroténoïdes par la partie centrale de leur molécule.

**Condensation du benzile avec les acides oxythio- et sélénodiacétique;** BACKER H. J. et STEVEN

W. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 423-444). — La condensation du benzile avec le diglycolate de méthyle en présence de Na dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  donne à froid l'acide diphényl-3.4-furane-carboxylique-2, F. 234° (décomposition), cristallise dans le système triclinique  $\alpha = 87^\circ 25'$ ,  $\beta = 85^\circ 27'$  et  $\gamma = 66^\circ 42'$ .  $a : b : c = 1,011 : 1 : 0,420$ , formes :  $a = \{100\}$ ;  $b = \{010\}$ ;  $c = \{001\}$ ;  $O = \{111\}$ ;  $S = \{130\}$ . A chaud, il se forme du diphényl-3.4-furane-carboxylate-2 de méthyle F. 124°, 5-126°, de la désoxybenzoïne, de l'acide diphényl-3.4-furane-dicarboxylique-2.5 F. 303° (décomposition) cristallise dans le système triclinique,  $\alpha = 85^\circ 23'$ ,  $\beta = 89^\circ 46'$ ,  $\gamma = 76^\circ 9'$ .  $a : b : c = 0,868 : 1 : 0,839$ , formes :  $a = \{100\}$ ;  $b = \{010\}$ ,  $c = \{001\}$ ;  $q = \{011\}$ ;  $M = \{110\}$ ;  $O = \{111\}$ , de l'acide diphényl-3.4-furane-carboxylique-2 et de l'acide benzilique. Les esters méthylique F. 209-210° et éthylique F. 129°, 5-130° de l'acide diphényl-3.4-furane-dicarboxylique-2.5 ont été préparés. Cet acide dicarboxylique perd par chauffage 2 molécules de  $\text{CO}_2$  et donne le diphényl-3.4-furane F. 109-110°, 5. Le composé obtenu par Ipatief et Petrof (*Ber. dtsh. Chem. Ges.* 1927, **60**, 1956) en chauffant l'acétophénone avec l'hydroxyde de Al n'est pas le diphényl-3.4-furane, mais le diphényl-2.4-furane F. 111°. La condensation de l'aldéhyde benzoïque avec le diglycolate de méthyle donne l'acide dibenzylidène-oxydiacétique F. 200-210° (décomposition) cristallise dans le système triclinique,  $\alpha = 64^\circ 16'$ ,  $\beta = 70^\circ 49'$ ,  $\gamma = 99^\circ 53'$ ,  $a : b : c = 1,50 : 1 : 1,39$ . Formes :  $a = \{100\}$ ,  $m = \{110\}$ ,  $c = \{001\}$ ,  $R = \{101\}$ .  $M = \{110\}$  (ester méthylique F. 122-123°; ester éthylique F. 74°, 5-

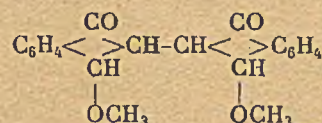
75°, 5). La condensation du benzile avec le thiodiacétate d'éthyle a donné les composés suivants : l'acide diphényl-3.4-thiophène-dicarboxylique-2.5 F. vers 341° avec décomposition, l'ester monométhylique de cet acide F. 268° avec légère décomposition et l'acide diphényl-3.4-thiophène-carboxylique-2 F. 222-224° avec légère décomposition. Ester diméthylique de l'acide diphényl-3.4-thiophène-dicarboxylique-2.5 F. 187-188° cristallise dans le système triclinique  $\alpha = 89^\circ 33'$ ,  $\beta = 70^\circ 31'$ ,  $\gamma = 94^\circ 1'$ .  $a : b : c = 1,13 : 1 : 0,85$ . Formes observées  $a = \{100\}$ ,  $b = \{010\}$ ,  $c = \{001\}$ ,  $M = \{110\}$ ;  $q = \{011\}$  et rarement  $p = \{111\}$ . Par chauffage l'acide dicarboxylique perd  $2\text{CO}_2$  en donnant le diphényl-3.4-thiophène. En condensant le benzile avec le sélénodiacétate de méthyle, on a obtenu l'acide diphényl-3.4-sélénophène-dicarboxylique-2.5 F. vers 343° avec décomposition (ester diméthylique F. 185-187° cristallise dans le système triclinique,  $\alpha = 87^\circ 11'$ ,  $\beta = 70^\circ 45'$ ,  $\gamma = 90^\circ 11'$ .  $a : b : c = 0,833 : 1 : 1,01$ . Formes :  $a = \{100\}$ ,  $b = \{010\}$ ,  $c = \{001\}$ ,  $M \{110\}$ ,  $q = \{011\}$ ,  $p = \{111\}$ ; ester diéthylique F. 160-161°) et l'acide diphényl-3.4-sélénophène-carboxylique-2 F. 220° avec décomposition (ester méthylique F. 133°, 5-134°; ester diéthylique F. 87°, 5-88°). En chauffant l'acide diphényl-3.4-sélénophène-dicarboxylique-2.5, il perd  $2\text{CO}_2$  en donnant le diphényl-3.4-sélénophène F. 109°, 5-110°, 5. En condensant l'aldéhyde benzoïque avec le sélénodiacétate de méthyle, on obtient l'acide dibenzylidène-sélénodiacétique F. vers 218°.

(Français.)

### COMPOSÉS A NOYAUX CONDENSÉS

Sur quelques dérivés du diphénuccindène-10, dione-9.12. Communication XVI; sur les combinaisons de la série du diphénylsuccindène; BRAND K. et STEPHAN W. (*Ann.*, 1939, **542**, 29-34). — Le diphénylsuccindane-dione-9.12 est incolore alors que le diphénylsuccindène-10-dione-9.12 doit être coloré; on n'a pas pu jusqu'alors préparer le second. Par action de chlorhydrate d'hydroxylamine sur le bromo-10-diphénylsuccindane-dione-9.12 on obtient par perte d'une molécule  $\text{HBr}$  la diphénylsuccindène-10-dione-9.12-dioxime, cristaux violet foncé F. 273-273°, 5 (I); alors que la dioxime de diphénylsuccindane-(dione-9.12) est incolore et fond à 254°. En faisant réagir la phénylhydrazine sur le bromo-10-diphénylsuccindane-dione-9.12 en milieu alcoolique on obtient la diphénylsuccindène-10-dione-9.12-bis-phénylhydrazone F. 242° (II). Avec la nitro-phénylhydra-

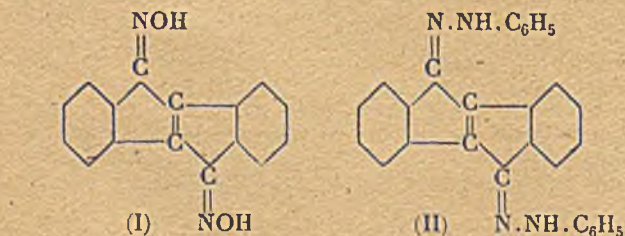
1, ainsi qu'une substance neutre qu'on suppose avoir la constitution :



Recherches sur les composés monomoléculaires organiques I et II. L'influence des radicaux nitro et des radicaux de seconde substitution sur la formation des composés aromatiques-nitroaromatiques I; SHINOMIYA C. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, **15**, 92-103 et 137-147). — Les composés moléculaires du naphtalène et des naphols avec des composés mono-, di-, tri- et tétra-nitroaromatiques ainsi que ceux de divers nitrobenzènes avec les naphtylamines, les naphols et le naphtalène ont été systématiquement comparés et la formation de ces composés a été étudiée à l'aide des diagrammes phase solide-phase liquide.

(Anglais.)

Préparation du nitro-4-amino-1-naphtalène; GOLDBAHN H. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 315-316). — A une solution alcoolique de nitro-1-naphtalène et de chlorhydrate d'hydroxylamine, on ajoute une solution chaude de  $\text{HOK}$  dans le méthanol. Après repos on précipite par dilution le nitro-4-amino-1-naphtalène; on le recrystallise dans  $\text{C}_2\text{H}_5$  dilué. Petites aiguilles soyeuses orangé doré. F. 192°, rendement supérieur à 60 0/0.



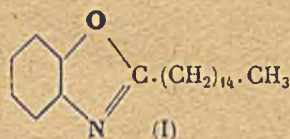
zine on obtient la diphénuccindène-10-dione-9.12-bis-(nitro-4-phénylhydrazone) F. 305°, 5.

L'électrolyse de l'acide indane-carbonique-2; FICHTER F. et STENZL H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 425-430). — Le di-indanyle-2.2', déjà signalé comme résultant de cette électrolyse, peut être aussi obtenu par décomposition thermique du peroxyde correspondant à l'acide indane-carbonique-2. Des produits de l'électrolyse de l'acide, on a pu séparer, outre le di-indanyle-2.2', l'indane, l'indène, l'éther méthylique de l'indanol-

Synthèses d'hydrocarbures par pyrogénéation dans un tube chaud et froid. I; SCHWARZ R. et PFLUGMACHER D. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 205-226). — On effectue des synthèses pyrogénées à partir de l'acétylène, dans le tube chaud et froid (Abschreckrohr) déjà employé par Schwarz et ses collaborateurs dans d'autres travaux. Cet appareil se compose d'une

baguette de carborundum chauffée électriquement, dans un tube de cuivre à double paroi refroidi par circulation d'eau. Ce dispositif permet de soustraire à une action thermique plus profonde les produits primaires de la condensation pyrogénée, qui se déposent sur la paroi froide. Divers essais ont été effectués avec l'acétylène en portant la baguette centrale à 600°. On a obtenu : du benzène ( $3C_2H_2 \rightarrow C_6H_6$ ), du styrolène ( $C_6H_6 + C_2H_2 \rightarrow C_6H_5.CH=CH_2$ ), du naphthalène (styrolène +  $C_2H_2 \rightarrow$  dihydronaphthalène-2H  $\rightarrow$  naphthalène), de l'antracène (1 naphthalène +  $2C_2H_2$ ), du toluène (dégradation du naphthalène  $\rightarrow$  xylène  $\rightarrow$  toluène +  $CH_4$ ), du fluorène (benzène + toluène). Sous l'action de la chaleur, les produits de condensation perdent probablement H pour former des radicaux libres éphémères, qui ont tendance à se dimériser; on a ainsi du diphényle. Les halogénures de méthyle réagissent dans le tube chaud et froid de 3 manières : 1.  $CH_3Br + H_2 \rightarrow CH_4 + BrH$ ; 2.  $2CH_3Br + H_2 \rightarrow CH_3.CH_3 + 2BrH$ ; 3. (en atmosphère de  $N_2$ ) :  $CH_3Br \rightarrow C + H_2 + BrH$ . Il en résulte que le benzène réagit avec  $CH_3Br$  en donnant, non du toluène, mais  $C_6H_5Br$  et  $CH_4$ . On a essayé l'emploi de catalyseurs : V favorise la réaction précédente, tandis que Co favorise la dimérisation (formation de diphényle et d'éthane).

**Contribution à la connaissance de séries homologues de colorants azoïques acylés, obtenus à partir des o- et p-acylaminophénols et des acylamino-1-naphtols-7;** FIERZ-DAVID H. E. et KUSTER W. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 82-112). — Ces corps ont été fabriqués en vue d'étudier les réactions anaphylactiques déterminées par des substances chimiques délinées. On a préparé un certain nombre d'acides gras à nombre impair d'atomes de C (jusqu'à  $C_{19}$ ), ainsi que les chlorures (au moyen de  $SOCl_2$ ) des acides à chaîne linéaire de  $C_6$  à  $C_{19}$ . Les aminophénols o- et p- ont été acylés à l'azote, soit par les anhydrides, soit par les chlorures d'acides, soit par les acides. La plupart des phénols acylaminés obtenus étaient encore inconnus. Des tableaux et des graphiques indiquent leur point de fusion et sa variation en fonction du nombre d'atomes de C du reste acylé. On a obtenu aussi un o-(N-distéaryl)-aminophénol, F. 92°, un o-(O-N-distéaryl)-aminophénol, F. 62°, un pentadécylbenzoxazole (I) F. 45°, 5, et peut-être un heptadécanyl-benzoxa-



zole, F. 55°. On a obtenu de même toute la série des amino-1-naphtols-7 mono-acylés à l'azote, inconnus sauf les dérivés acétylé et benzoylé, ainsi que quelques dérivés diacylés O, N et on donne leurs points de fusion. La copulation des o- et p-acylaminophénols avec l'acide sulfanilique diazoté ne donne, en colorants azoïques, que des rendements très faibles. Par contre, on a obtenu régulièrement l'ensemble des azoïques dérivés des acylamino-1-naphtols-7 par copulation avec l'acide diazo-1-benzène-disulfonique-2.5. On a mesuré avec l'appareil de Lecomte du Noddy, et indiqué dans des tableaux et graphiques, en fonction du nombre d'atomes de C des restes acylés, les tensions superficielles des solutions alcalines des divers acylaminophénols et acylaminonaphtols préparés, et celles des colorants azoïques obtenus. Pour les divers corps, les plus grands abaissements de tension superficielle correspondent aux restes acylés ayant de 10 à 16 atomes de C.

(Français.)

**Obtention de vitamine K sous une forme très**

**pure;** DAM H., GEIGER A., GLAVIND J., KARRER P., KARRER W., ROTSCCHILD E. et SALOMON H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 310-313). — La purification s'effectue par une combinaison de distillation moléculaire et de séparations chromatographiques. Son contrôle repose sur l'établissement d'une correspondance entre l'activité biologique et l'intensité des maxima des spectres d'absorption des fractions. La vitamine K est une huile jaune pâle, sa molécule contient C, H et O (2 atomes d'après le point d'ébullition et la cryoscopie dans le camphre), et comporte au moins deux chromophores dont l'un est modifié par hydrogénation.

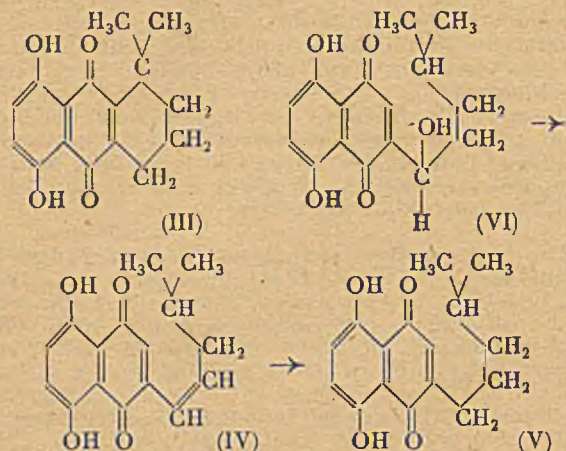
(Allemand.)

**Sur les acides halogéno-7-naphtoïques-1;** GOLDSTEIN H. et FISCHER H. A. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1519-1523). — Préparation à partir des acides amino-7-naphtoïques-1 par réaction diazoïque. *Acide chloro-7-naphtoïque-1*, cristaux incolores F. 243° (*ester méthylique* F. 54°- *chlorure*, cristaux jaunes F. 106°, *amide* F. 237°, *anilide* F. 185°); *bromo-7*... aiguilles incolores F. 237° (*ester méthylique* F. 55°, *ester éthylique* F. 46°, *chlorure* F. 106°, *amide* F. 247°, *anilide* F. 202°); *iodo-7*... cristaux incolores F. 223° (*ester méthylique* F. 88°, *éthylique* F. 64°, *chlorure*, cristaux jaunes F. 108°; *amide*, F. 248°, *anilide* F. 217°). (Français.)

**Recherches sur l'action de l'acide nitrique sur l'antracène I-III;** ODA R. (*J. Chem. Soc. Ind. Japan*, 1939, 42, 414 B-421 B). — Étude de l'oxydation de l'antracène par  $NO_3H$  en présence de  $CH_3CO_2H$ . Les résultats obtenus montrent que la nitration a lieu en même temps que l'oxydation lorsque le milieu renferme  $H_2O$  et que plus  $CH_3CO_2H$  est dilué plus le rendement en dinitro-2.7-antraquinone est élevé. Si la réaction a lieu à 50°, il ne se forme pas de dérivé nitré. La nitration commence seulement à 70-80°. Si au lieu d'opérer en présence de  $CH_3CO_2H$ , on fait la réaction en présence d'acétone, de  $C_6H_6$  ou de  $C_6H_5NO_2$ , il ne se forme que de l'antraquinone. L'action de divers composés sur la réaction de  $NO_3H$  avec l'antracène dans  $CH_3CO_2H$  a été étudiée. Discussion du mécanisme de la réaction. (Allemand.)

**Sur la synthèse de l'alkannane et d'autres alcoyl-naphtazarines;** BROCKMANN H. et MÜLLER K. (*Ann.*, 1939, 540, 51-73). — La synthèse de l'alkannane (V) isolé dans la racine d'*Alkanna tinctoria* (Brockmann H (*Ann.*, 1935, 521, 1) peut s'effectuer de 2 façons. 1° Condensation de l'anhydride malique avec les alcoylhydroquinones (Zahn et Ochwat (*Ann.*, 1928, 462, 81) et 2° introduction d'une chaîne grasse dans la naphazarine; 1° les alcoylhydroquinones utilisées sont obtenues et traitées sous forme d'esters méthyliques (I). Ces esters proviennent de la réduction (Clemmensen) des cétones obtenues par condensation (Friedel) du diméthylester de l'hydroquinone avec les chlorures d'acides. On a préparé ainsi l'*ester diméthylique de l'isobutyldroquinone*  $C_{12}H_{18}O_2$ , Eb<sub>20</sub>: 131-134°, par réduction de l'ester diméthylique de la dioxy-2.5-phénylisopropylcétone; l'*ester monométhylique de l'isoamylhydroquinone*,  $C_{12}H_{18}O_2$ , Eb<sub>18</sub>: 154-156° par réduction de l'ester méthylique de la dioxy-2.5-phénylisobutylicétone,  $C_{11}H_{16}O_3$ , Eb<sub>18</sub>: 177-178°; l'*ester diméthylique de l'isohexylhydroquinone* (II),  $C_{16}H_{22}O_2$ , Eb<sub>8</sub>: 168-170° par réduction de l'ester diméthylique de la dioxy-2.5-phénylisobutylicétone. L'ester (II) est saponifié en *isohexylhydroquinone*,  $C_{12}H_{18}O_2$ , F. 94°. Les esters (I) condensés ( $AlCl_3$ ) avec l'anhydride malique ont fourni l'*éthyl-naphtazarine*,  $C_{12}H_{10}O_4$ , F. 127°, la *propyl-naphtazarine*,  $C_{13}H_{12}O_4$ , F. 98°, l'*isobutyl-naphtazarine*,  $C_{14}H_{14}O_4$ , F. 93°, l'*isoamyl-naphtazarine*,  $C_{15}H_{16}O_4$ , F. 89°. Tous ces composés possèdent le même spectre d'absorption que l'alkannane (V) (*Ann.*, 1935, 521, 38). Cependant la condensation analogue de (II) qui aurait dû donner l'alkannane

fournit après fermeture du cycle la *diméthyl-1.1'-tétrahydro-1.2.3.4-quinizarine* (III),  $C_{16}H_{16}O_6$ , F. 83° (voir

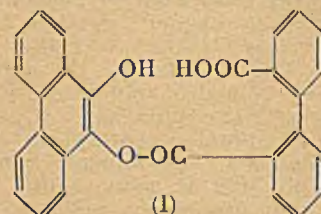


aussi Kurodau et Wada, *C.*, 1939, 1, 2792). La 2<sup>e</sup> méthode de synthèse n'ayant pas d'abord réussi, on a cherché et réussi à condenser, en présence de ClH sec, la dihydronaphtazarine avec l'isovaléraldéhyde en *di-isoamylnaphtazarine*  $C_{20}H_{26}O_4$ , F. 127°. Si la dihydronaphtazarine est en excès par rapport à l'isovaléraldéhyde, on obtient un produit de condensation avec 2 mol. de naphtazarine et 1 mol. d'aldéhyde,  $C_{25}H_{20}O_8$ , F. 178°. Avec l'isohexylaldéhyde la condensation fournit la *di-isohexylnaphtazarine*,  $C_{22}H_{30}O_6$ , F. 78°, et avec l'œnanthol la *di-heptylnaphtazarine*,  $C_{24}H_{34}O_6$ , F. 115°. De même la naphtazarine chauffée au B.M. avec l'isohexylaldéhyde et ClH conc. fournit à côté de *di-isobutyl-2.3-quinizarine*,  $C_{22}H_{24}O_6$ , F. 114°, l'alkannane lui-même (V) ou isoheptylnaphtazarine,  $C_{16}H_{18}O_4$ , F. 99° et un *déhydro-1'-alkannane* (IV),  $C_{16}H_{16}O_4$ , F. 111° que l'on réduit (Pt en sol. acétique) en alkannane. Il est probable que le mécanisme d'une telle condensation s'effectue par l'intermédiaire du composé (VI) qui, par réduction perd le gr. OH pour se transformer en (IV) puis (V). On a encore condensé la naphtazarine avec l'isovaléraldéhyde et obtenu l'*isopentène-1'-yle-naphtazarine* (VII),  $C_{15}H_{14}O_4$ , F. 117-119° analogue au composé (IV) en même temps que l'*isoamylnaphtazarine*,  $C_{15}H_{16}O_4$ , F. 90°, ce même composé pouvant être obtenu par hydrogénation (Pt) du composé (VII). Enfin, on prépare l'*heptylnaphtazarine*,  $C_{17}H_{20}O_4$ , F. 92-93°, en condensant la naphtazarine avec l'œnanthol dans les mêmes conditions. La séparation des divers composés d'une même réaction est réalisée par l'adsorption chromatographique. Afin d'établir la constitution des produits obtenus, on a comparé leurs spectres d'absorption avec celui de la *diméthyl-2.3-naphtazarine*,  $C_{12}H_{10}O_4$ , F. 174° qui condensée avec le diazométhane fournit une base dérivée de la *1-N-méthyl-dioxy-5.8-naphtindazolquinone-4.9*,  $C_{14}H_{12}O_4N_2$ , F. 243-246°, avec celui de la *2(6 ou 7)-diméthylnaphtazarine*,  $C_{12}H_{10}O_4$ , F. 127° et de la *2.3.6-triméthylnaphtazarine*,  $C_{13}H_{12}O_4$ , F. 165°. L'introduction d'un groupe alcoyle dans la naphtazarine déplace les bandes de celle-ci vers les courtes longueurs d'onde.

**Sur l'isopurpurine et la néopurpurine;** FISCHER H. et STRELL M. (*Ann.*, 1939, 540, 232-249). — Étude de la constitution de ces deux corps et des réactions les reliant aux diverses purpurines (3.5.7) et avec les chlorines (5 et 7).

**Contribution à la connaissance des phénomènes de polymérisation provoqués par la pyridine. IV. Phénanthrène-quinone, pyridine et fructose;** DIRLS O. et THIELE W. E. (*J. prakt.*

*Chem.*, 1940, 156, 186-194). — L'ébullition prolongée d'une solution de phénanthrène-quinone dans la pyridine, additionnée de fructose, donne un composé  $C_{33}H_{23}O_5N$ , F. 155° (déc.), qui est le sel de pyridine de l'acide ester-diphénique de formule (I). Un traitement



par HOK à 10 0/0 à froid libère l'acide-ester, qui cristallise de l'acétonitrile sous forme de combinaison double avec  $CH_2CN$ , prismes incolores F. 134° (déc.). Le dérivé acétylé de l'acide-ester, F. 155°, se décompose par chauffage en anhydride acétique et anhydride diphénique. L'action des alcalis concentrés sur (I) le scinde en acide diphénique et dioxy-9.10-phénanthrène, qui s'oxyde à l'air en phénanthrène-quinone. On synthétise facilement le sel de pyridine de (I) en chauffant les quantités calculées de dioxy-9.10-phénanthrène et d'anhydride diphénique, en solution dans la pyridine. Si on chauffe la phénanthrène-quinone avec la pyridine sans fructose, ou en remplaçant ce dernier par le glucose, on n'observe aucune transformation. On peut supposer que, dans la réaction étudiée, une forme énolique du fructose fournit 2 II à 1 mol. de phénanthrène-quinone pour donner du dioxy-9.10-phénanthrène, et O à une autre mol. pour donner de l'anhydride diphénique.

**Transformation d'hydrocarbures aromatiques non saturés à plusieurs noyaux avec le sodium et le calcium en milieu ammoniacal liquide;** HUCKEL W. et BRETSCHNEIDER H. (*Ann.*, 1939, 540, 157-189). — Le procédé général employé dans cette étude consiste à : dissoudre le carbure dans l'éther pur et sec placé dans un ballon, on condense ensuite en refroidissant par l'air liquide de l'ammoniacal dans ce ballon, on laisse alors la température remonter et agite au moment de la fusion de l'ammoniacal; on note à ce moment des colorations variées, on ajoute du méthanol : la coloration disparaît. En opérant avec la naphthaline on extrait des produits de la réaction : la  $\Delta_2$ -dihydronaphtaline F. 24° avec une trace de  $\Delta_1$ -dihydronaphtaline; si on remplace le Na par le Ca le résultat est identique; à plus haute température on a des mélanges de  $\Delta_1$  et  $\Delta_2$ , on a pu également transformer le  $\Delta_2$  en  $\Delta_1$  et le dérivé  $\Delta_1$  en tétraline. A partir de diphényle par un procédé identique les auteurs obtiennent le dihydrodiphényle puis le tétrahydrodiphényle. A partir du terphényle on arrive au dihydroterphényle F. 70°; et à un isomère du terphényle  $C_{18}H_{14}$ , F. 152°; la même réaction a été appliquée avec : le diphényl-butadiène, le diphénylméthane, le diphényl-9.10-anthracène le phénanthrène, qui donne un tétrahydrophénanthrène Eb. : 160°; et avec le butadiène.

**Les acides sulfoniques du pyrène, et leurs dérivés;** TIETZE E. et BAYER O. (*Ann.*, 1939, 540, 189-210). — Étude entreprise dans le but d'obtenir des dérivés susceptibles comme ceux du benzol ou de la naphthaline de copuler avec les diazoïques en donnant des colorants azoïques; ce but n'a pas été atteint, les produits obtenus étant peu réactifs et ne copulant pas. Au cours de cette étude les produits suivants ont été isolés : *disulfo-3.8-pyrène*; dérivé acétylé F. 22-223°; *disulfo-3.5-pyrène*; *trisulfo-3.5.8-pyrène*; *tétrasulfo-3.5.8.10-pyrène*; *oxy-3-trisulfo-5.8.10-pyrène*; *ami-*

no-3 ; trisulfo-5.8.10-pyrène ; chloro-3-trisulfo-5.8.10-pyrène. F. 220° (décomposition) ; oxy-3-sulfo-5-pyrène ; diamino-3.5-disulfo-8.10-pyrène-tétraoxy-3.5.8.10-pyrène F. 236-238°.



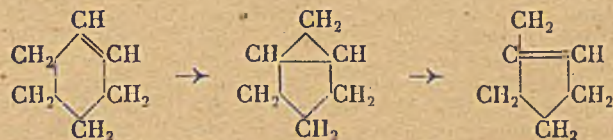
**Spectre d'absorption dans l'ultra-violet de quelques carbures polycycliques**; MOHLER H. et SORGE J. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 229-235). — Comparaison des spectres d'absorption des corps des deux groupes suivants : d'une part triphénylène, cyclopenténo-triphénylène, cyclopenténophénanthrène, dibenzo-1.2.3.4-fluorène, méthylbenzopyrène. d'autre part méthyl-7-naphtalfluorène, dihydrochrysène et un corps obtenu par déshydrogénation de la strophantidine au moyen de Se, qui s'identifie par son spectre avec le méthyl-7-naphtalfluorène. (Allemand.)

### COMPOSÉS ALICYCLIQUES

**Recherches sur l'isomérisation des hydrocarbures aliphatiques et alicycliques**; SCHUIJT G. C. A., HOGG H. et VERHEUS J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 793-810). — Avec l'aide de mesures faites par eux et de valeurs prises dans la littérature, les auteurs ont essayé de déterminer la position de l'équilibre dans les systèmes *n*-butane  $\rightleftharpoons$  isobutane, *n*-pentane  $\rightleftharpoons$  isopentane et méthylcyclopentane  $\rightleftharpoons$  cyclohexane comme une fonction de la température. Les valeurs trouvées pour les deux derniers systèmes mentionnés sont en bon accord avec les valeurs pour  $\Delta H_0$  et  $\Delta S^0$  calculées à partir de mesures calorimétriques mais celles pour le système *n*-butane-isobutane dévient considérablement. Les auteurs ont examiné des mesures faites par eux et des données de la littérature sur les équilibres d'isomérisation du *n*-butène, du *n*-pentène et du cyclohexène en rapport avec les résultats obtenus pour l'isomérisation des alcanes et des cyclo-alcanes. L'isomérisation de l'hexane, du méthyl-, cyclohexane et du diméthyl-1.1-cyclohexane a été étudiée à 80°.

(Anglais.)

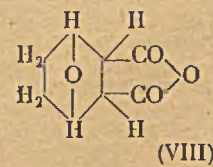
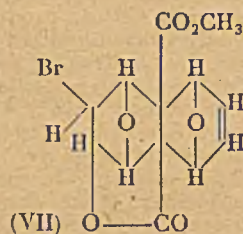
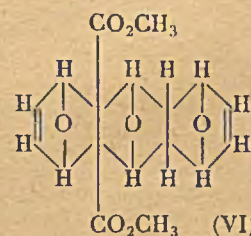
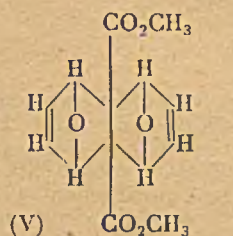
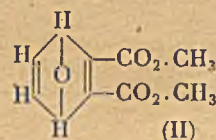
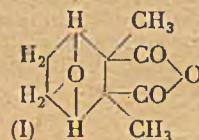
**Conversion de cycles hexagonaux en cycles pentagonaux par action de contact**; ZELINSKY N. D. et ANBUZOV J. A. (*C. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1939, **23**, 794-798). — Par passage sur  $Al_2O_3$  à 450° C, le cyclohexène est partiellement converti en méthylcyclopentène, caractérisé par la présence de méthylcyclopentane dans le produit d'hydrogénation d'une des fractions de distillation. La transformation du cyclohexène en méthylcyclopentène est presque complète à 450° par passage sur silicagel. Le méthyl-1-cyclohexène-3 est transformé dans les mêmes conditions en diméthylcyclopentène. Le mécanisme de ces isomérisations serait représenté par :



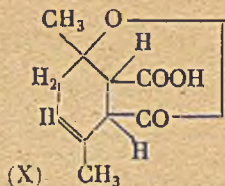
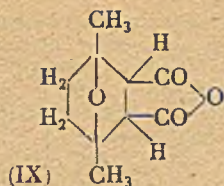
Dans les mêmes conditions le cyclopentène et le cyclohexane sont stables. Par passage sur  $Cr_2O_3$  préalablement traité à 450° par un courant de CO, le cyclohexène et le méthyl-1-cyclohexène-3 sont transformés presque complètement en benzène et toluène respectivement. Par contre, cet oxyde chromique, traité par CO mais non par  $H_2$ , ne provoque pas la déshydrogénation du cyclohexane ni du cyclopentène, à 450°.

**Synthèses diéniques. XXXV. Essais de synthèses dans la série de la cantharidine, de la norcantharidine et de l'isocantharidine**; DIEELS O. et OLSEN S. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 285-314). — On a cherché en vain à synthétiser la cantharidine (I) par addition de l'anhydride pyrocinchonique

sur le furan, suivie d'hydrogénation. Quelques tentatives de synthèse par d'autres moyens ont également échoué. Par contre on a préparé un grand nombre de composés nouveaux appartenant aux séries de la norcantharidine et de l'isocantharidine. L'addition du diméthylester acétylénedicarbonique sur le furan conduit au diméthylester de l'acide endoxo-3.6-dihydro- $\Delta_{1,4}$ -o-phthalique (II), Eb<sub>0,0</sub> : 130-135°, dont l'hydrogénation fournit les composés correspondants tétrahydro- $\Delta_1$  (III), F. 52° et hexahydro (IV), F. 46-48°. La saponification de (II) donne l'acide correspondant, F. 167°, et celle de (IV) l'acide trans-norcantharidique, F. 179-180°. La bromuration des endoxo-esters (II), (III), (IV) donne des dérivés dibromés, tribromés, tétrabromés; mais on n'a pu, comme on l'espérait, synthétiser la cantharidine à partir de ces produits. Diméthylester de l'acide endoxo-3.6-tétrabromo-1.2.4.5-hexahydro-o-phthalique, F. 219-220°. La réaction entre le furan et l'ester acétylénedicarbonique donne aussi dans certaines conditions les composés diendoxo (V) et triendoxo (VI), F. 197-198°. La bromuration de (V) fournit la diendoxo-1.4.5.8- $\Delta_7$ -bromo-7-carbométhoxy-9-carboxylactone-10.6-octaline (VII), F. 253-255°. Dérivé dibromé de (VI),



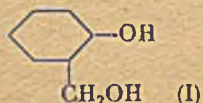
F. 199-200°. La norcantharidine (VIII) est synthétisée par addition de l'anhydride maléique sur le furan, suivie d'hydrogénation. On a essayé sans succès d'atteindre la cantharidine par méthylation de (VIII), soit en passant par le dérivé bromé, soit par l'action du diazométhane. Dans ce dernier cas on a le mono-



méthylester de l'acide endoxo-3.6-hexahydro-o-phthalique, F. 113-114°. L'addition de l'anhydride maléique sur le diméthylfuran donne la déhydroisocantharidine, dont l'hydrogénation conduit à l'isocantharidine (IX), F. 121°,5. En transposant cette dernière par action de  $\text{Cl}_3\text{Al}$ , on obtient un produit de même composition élémentaire, même forme cristalline et même F. que la cantharidine. Ce produit est en réalité l'acide isocantharique (X), F. 218°. La même transposition a lieu par l'action de  $\text{IH}$  sur (IX), mais elle s'accompagne d'hydrogénation et donne l'acide dihydroisocantharique, F. 229-231°.

**Isomérisation du cyclohexane sous une pression élevée d'hydrogène;** ANDO S. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1939, 42, 322 B-324 B). — L'hydrogénation du cyclohexane a été réalisée sous une pression de 200 atmosphères en employant du sulfure de molybdène comme catalyseur. Il ne se forme pas d'hydrocarbures gazeux. L'huile obtenue est constituée principalement par des hydrocarbures saturés et surtout par du cyclohexane et du méthylecyclopentane. Lorsque la réaction a lieu à une température de 380°, il se forme environ 35 0/0 de cyclohexane et à 410° il s'en forme 80 0/0. (Anglais.)

**L'hydrogénation catalytique de l'hydroxyméthylèncyclohexanone;** RUPE H. et KLEMM O. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1538-1541). — L'hydrogénation sous pression en présence de Nid de l'hydroxyméthylèncyclohexanone se poursuit visiblement en deux stades. Il n'a cependant pas été possible d'isoler le premier terme de la réaction, et on obtient avec un rendement de 83 0/0, l'hydroxyméthylcyclohexanol (I). Chauffé avec  $\text{SO}_3\text{H}_2$  ce glycol donne un oxyde Eb.: 54°.

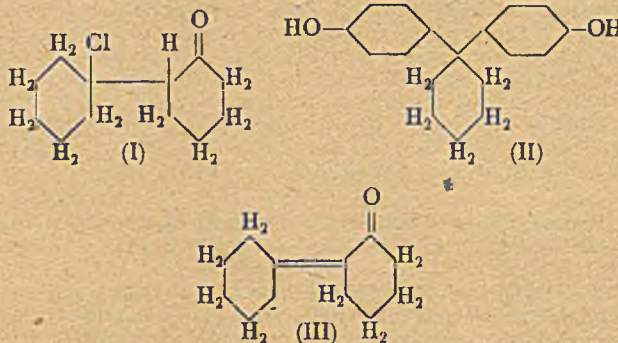


**Synthèse du cis-β-γ-hexénol (hexénol naturel);** STOLL M. et ROUVÉ A. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1542-1547). — Les auteurs préparent le dichlorobutane par action de  $\text{Cl}_2\text{P}$  sur la méthyl-éthyl-cétone; ils le transforment ensuite en butyne par traitement avec  $\text{NH}_2\text{Na}$ , puis ils font le bromure de butyne-magnésium par action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  et ils le condensent avec l'oxyde d'éthylène. Par hydrolyse au moyen de  $\text{ClH}$  du produit de la réaction il se forme de la glycolbromhydrine et de l'hexynol Eb.<sub>12</sub>: 65°,5-66°. Celui-ci est hydrogéné partiellement par  $\text{H}_2$  en présence d'une solution colloïdale de Pd (Bourguel, *Bull. Soc. Chim. France*, 1927, 41, 1444) et on obtient ainsi le cis-β-γ-hexénol Eb.<sub>12,5</sub>: 59-61° dont le dinitro-3.5-benzoate F. 44°,5-46° mélangé avec le même sel du produit naturel n'en abaisse pas F. Contrairement à l'hypothèse de Takei (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1935, 68, 953) le produit naturel est donc le cis-hexénol. (Français.)

**Sur la transposition pinacolique du diméthyl-1.2-cyclohexanediol-1.2 et du diméthyl-1.2-cyclopentanediol-1.2;** MERWEIN H. (*Ann.*, 1939, 542, 123-129). — La déshydratation du diméthyl-1.2-cyclohexanediol-1.2 par  $\text{Cl}_2\text{Zn}$  ou par  $\text{SO}_3\text{KH}$ , sous la

forme *cis* ou *trans*, fournit exclusivement du méthyl-1-acétyl-1-cyclopentane, Eb.<sub>10</sub>: 48°,4, semicarbazone F. 143-144°. Dans le cas du diméthyl-1.2-cyclopentanediol-1.2, la déshydratation par  $\text{SO}_3\text{H}_2$  à 30 0/0 de la forme *cis* donne 87 0/0 de diméthyl-2.2-cyclopentanone, tandis que la déshydratation de la forme *trans* donne seulement 7 0/0 de diméthyl-2.2-cyclopentanone; le rendement en diméthylecyclopentanone fourni par la forme *trans* atteint 22 0/0 lorsque la déshydratation est faite par  $\text{SO}_3\text{H}_2$  concentré, à -10°. L'oxydation du diméthyl-1.2-cyclohexène-1 par  $\text{MnO}_2\text{K}$  donne, à côté du diméthyl-1.2-cyclohexanediol-1.2, un peu de dicéto-2.7-octane, F. 44°, disemicarbazone, F. 222-222°,5.

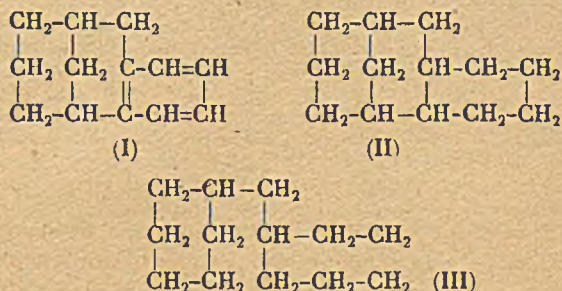
**Sur la condensation des composés chlorés alicycliques tertiaires avec le phénol;** ZINKE A., HANUS F. et ZIEGLER B. (*J. prakt. Chem.*, 1940, 156, 169-178). — Par condensation avec le phénol en présence de  $\text{Cl}_3\text{Al}$  ou  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , avec ou sans diluant (benzène), la chlorocyclohexyl-cyclohexanone (I) donne, à côté d'un produit résineux, le p.p'-dioxydiphényl-1.1-cyclohexane (II), F. 183°,5-186°. On cherche à expliquer le mécanisme de cette réaction inattendue: on montre que l'atome de chlore entre d'abord en réaction. En effet le produit d'addition chloré de la cyclohexylidèncyclohexanone donne également (II), avec un bon rendement, avec le phénol en présence de  $\text{Cl}_2\text{Zn}$ , tandis que la cyclohexylidèncyclohexanone (III) elle-même



n'en donne pas dans les mêmes conditions. Dans ces réactions, l'élimination du reste cyclohexanone avec remplacement par un groupe phénol est liée à la présence du groupe -CO-. Pour l'établir, on fait des essais avec une série de composés chlorés alicycliques tertiaires analogues à (I), mais ayant à la place du reste cyclohexanone un reste aromatique ou aliphatique: chloro-1-éthyl-1-cyclohexane (IV); chloro-1-n-propyl-1-cyclohexane (V), Eb.<sub>19</sub>: 105°; chloro-1-isobutyl-1-cyclohexane (VI), Eb.<sub>24</sub>: 105°; chloro-1-isoamyl-1-cyclohexane (VII), Eb.<sub>17</sub>: 106°; chloro-1-benzyl-1-cyclohexane (VIII). Ces composés, dont seul (IV) était connu, ont été préparés par action de  $\text{ClH}$  sec sur les alcools correspondants. Avec le phénol +  $\text{Cl}_3\text{Al}$ , (IV) donne comme prévu le p-oxyphényl-1-éthyl-1-cyclohexane, aiguilles roses F. 111°,5; (V) donne le p-oxyphényl-1-n-propyl-1-cyclohexane, cristaux blancs, F. 63-64°, Eb.<sub>17</sub>: 192-195°; (VI) donne le p-oxyphényl-1-isobutyl-1-cyclohexane; (VII) donne le p-oxyphényl-1-isoamyl-1-cyclohexane, corps cireux F. 62°; (VIII) donne le p-oxyphényl-1-benzyl-1-cyclohexane, F. 145°.

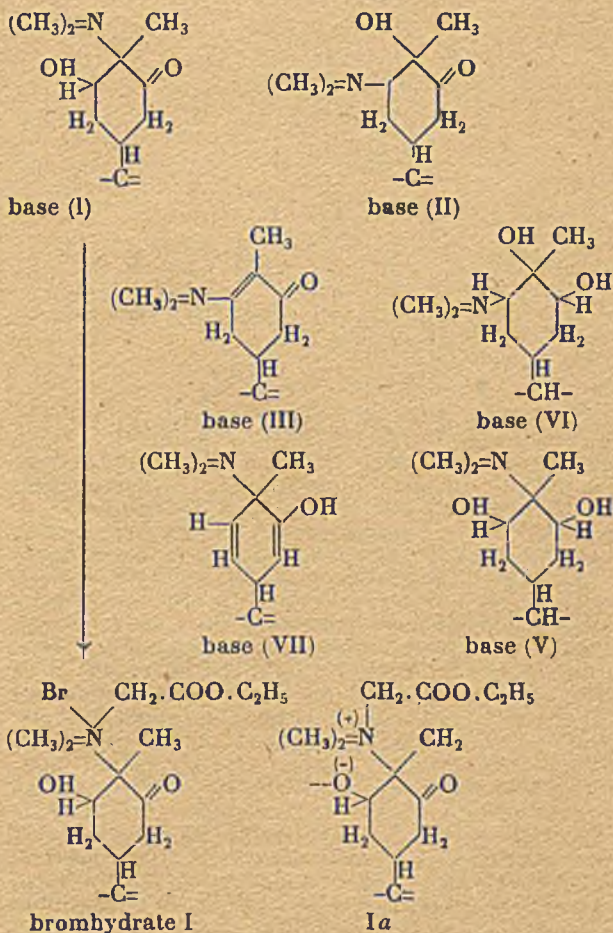
**Transformations, par action de contact, du benzobicyclononène;** ELAGINA N. V. et ZELINSKY N. D. (*G. R. Acad. Sc. U. R. S. S.*, 1929, 23, 799-800). — On se proposait d'obtenir, par hydrogénation complète du benzobicyclononène I, le carbure hexahydrogéné II. Par passages répétés sur charbon palladié, d'abord à 250°, puis à 220° C, le produit I a été transformé en

partie en un carbure  $C_{13}H_{24}$  et non  $C_{13}H_{22}$ , par fixation de 8 atomes H. Ce carbure a été reconnu, par ses constantes et sa transformation catalytique sur charbon palladié en fluorène, comme étant le bicyclohexylméthane III. La saturation du cycle aromatique conduit à



un système tricyclique saturé instable dont le cycle médian s'ouvre facilement.

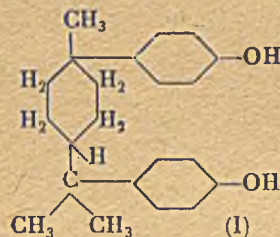
Sur des ions à deux signes (« Zwitterlonen ») et des bêtaines énoliques optiquement actifs; RUPE H. et GYSIN H. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1433-1449). — Par action de l'ester bromacétique sur certaines bases fabriquées à partir de la carvone (Rupe H. et Gysin H., *Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1413-1432), on obtient les bromhydrates d'esters bêtaines correspondants :



Le bromhydrate d'ester-bêtaine (I), F. 165° présente en solution aqueuse le phénomène de mutarotation.

Cette solution est fortement acide,  $pH$  environ 3, voisin de celui de  $BrH$  à égale concentration. On y suppose une dissociation en  $BrH$  et un ion à deux signes (« Zwitterion ») Ia, qui n'a pu être isolé. Le bromhydrate d'ester-bêtaine dérivé de même de la base énolique (VII) (F. 129°) est également très acide en solution aqueuse,  $pH$  3 à 4. Les bromhydrates d'esters-bêtaines dérivés des bases (II) (F. 166°) (III), (non obtenu cristallisé) et (VI) (F. 187°) ne présentent en solution aqueuse ni mutarotation, ni acidité forte ( $pH$  6 à 4,5). A partir des bromhydrates d'esters-bêtaines, on obtient, par action de  $OAg_2$ , les bêtaines correspondantes. Seules, celles qui dérivent des bases (VI) et (VII) ont été obtenues cristallisées (F. 168-169° et 199-200° respectivement), mais toutes ont donné des perchlorates cristallisés. La base (V), isomère de position de (VI), a deux formes stéréoisomères, qui donnent 2 bromhydrates d'esters-bêtaines (F. 218-220° et 201°) et une bêtaine, non cristallisée, dont le perchlorate a été obtenu à l'état cristallin. La base (III), ainsi que l'alcool tertiaire résultant de la réaction de Grignard avec l'iodure de méthylmagnésium, ont un coefficient de dispersion rotatoire extrêmement élevé :  $\frac{[\alpha]_D^{20}}{[\alpha]_C^{20}} = 5,13$  pour la base (III), 9,55 pour l'alcool. (Allemand.)

La condensation du dichlorhydrate de dipentène avec le phénol; ZINKE A. et HÖNEL H. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 97-102). — On réussit cette condensation sans solvant, en présence de  $Cl_3Al$  ou  $Cl_2Zn$ . On introduit dans le phénol fondu le dichlorhydrate de dipentène et l'agent de condensation, puis on chauffe jusqu'à 60°. Après entraînement à la vapeur, il reste une masse résineuse. On en extrait par  $CH_2Cl_2$ , un produit pur qui cristallise de l'alcool dilué en aiguilles blanches (1  $OH_2$ ), F. 166°. Ce produit est le *p,p'*-dioxydiphénylmenthane (I). Esters acétique F. 122°, benzoïque



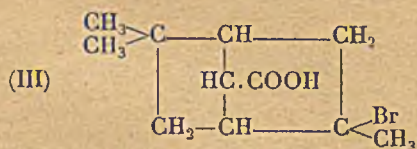
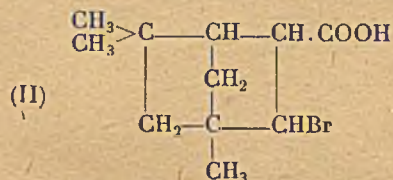
F. 169°, 7, *p*-bromobenzotique F. 209°. Les essais de condensation du dichlorhydrate de dipentène avec la résorcine ou le gaïacol, et du chlorure de bornyle avec le phénol n'ont donné que des produits résineux. La condensation du dichlorhydrate de dipentène avec le benzène en présence de  $Cl_3Al$  a donné le *diphényl-1.8-menthane*, F. 242°, 5.

Sur les composés terpénochromogènes et terpénochromes. III. Propriétés des sels colorants « E. M. » des huiles d'absinthe et de camomille; MÜLLER A. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 179-185). — Cf. *Ibid.*, 1938, **151**, 233-242 et 1939, **153**, 77. Ces sels colorants sont préparés, selon la méthode de l'auteur, par action de la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde sur les huiles essentielles. Les sels colorants bleus obtenus à partir de l'huile d'absinthe italienne ne sont qu'en partie dissous à l'état moléculaire; ils se polymérisent et s'oxydent facilement, et la base correspondante est encore plus sensible. La portion de sels dissoute à l'état colloïdal est mise en évidence par des essais d'ascension capillaire sur papier et de dialyse dans un tube de cellophane. L'action directe de la *p*-diméthylaminobenzaldéhyde sur l'huile bleue de camomille en milieu acide conduit à une base colorante qui est

caractérisée sous forme de *picrate* presque noir, soluble dans l'alcool en bleu vert.

**Sur des aminoalcools tertiaires et des énols dérivant de la carvone;** RUPE H. et GYSIN H. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1413-1432). — L'oxyde de carvone traité par  $\text{NH}(\text{CH}_3)_2$ , donne trois bases : (I) la *méthyl-1-diméthylamino-1-isopropényl-4-one-2-ol-6-cyclohexane*, liquide incolore,  $\text{Eb}_{0,008}$  : 70-72° (perchlorate bien cristallisé F. 173-174°, *semicarbazone* F. 164° *oxime*, F. 136°); (II) le *méthyl-1-isopropényl-4-diméthyl-amino-6-ol-1-one-2-cyclohexane*  $\text{Eb}_{0,006}$  : 90°.  $\text{Eb}_{11}$  : 156°, *perchlorate* F. 143-144°; (III) une base qui est très certainement le *méthyl-1-isopropényl-4-diméthylamino-6-one-6-cyclohexène-2*, huile  $\text{Eb}_{0,006}$  : 60-61° (*perchlorate* F. 164°). La réduction catalytique de I et II a lieu en deux temps en donnant d'abord les dérivés isopropyle, puis les glycols. L'iodure de méthyl-magnésium réagit avec la fonction cétone des bases I, II et III avec production des *alcools tertiaires* correspondants (I) F. 42°; (II) liquide huileux  $\text{Eb}_{11,5}$  : 158-159°; (III) huile jaune clair  $\text{Eb}_{12,5}$  : 122-124°. La base (I), après élimination d'une molécule d'eau, créant une double liaison 5,6 se transforme en un *dérivé énolique*, huile jaune pâle,  $\text{Eb}_{11}$  : 116-118°, *perchlorate du méthyléther* F. 131°.

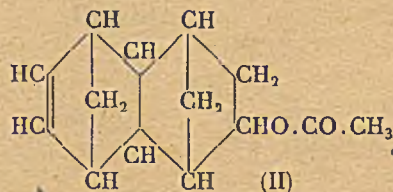
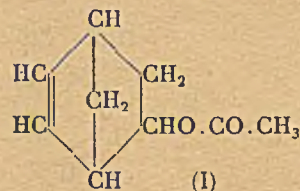
**Sur l'acide  $\delta$ -fenchène-carbonique-3;** NYMAN G. A. et ELOMAA E. (*Ann.*, 1939, **539**, 266-276). — L'acide  $\delta$ -fenchène-carbonique-3 (Nyman, *Ann.*, 1939, **537**, 135) fixe une molécule de  $\text{BrH}$  en donnant un *acide bromo-carbonique* (I),  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{Br}$ . F. 138° à côté d'une petite quantité d'un isomère de celui-ci, F. 125°. Il est possible par traitement à la quinoléine ou à  $\text{KOH}$  alcoolique d'éliminer  $\text{BrH}$  de l'ester méthylique de l'acide (I) pour retrouver l'acide initial. Afin d'établir si la constitution de l'acide (I) était celle de l'acide bromo-2-fenchane-carbonique-3 (II), ou de l'acide bromo-2- $\beta$ -fenchane-carbonique-7 (III) l'acide  $\delta$ -fenchène-carbonique-3 fut réduit



(Pt Adams) en *acide fenchane-carbonique-3*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ , F. 103°, mais tous les essais en vue de préparer cet acide saturé à partir de (I) par remplacement du Br par H furent vains : réduction en présence de sulfate de Ba et de Pd ou de Zn en milieu  $\text{CH}$  acétique. Le chauffage de l'acide (I) avec une lessive de soude, fournit un *oxyacide*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , F. 175° qui ne donne aucune lactone, mais que l'on peut oxyder ( $\text{NO}_3\text{H}$ ) en un *acide oxydicarbonique*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_5$ , F. 226°,5. L'oxyacide n'est donc certainement pas un stéréoisomère de l'acide isofenchol-carbonique-3 (*loc. cit.*) celui-ci étant oxydé en isofenchone. Par chauffage avec  $\text{ClH}$  l'oxyacide est isomérisé en un *acide*,  $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_3$ , F. 213° vraisemblablement par transposition *cis-trans*. La déshydratation de l'oxyacide par chauffage avec  $\text{HCO}_2\text{H}$  et distillation du produit obtenu permet de revenir à l'acide  $\delta$ -fenchène-carbonique-3. L'oxyacide et l'acide (I) doivent la même structure puisque l'acide I perd facilement Br avec  $\text{Ag}_2\text{O}$  pour donner l'oxyacide.

**Acides camphorylidène-acétiques stéréoisomères;** RUPE H. et KLEMM O. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1532-1538). — La camphoquinone est condensée avec le bromoacétate d'éthyle en présence de Mg amalgamé; en  $\beta$ -hydroxy-camphorylacétate d'éthyle  $\text{Eb}_{13}$  : 172°  $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = 30^\circ, 31$  celui-ci traité par  $\text{Br}_2\text{P}$  donne l'ester  $\beta$ -bromé qui par action de  $\text{NaOH}$  est transformé en *acide isocamphorylidène-acétique*; liquide huileux jaune pâle, inodore  $\text{Eb}_{13}$  : 182-186°,  $[\alpha]_{\text{D}} = 105^\circ, 68$ , son *chlorure*  $\text{Eb}_{12}$  : 142°, son *p-toluidide*, aiguilles F. 214°, son *ester éthylique*,  $\text{Eb}_{13}$  : 150-152°  $[\alpha]_{\text{D}} = 46^\circ, 73$  ont les mêmes F. ou  $\text{Eb}$ . que les dérivés de l'acide préparés par la méthode de Claisen (*Ann.*, 1894, **281**, 389) qui est cependant un corps solide  $[\alpha]_{\text{D}} = 182^\circ, 29$ . On est en présence de deux stéréoisomères, l'isocacide étant l'isomère *trans*, car il ne peut être hydrogéné, ce qui se fait facilement avec l'autre composé, l'action de  $\text{CH}_2\text{BrCO}_2\text{H}$  sur la camphoquinone donne encore une petite quantité d'une substance neutre, cristallisée,  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4$  F. 178-179° possédant deux -OH et oxydée en acide camphorique.

**Synthèses diéniques au moyen des esters vinyliques et des éthylènes halogénés, méthode simple pour la série du norcamphre;** ALDER K. et RICKERT H. F. (*Ann.*, 1939, **543**, 1-27). — L'addition de l'acétate de vinyle au cyclopentadiène, à 185-190°, fournit l'*acétate de déhydronorbornyle* (I), non purifié et l'*acétate du bis-1.4.5.8-endométhylène- $\Delta^6$ - $\beta$ -octalol* (II),  $\text{Eb}_{14}$  : 140-145°. (I) est hydrogéné et saponifié

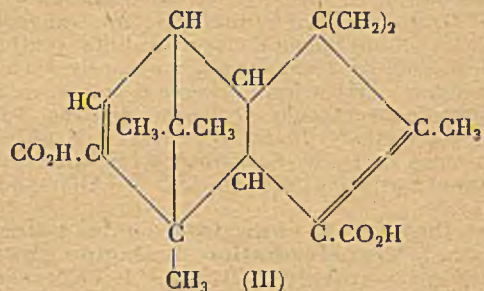
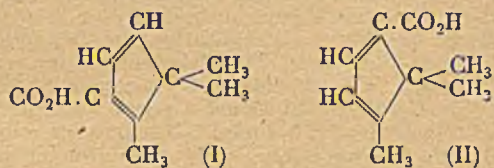


en  $\alpha$ -norbornéol, F. 149-150°, *phthalate acide*, F. 109-110°, *dinitrobenzoate*, F. 123°, oxydé en *norcamphre*, F. 92°. Le *déhydro- $\alpha$ -norbornéol*, F. 108-109°, se combine avec l'azoture de phényle pour former un *hydrotriazol*  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{ON}_3$ , F. 147-148°; il est oxydé en *déhydronorcamphre*, F. 0-2°, *semicarbazone*, F. 207-208°, *hydrotriazol*, F. 140-141°, (II) est hydrogéné et saponifié en *bis-1.4.5.8-endométhylène- $\beta$ -déalol*, F. 90-92°, *phényluréthanes*, F. 120-121°, et 118°, ce qui montre que le  $\beta$ -déalol obtenu est un mélange de stéréoisomères, oxydé en *bis-1.4.5.8-endométhylène- $\beta$ -déalone*, *semicarbazone*, F. 207-208°. Le formiate de vinyle et le cyclopentadiène donnent les formiates correspondant à (I) et à (II). L'addition de l'acétate de vinyle au butadiène, au diméthyl-2.3-butadiène, au  $\Delta^{1,3}$ -cyclohexadiène, et à l'antracène fournit respectivement : l'*acétate de  $\Delta^3$ -cyclohexène-ol-1*,  $\text{Eb}$  : 168-175°, hydrogéné en acétate de cyclohexanol; l'*acétate de diméthyl-3.4- $\Delta^3$ -cyclohexène-ol-1*, huile, saponifiée en *diméthyl-3.4- $\Delta^3$ -cyclohexène-ol-1*, *phényluréthane*, F. 112°; l'*acétate de l'endoéthylène-2.5- $\Delta^3$ -cyclohexène-ol-1*, *phényluréthane* de l'alcool libre, F. 425°; et le produit d'addition,  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , F. 100-101°, *alcool* libre  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}$ , F. 140-142°. L'addition du chlorure de vinyle au cyclopentadiène donne le *chlorure de déhydronorbornyle*,  $\text{Eb}_{12}$  : 46-47°, *hydrotriazol*, F. 113-116°, hydrogéné en *chlorure de*



*norbornyle* dont le dérivé Mg fixe  $\text{CO}_2$  pour donner l'*acide endométhylène-2.5-hexahydrobenzoïque*, mélange de 2 stéréoisomères,  $\text{Eb}_{12}$  : 128-130°; il se forme aussi dans cette addition du chlorure de vinyle de la *bis-endométhylène-1.4.5.8- $\Delta^6$ - $\beta$ -chloroactaline, hydrotriazol*, F. 195°. Le cyclopentadiène et le dichloro-1.2-éthylène donnent les 2 produits d'addition  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{Eb}_{11}$  : 70-76°, *hydrotriazol*, F. 148°, et  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{Cl}_2$ ,  $\text{Eb}_{11}$  : 140-150°, *hydrotriazol*, F. 210° (déc.). Le cyclopentadiène et le trichloréthylène donnent principalement le produit d'addition de 2 mol. de cyclopentadiène avec 1 mol. de trichloréthylène,  $\text{Eb}_{11}$  : 158-160°, *hydrotriazol*, F. 225-226°.

**Contribution à l'étude des acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -camphyliques et leurs produits de décarboxylation, sur le triméthyl-1.5.5-cyclopentadiène-1.3;** ALDER K. et WINDEMUTH E. (*Ann.*, 1939, 543, 28-40). — L'acide  $\beta$ -camphylique (I) se polymérise facilement



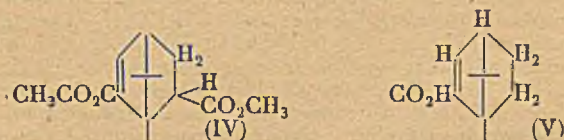
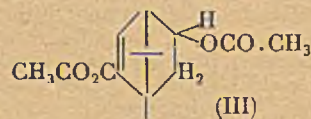
en *acide di- $\beta$ -camphylique* (III), cristallisé avec 1 mol. d'acide acétique, F. 234°, *ester diméthylique*, F. 64°: la dépolymérisation de (I) par distillation à la pression ordinaire donne presque uniquement l'acide  $\alpha$ -camphylique (II), tandis que la dépolymérisation de son ester méthylique à 220-230° donne le  $\beta$ -camphylate de méthyle. La décarboxylation de (I) et de (II), par distillation du sel de Ca, ou par le chromite de Cu dans la quinoléine, fournit le même *triméthyl-1.5.5-cyclopentadiène-1.3*.

**Synthèse diénique dans le groupe du camphre et de l'épi-camphre, synthèse diénique avec l'acétate de vinyle, le triméthyl-1.5.5-cyclopentadiène-1.3 et l'acide  $\beta$ -camphylique;** ALDER K. et WINDEMUTH E. (*Ann.*, 1939, 543, 41-56). — L'addition de l'acétate de vinyle au triméthyl-1.5.5-cyclopentadiène-1.3 fournit les *acétates de déhydrobornyle* (I) et de *déhydroépi-bornyle* (II), caractérisés par leur hydro-



génération en acétates de bornyle et de *d.l.*-épi-bornyle; le *d.l.*-bornéol et le *d.l.*-épi-bornéol ont été séparés par l'intermédiaire de leurs dinitrobenzoates, et oxydés en *d.l.*-camphre et *d.l.*-épicamphre. L'addition du triméthylcyclopentadiène de Damsky (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1887, 20, 2966) à l'acétate de vinyle donne un acétate, qui est hydrogéné et saponifié en un alcool  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ ,

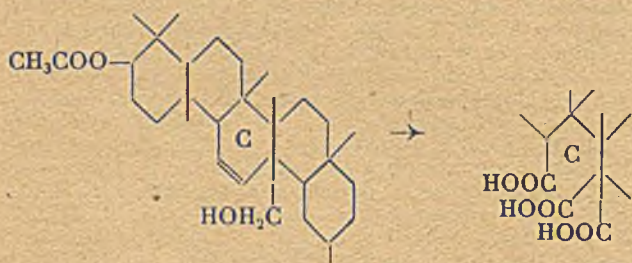
F. 98-99°, *phényluréthane*, F. 111-112°, différent du *d.l.*-bornéol et du *d.l.*-épi-bornéol, oxydé en une *cétone, semicarbazone*, F. 212°, différente du camphre. L'addition du  $\beta$ -camphylate de méthyle à l'acétate de vinyle fournit les composés (III) et (IV),  $\text{Eb}_{12}$  du mélange:



142-146°; ce mélange, saponifié par  $\text{CH}_3\text{O} + \text{ClH}$ , est oxydé en cétones dont il a été obtenu une *semicarbazone*, F. 230-231°, réduite en *acide bornylène-carbonique-2* (V), lequel a été oxydé en acide camphorique; la saponification du mélange de (III) et (IV) par  $\text{HOK}$  dans  $\text{CH}_3\text{O}$ , donne une *oxylactone*  $\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , F. 206° réagissant avec l'isocyanate de phényle pour donner une *phényluréthane*, F. 177°.

**Sur la synthèse diénique par réaction du triméthyl-1.5.5-cyclopentadiène-1.3, et des acides  $\alpha$ - et  $\beta$ -camphyliques avec l'anhydride maléique et l'acide acétylène-dicarbonique;** ALDER K. et WINDEMUTH E. (*Ann.*, 1939, 543, 56-78). — L'addition de l'anhydride maléique au triméthyl-1.5.5-cyclopentadiène-1.3 fournit l'*anhydride endométhylène-3.6-triméthyl-3.7.7- $\Delta^4$ -tétrahydrophthalique*,  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , F. 137°, *acide*  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , F. 173° (déc.), *bromolactone-monocarbone* correspondante, F. 215°, *ester méthylique* de cette dernière,  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Br}_3$ , F. 130°; *acide hexahydrophthalique* correspondant,  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , F. 175° (déc.), *anhydride* F. 171°; cet acide hexahydro, *cis*, est transformé en *trans*, F. 236-237° par  $\text{CH}_3\text{ONa}$ . L'addition de l'acétylène-dicarbonique de méthyle au triméthylcyclopentadiène donne le *endométhylène-3.6-triméthyl-3.7.7- $\Delta^{1,4}$ -dihydrophthalate de méthyle*,  $\text{Eb}_{12}$  : 142-143°, partiellement hydrogéné en ... $\Delta^1$ -*tétrahydro*...  $\text{Eb}_{12}$  : 143-144°, *acide libre*  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , F. 172°, *anhydride*, F. 115-116°; ce dernier acide est oxydé par  $\text{NO}_3\text{H}$  en acide *d.l.*-camphorique; la même addition a été aussi réalisée avec l'acide acétylènedicarbonique libre. L'addition de l'anhydride maléique au triméthylcyclopentadiène de Damsky (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1887, 20, 2966), fournit un *anhydride*  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3$ , F. 95-96°, *acide libre*, F. 158-159°, *bromolactone-monocarbone de méthyle* correspondante, F. 133-134°, *acide libre* F. 193-194° (déc); hydrogéné en  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_3$ , F. 185-186°, oxydé en une substance  $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_5$ , F. 235-236°; l'addition du même hydrocarbure à l'acide acétylènedicarbonique et à son ester diéthylque donne respectivement un *acide* F. 175-176°, hydrogéné en  $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$ , F. 178-179°, *anhydride*, F. 61-62°, puis en  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , F. 184-185°; et l'*ester diéthylque* de cet acide  $\text{Eb}_{70}$  : 174-175°, *dérivé dihydrogéné*,  $\text{Eb}_{17}$  : 182-183°. L'addition de l'anhydride maléique à l' $\alpha$ - et au  $\beta$ -camphylate de méthyle fournit les *anhydrides*  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_5$ , F. 115°, et 132-133°, *acides libres*, F. 195° et 165°, *acides bromolactone-monocarbone* correspondants, F. 185° et 219° (déc.), *ester méthylique* du 1<sup>er</sup>, F. 172°; l'anhydride F. 115° a été hydrogéné en  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_5$ , F. 94-95°. L'addition de l'acide acétylène-dicarbonique et de son ester diméthylque à l' $\alpha$ -camphylate de méthyle a donné respectivement, l'*acide*  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_6$ , F. 210°, *anhydride*, F. 119°, et l'*ester triméthylque*  $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{O}_6$ , F. 72°, *dérivé dihydrogéné*, F. 45-46°.

Pour la connaissance des triterpènes (41<sup>e</sup> com.). Oxydation du monoacétate de bétuline en produits acides au moyen de l'anhydride chromique; Ruzicka L., LAMBERTON A. H. et CHRISTIE E. W. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1706-1717). — Le monoacétate de bétuline est oxydé en milieu  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  par  $\text{CrO}_3$ . Les produits d'oxydation par traitement à  $\text{CO}_2\text{Na}_2$  puis à  $\text{NaOH}$  se divisent en deux fractions: 1<sup>o</sup> une fraction soluble dont on peut par traitement à  $\text{ClH}$  puis cristallisation dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  isoler un produit insoluble « l'acide acétyldicarbonique E », et après saponification par HOK alcoolique de la substance restant en solution, et cristallisation dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  « l'acide dicarbonique A »; 2<sup>o</sup> une fraction insoluble qui, après acidification, livre l'acide acétylbétulinique  $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{O}_4$ , F. 288-290°; il résulte de l'oxydation de la fonction alcool primaire du monoacétate de bétuline (ester méthylique F. 200-202°); il peut être saponifié en acide bétulinique F. 295-297° (ester méthylique F. 224-225°) hydrogéné par catalyse en acide acétyldihydrobétulinique (ester méthylique F. 238-239°). L'« acide dicarbonique A »  $\text{C}_{29}\text{H}_{48}\text{O}_5$ , F. 338-340° ne donne pas de coloration avec le  $\text{C}(\text{NO}_2)_4$  (ester diméthylique F. 179°-181°). Il en est de même de « l'acide E »  $\text{C}_{29-30}\text{H}_{48-50}\text{O}_5$  obtenu par saponification du dérivé acétylé de F. 339-340° (ester diméthylique de l'acide F. 243-246°) de l'acétyl-acide F. 243-245°. L'acide acétylbétulinique est un stade intermédiaire de l'oxydation de l'acétate de bétuline car, par oxydation, on peut en obtenir les deux diacides précédents. Ce sont sans doute deux isomères dont la

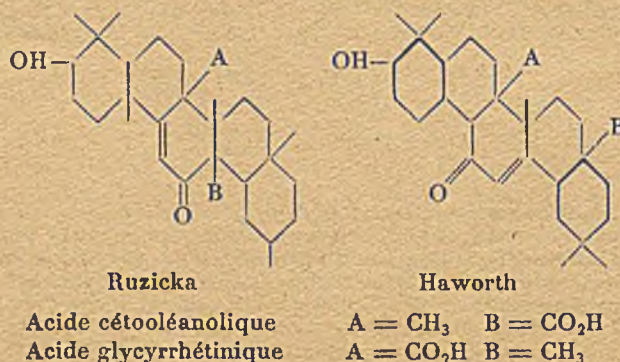


formation peut s'expliquer par ouverture du cycle C au niveau de la double liaison et scission de l'un ou l'autre des carbonyles ainsi formés. (Allemand.)

Contribution à la connaissance des triterpènes (42<sup>e</sup> com.). Sur quelques dérivés cétoniques de l'acide oléanolique; Ruzicka L., COHEN S. L., FURTER M. et VAN DER SLUYS-VEER F. Ch. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1735-1746). — L'acide céto-acétyl-oléanolique se forme au cours de l'oxydation par  $\text{O}_3\text{Cr}$  de l'acide acétyl-oléanolique devrait être un acide  $\beta$ -cétonique (*Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 804). Il se décompose facilement par chauffage à ébullition dans la quinoléine. Le composé neutre ainsi obtenu répond mieux à la formule  $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_3$  qu'à celle de  $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$  qui exigerait la simple décarboxylation. La comparaison de son spectre d'absorption avec ceux de différentes cétones à deux doubles liaisons ne permet pas encore de choisir définitivement entre les différentes formules proposées. L'acide iso-céto-acétyl-oléanolique est réductible par la méthode de Clemmensen, en acide iso-acétyl-oléanolique, F. 280-282°, par chauffage dans la quinoléine il donne un produit neutre, par formation d'une liaison lactonique F. 277-279°. Préparation de l'ester méthylique de l'acide céto-acétyl-oléanolique F. 252-253°. Recherche sur la saponification des esters méthyliques de l'acide oléanolique et de ses dérivés. Les résultats obtenus dans ce travail s'interprètent au mieux avec la modification proposée par Haworth dans la formule de l'acide oléanolique (*Annual Reports on the Progress of Chemistry*, 1937, London The Chemical Society, 1938, 338). (Allemand.)

Contribution à la connaissance des triterpènes (43<sup>e</sup> com.). Synthèses du diméthyl-1.10-picène, des triméthyl-1.2.8 et 1.2.10-picènes et du tétraméthyl-1.2.9.10-picène; Ruzicka L. et HOFMANN K. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 126-134). — Le méthyl-5-céto-1-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène est condensé avec  $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ , en présence de Zn en (méthyl-5-dihydro-3.4-naphtyl-1) acétate d'éthyle, qui est réduit par Na en alcool  $\beta$ -(méthyl-5-tétrahydro-1.2.3.4-naphtyl-1)-éthylrique, dont on prépare le bromure et le dérivé magnésien. On condense celui-ci avec le méthyl-5-céto-1-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène, pour former le  $\alpha,\beta$ -di-(méthyl-5-naphtyl-1)-éthane, qui traité dans  $\text{S}_2\text{C}$  par  $\text{Cl}_3\text{Al}$  abandonne le diméthyl-1.10-picène, feuilletés à fluorescence bleue, F. 380-381°. Le dérivé magnésien ci-dessus se condense avec le diméthyl-5.6-céto-1-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène en un dérivé qui, deshydrogéné par le charbon palladié, donne le  $\alpha$ -(méthyl-5-naphtyl-1)- $\beta$ -(diméthyl-5.6-naphtyl-1)-éthane, petites aiguilles, F. 128-129°. Ce composé par traitement au moyen de  $\text{Cl}_3\text{Al}$  en  $\text{CS}_2$ , se transforme en triméthyl-1.2.10-picène, feuilletés F. 380-381°. La préparation du tétraméthyl-1.2.9.10-picène feuilletés F. 400-401°, résulte d'une réaction semblable sur l' $\alpha,\beta$ -di-(diméthyl-5.6-naphtyl-1)-éthane F. 163-165°. Celui-ci est préparé à partir du diméthyl-5.6-céto-1-tétrahydro-1.2.3.4-naphtalène que l'on condense avec l'ester bromacétique, puis réduction en alcool, transformation en bromure, et condensation par réaction de Grignard, avec le diméthylcétotétrahydronaphtalène. La comparaison de ces produits synthétiques avec les produits deshydrogénés naturels démontre la construction « symétrique » de ces derniers, rattachant leur formule structurale à celle du squalène. A l'exception des diméthyl-1.10 et triméthyl-1.2.10-picènes les diagrammes de Debye-Scherrer de ces différents composés sont nettement différenciés. (Allemand.)

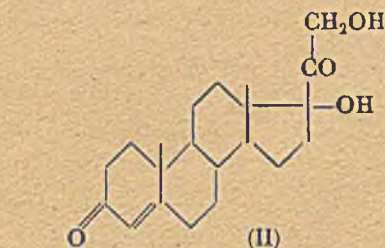
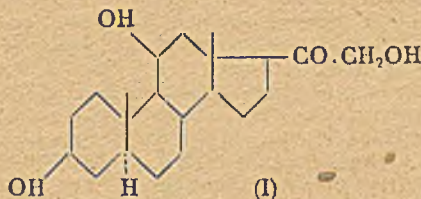
Contribution à la connaissance des triterpènes (44<sup>e</sup> com.). Transformation de l'acide glycyrrhétinique en  $\beta$ -amyrine; Ruzicka L. et MARSEER A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 195-201). — L'acide desoxyglycyrrhétinique est acétylé F. 309-310° puis transformé en chlorure par  $\text{SOCl}_2$ , F. 248-251° qui est réduit par la méthode de Rosenmund en aldéhyde acétyldésoxyglycyrrhétinique F. 243-246° (oxime, F. 252-255°, semicarbazone F. 342°). La semicarbazone est réductible par  $\text{Na.C}_2\text{H}_5\text{OH}$  à 200°, et on isole par chromatographie d'une part la  $\beta$ -amyrine, d'autre part un diol  $\text{C}_{30}\text{H}_{50}\text{O}_2$ , F. 241-243°, (diacétate F. 198°) différent de l'érythridiol, préparé de façon semblable à partir de l'acide oléanolique, et du sojasapogénol C. L'oxydation par  $\text{O}_3\text{Cr}$  de l'acide acétyldésoxyglycyrrhétinique, se produit de façon comparable à celle de l'acide oléanolique, il se forme l'acide acétyl-glycyrrhétinique et une cétolactone F. 319-322°. Les formules de Ruzicka (*Helv. Chim. Acta*, 1937, 20, 325) ou la variante d'Haworth permettent d'expliquer les différentes propriétés, ainsi que l'absence dans le cas de l'acide glycyrrhétinique, des produits



caractéristiques de la déshydrogénation des cycles A et B des triterpènes pentacycliques. (Allemand.)

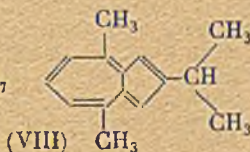
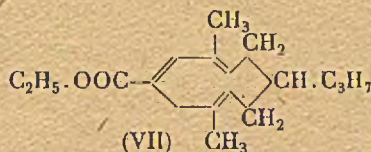
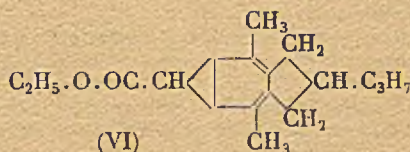
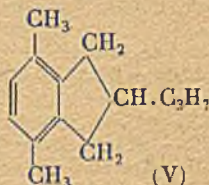
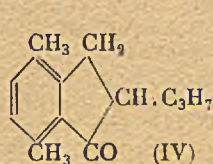
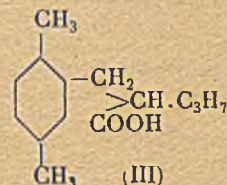
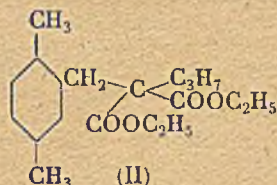
« substance R ». Tous ces faits conduisent à attribuer à la « substance R » la formule I. Le monoacétate de la

**Contribution à la connaissance des matières végétales volatiles. VIII. Synthèse du vétivazulène ;** PEAU A. S. et PLATTNER P. A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 202-208). — En condensant le chlorure de diméthyl-2.5-benzyle, obtenu par l'action sur le *p*-xylène de  $\text{CH}_2\text{O}$  et  $\text{ClH}$ , avec l'ester isopropylmalonique, on obtient le [diméthyl-2.5-benzyl], isopropylmalonate-diéthyle (I).  $\text{Eb}_3$ : 160-165°. La distillation sous vide de l'acide obtenu par saponification de (I) donne l'acide diméthyl-2.5- $\alpha$ -isopropyl-hydrocinnamique (III), F. 69-70°, dont le chlorure (obtenu par action de  $\text{SOCl}_2$ ) se cyclise en présence de  $\text{Cl}_3\text{Al}$  en isopropyl-2-diméthyl-4.7-indanone (IV),  $\text{Eb}_3$ : 146°, dont la nature cétonique est vérifiée par réduction (Na et alcool absolu) en isopropyl-2-diméthyl-4.7-indanol, F. 98-99°. L'indanone (IV), réduite par la méthode de Clemmensen, donne l'isopropyl-2-diméthyl-4.7-indane (V), dont le cycle hexagonal est transformé en cycle heptagonal suivant Buchner par condensation avec l'ester diazoacétique. Le produit brut de réaction, contenant les produits (VI) et (VII)



« substance S » est saponifié par  $\text{CO}_3\text{KH}$ ; la « substance S » a un F qui varie suivant les conditions opératoires. Elle est isomère de la corticostérone  $\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_4$ ; son spectre en U. V. décele la présence d'une double liaison  $\alpha,\beta$  par rapport au  $-\text{CO}$ ; elle jouit de propriétés réductrices; oxydée par  $\text{CrO}_3$  elle se transforme en androstène-4-dione-3.17; comme il est vraisemblable qu'elle appartient à la série 17  $\beta$  on peut lui donner la formule II. (Allemand.)

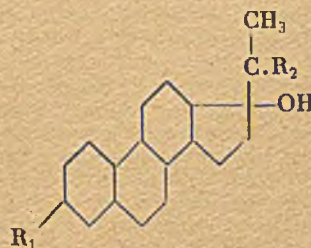
**Constituants de la corticosurrénale (22° com.) la constitution de la substance L. ;** REICHSTEIN T. et GÄTZI K. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1497-1505). — En appliquant la méthode décrite antérieurement (*Helv. Chim. Acta*, 1936, 19, 1107) pour la séparation de l'extrait de surrénale, la substance L se rassemble d'abord dans la couche hydro-alcoolique, puis dans la couche étherée, une séparation plus poussée se fait par utilisation de l'anhydride succinique, la substance s'enrichit dans la couche « cétonique sans hydroxyle », hors de laquelle on peut l'obtenir en utilisant sa faible solubilité dans  $\text{C}_6\text{H}_6$  bouillant. La purification est achevée par acétylation, cristallisation et chromatographie des acétates. Feuillet F. 190°; outre l'acétate de la « substance L » qui se présente comme un mélange de mono et diacétate, on obtient l'acétate d'une autre substance, aiguilles F. 181°. La substance L  $\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_3$ , F. 264-266° [ $\alpha$ ] $^D_{20}$  = + 30°,6 (alcool) préparée par saponification des acétates ne possède pas de propriétés réductrices, et n'a pas un spectre U. V. caractéristique. Par oxydation à  $\text{CrO}_3$  elle donne deux substances neutres;  $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_3$ , F. 270-272° (I) et l'androstanedione-3.17 F. 131-133°. Par réduction en présence de Ni-Raney il se forme deux produits isomères identifiés aux « substances U et O » (II et III) connues (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 546). La substance L répond à la formule IV.



non isolés, est saponifié; le mélange des acides est à la fois décarboxylé et déshydrogéné par distillation sur charbon palladié. On purifie le carbure obtenu (VIII) en passant par ses combinaisons cristallisées avec le trinitrobenzène, F. 151°, 5-152° et le trinitrotoluène, F. 80°, 5-81°. Ces constantes, ainsi que le point de fusion du picrate: 121°, 5-122°, identifient le carbure (VIII) avec le vétivazulène naturel du vétiver, F. 32-33°.

(Allemand.)

**Constituants de la corticosurrénale (21° com.) La constitution des substances R et S ;** REICHSTEIN T. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1490-1497). — La « substance R » donne par oxydation au moyen de  $\text{CrO}_3$  l'acide dicéto-allo-étio-cholanique également obtenu par oxydation de la corticostérone, de la déshydrocorticostérone avec hydrogénation finale, et de la « substance N ». Par ailleurs par oxydation on peut transformer le diacétate de la « substance N » en diacétate de la

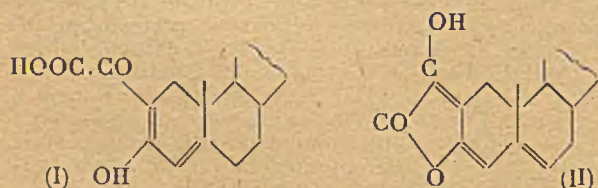


(I)  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2 = \text{O}$  (II) et (III)  $\text{R}_1$  et  $\text{R}_2 = \text{HOH}$   
(IV)  $\text{R}_1 = \text{HOH}$   $\text{R}_2 = \text{O}$

**Sur la configuration en C<sub>17</sub> des hormones corticosurrénales;** MIESCHER K. et WETTSTEIN A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 112-117). — Par hydrogénation catalytique du  $\Delta^1, 3\beta, 17$  dihydroxy-étiocholénate de méthyle on obtient le dihydroxy- $3\beta, 17\alpha$  étioallocholanate de méthyle-(1) F. 213-214° [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = -1°. Celui-ci et l'acide correspondant F. 260-262°, sont différents de l'acide (dihydroxy- $3\beta, 17$  étioallocholannique et de son ester méthylique, préparé par oxydation de la « substance P » Reichstein, *Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1185). L'ester (1) peut être monoacétylé en  $3\beta$  F. 217-217°5, et l'acide diacétylé en  $3\beta, 17\alpha$ , F. 227°5-228° (déc.). L'acide se transforme par oxydation en androstenedione- $3, 17$ , (Allemand.)

**Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles (46° com.). Recherches synthétiques avec l' $\alpha, \beta$ -diacétyl-éthylène;** GOLDBERG M. W. et MÜLLER P. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1699-1705). — L' $\alpha, \beta$ -diacétyl-éthylène se condense avec le diméthyl-2,3-butadiène-1,3 par ébullition dans C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> en donnant le *diacétyl-1,2-diméthyl-4,5-cyclohexène-4*, feuillet F. 36-37° (*semicarbazone* F. 214°5 (cor.) qui par chauffage avec une solution alcoolique de méthylate de sodium se transforme en *triméthyl-3,5,6-tétrahydro-4,5,8,9-indone-1* (*semicarbazone* F. 222-223°). Une semblable condensation se produit entre l' $\alpha, \beta$ -diacétylpropène et le diméthylbutadiène, mais il faut chauffer à 150° en tube scellé, on obtient le *diacétyl-1,2-triméthyl-1,4,5-cyclohexène-4* qui ainsi que le diacétylpropène initial, doit être un mélange de stéréoisomères. Le diacétylpropène se prépare par déshydrogénation au moyen de SeO<sub>2</sub> du diacétylpropane provenant lui-même de la saponification de l' $\alpha, \beta$ -diacétylisobutyrate d'éthyle; on obtient également comme produit accessoire de la déshydrogénation un composé C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub> vraisemblablement l' $\alpha$ -hydroxy- $\alpha, \beta$ -diacétylpropène, forme énolique du méthyl-3-tricéto-2,4,5-hexane. (Allemand.)

**Sur les stéroïdes et hormones sexuelles (47° com.). Condensation de la cholesténone avec l'oxalate d'éthyle;** RUZICKA L. et PLATTNER Pl. A. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1717-1725). — L'oxalate d'éthyle se condense avec la cholesténone en présence d'éthylate de Na en ester de l'acide cholesténone oxalique, qui après saponification donne l'acide (I) F. 150-151° lequel, avec l'hydrate d'hydrazine, se transforme en *acide cholestène-2,3,4,5-pyrazolecarbonique*-(3) F. 273-274° (déc.). L'acide dissous dans CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H et chauffé avec quelques gouttes de BrH donne la lactone (II) aiguilles jaunes F. 202° (déc.) *ester méthylique* F. 137-

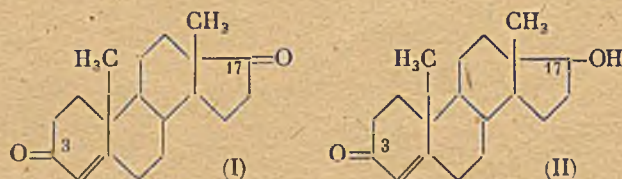


138° qui est hydrogénée en présence de Pd en *tétrahydrolactone* F. 242° (déc.) *ester méthylique* F. 133° *acétate* F. 183°; ce dernier corps est oxydé en un *diacide* C<sub>27</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, F. 196° déjà préparé par Windaus et Uibrig (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1914, **17**, 2384) à partir de la cholesténone, ce qui démontre que le reste oxalique est introduit en position 2 lors de la condensation. A l'appui de la formule II de la lactone, vient la variation du pouvoir rotatoire passant de +38° pour l'acide à -177° pour la lactone analogue aux variations observées pour la cholesténone, l'acétate de testostérone, la progestérone et les énolacétates correspondants. Par hydrogénation catalytique de l'acide I puis chauffage avec BrH du produit de la réaction on obtient une

*dihydrolactone*, F. 200° (déc.) *ester méthylique*, F. 137-138°. Le Br réagit facilement sur l'acide cholesténone oxalique avec formation d'une *bromolactone*, qui s'obtient également par action du Br sur la lactone, F. 194° (déc.), Br serait introduit en 2. La bromolactone se combine avec la pyridine pour former un composé pyridinium C<sub>34</sub>H<sub>46</sub>O<sub>3</sub>NBr F. 155° (déc.). (Allemand.)

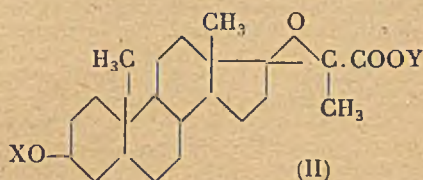
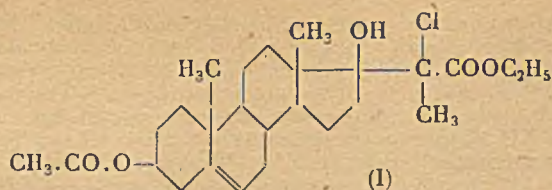
**Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles. (48° com.). Transformation de dérivés de l'éthynyl-17-androstène en dérivé de la prégnénone. Préparation de l'hydroxy-17-progestérone;** RUZICKA L. et MELDAHL H. F. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, **21**, 1760-1770). — En traitant l'éthynylandrosténediol et son dérivé monoacétylé en 3, par l'anhydride et l'acide acétique en présence de HgO et de fluorure de bore (méthode de Nieuwland (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 2858), on obtient un composé C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>O<sub>5</sub>, F. 190-192°. Le diacétate- $3, 17$ -d'éthynylandrosténediol- $3, 17$  soumis au même traitement donnant le même corps, on doit accepter qu'il s'agit de la  $\Delta^5$ -*diacétoxy-3-trans-17- $\alpha$ -prégnénone-20*, ce qui est confirmé par l'examen de son spectre d'absorption. Par saponification on isole la  $\Delta^5$ -*dihydroxy-3-trans-17- $\alpha$ -prégnénone-20* F. 275-277°; (oxime 243-244° déc.) acétylé en milieu pyridinique en *dérivé mono-acétoxy-3* F. 270-272°. L'acétate- $3$ -d'éthynyl- $17$ -androsténediol en solution dans la pyridine chauffé en tube scellé avec C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCl donne le *dérivé benzoxy-17*, F. 209-211° qui traité suivant la méthode de Nieuwland est transformé en *acétate-3-benzoate-17 de dihydroxy-3-trans-17- $\alpha$ -prégnénone* F. 216-217°. L'*hydroxy-17-progestérone* F. 288° [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup> = 154° (dioxane) est préparé par saponification partielle de la diacétoxyprégnénone puis oxydation suivant la méthode d'Oppenauer, et saponification de l'acétoxy- $17$ -progestérone ainsi obtenue F. 198-200°; un autre procédé consiste à transformer l'éthynyl- $17$ -testostérone en acétoxyprogestérone par la méthode de Nieuwland et saponifier celle-ci. La diacétoxyprégnénone fixe 1 molécule de H<sub>2</sub> par hydrogénation catalytique. La substance obtenue F. 225°5-227°, ne se colore plus avec C(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>. (Allemand.)

**Réduction partielle de l'androsténone en testostérone;** MIESCHER K. et FISCHER W. H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 158-160). — Par la méthode de Meerwein-Ponndorf, on réduit le groupe cétonique- $17$  de l'androsténone (I), sans protection du groupe céto-



nique- $3$ , au moyen de tert-butylate d'Al et d'alcool butylique secondaire dans le benzène, à l'ébullition. On obtient à côté de 15/20 0/0 d'androsténone inchangée, 70/0 d'une testostérone (II), cristaux, F. 151-158°. On peut y caractériser, par la coloration violet rouge en milieu acétique, au moyen de SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré et Br, une très faible quantité de l'isomère *cis*, qu'on peut détruire par chauffage avec ClH concentré. On isole ainsi la forme *trans*, caractérisée par son benzoate, F. 191-193°. (Allemand.)

**Préparation de la progestérone et d'une « néo-progestérone » à partir de déhydro-androstérone;** MIESCHER K. et KLÄGI H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 184-195). — On condense, par la méthode de Darzens, l'acétate de *t*-déhydro-androstérone avec l'éther  $\alpha, \alpha$ -dichloropropionique. Le produit de condensation normal (I), instable, n'a pas été isolé; on l'a transformé



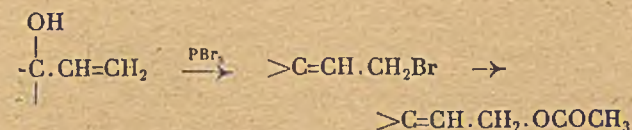
par HONa en solution méthylique, en l'acétate de l'ester glycidique (II, avec X=COCH<sub>3</sub>, Y=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), F. 150-151°, dont la saponification totale donne un mélange de 4 acides stéréoisomères (II, avec X=H, Y=H). On a pu isoler un isomère A, F. 186-187°; ester méthylique (Y=CH<sub>3</sub>), F. 150-151°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -123°; acétate de l'ester méthylique (X=COCH<sub>3</sub>, Y=CH<sub>3</sub>), F. 172°, 5-174°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -121°, ainsi qu'un isomère B, F. 248° (déc.), ester méthylique, F. 73-74°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -160°; acétate de l'ester méthylique, F. 175-176°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -146°, et en outre les acétates d'ester méthylique des deux autres formes C, (F. 153-154°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -81°) et D (F. 189°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -49°). Le mélange d'acides, chauffé avec la quinoléine, perd CO<sub>2</sub>. On sépare du produit un mélange de cétones qu'on acétyle par l'anhydride acétique et la pyridine. Le mélange d'acétates est séparable par chromatographie en acétate de prégnénolone, F. 148°, 5-149°, 5, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +18°, et acétate d'un isomère nouveau, différent de l'isoprégnénolone, dénommé acétate de néo-prégnénolone, F. 178-179°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -114°. La saponification des acétates par CO<sub>3</sub>K, en solution méthylique, suivie d'oxydation, donne d'une part la prégnénolone puis, la progestérone connue, F. 128-129°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = 187°, 5, d'autre part la néo-prégnénolone, F. 223-224°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = -124°, puis la néo-progestérone, F. 217-218°, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +48°, qui peut être un épimère-17 de la progestérone.

(Allemand.)

**Hydrogénation phytochimique de l'œstrone en α-œstradiol;** WETTSTEIN A. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 250-252). — Dans une solution de glucose en fermentation sous l'influence de levure de bière à 37°, on introduit de l'œstrone. Après plusieurs additions de glucose et de levure à 24 h. d'intervalle, on sépare de de l'extrait étheré la partie cétonique, où l'on récupère 30 0/0 de l'œstrone non modifiée, et les constituants non cétoniques, d'où l'on retire de α-œstradiol (rendement 70 0/0 de l'œstrone transformée) caractérisé par ses constantes et celles de son propionate.

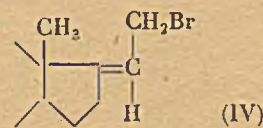
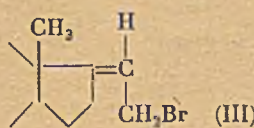
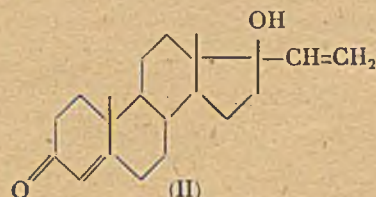
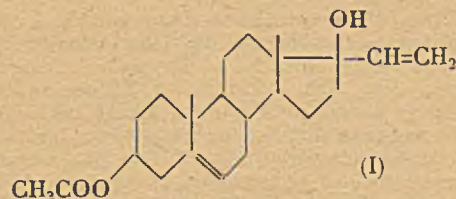
(Allemand.)

**Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles (50° communication). Transposition d'alcools vinyliques tertiaires de la série androsténique;** RUZICKA L. et MÜLLER P. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 416-420). — La méthode de transposition d'un alcool vinylique tertiaire par l'intermédiaire du bromure, puis de l'acétate :



a été appliquée au monoacétate-3 du vinyl-17-androstènediol-3.17 (I). On obtient successivement l'acétoxy-3-*trans*-bromo-21-prégnadiène-Δ<sup>5.17</sup>, F. 144°, le diacétoxy-3-*trans*-21-prégnadiène-Δ<sup>5.17</sup>, F. 135-136°, et le prégnadiène-5.17-diol-3.21, F. 198-199°. De même, en partant de la vinyltestostérone (II), on a successivement la bromo-

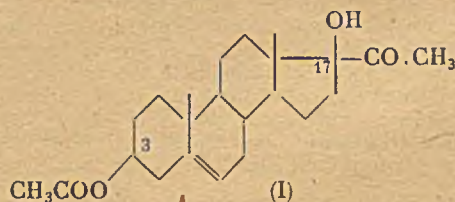
diène-5.17-diol-3.21, F. 198-199°. De même, en partant de la vinyltestostérone (II), on a successivement la bromo-



21-prégnadiène-Δ<sup>4.17</sup>-one-3, F. 126-127°, l'acétoxy-21-prégnadiène-Δ<sup>4.17</sup>-one-3, F. 107° et l'oxy-21-prégnadiène-Δ<sup>4.17</sup>-one-3. Lors de la bromuration de l'alcool tertiaire (I), on a obtenu, à côté du bromure F. 144°, mais seulement dans deux expériences, un bromure isomère F. 208°, cas vraisemblable d'isomérisation *cis-trans* suivant les formules (III) et (IV).

(Allemand.)

**Sur les stéroïdes et les hormones sexuelles (51° communication). Préparation de la néo-prégnénolone à partir de la dioxy-3.17-prégnène-Δ<sup>5</sup>-one-20;** RUZICKA L. et MELDAHL H. F. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 421-424). — Le remplacement par H du groupe OH en 17 de l'acétoxy-3-*trans*-oxy-17-prégnène-Δ<sup>5</sup>-one-20 (I) se fait facilement par la

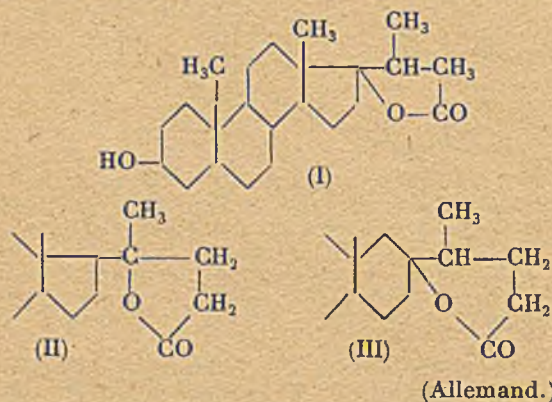


bromuration au moyen de PBr<sub>3</sub>, qui donne l'acétoxy-3-*trans*-bromo-17-prégnène-Δ<sup>5</sup>-one-20, F. 148-150°, suivie de réduction par Zn en poudre en solution acétique. Le produit obtenu, F. 179-180° est identique à l'acétate de néo-prégnénolone récemment isolé par K. Miescher et H. Kägi (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 184). L'alcool libre, F. 220-222°, résultant de la saponification de l'acétate, ainsi que l'oxime correspondante, F. 229-231° confirment l'identité des deux produits. (Allemand.)

**Réactions colorées des stérines;** WOKER G. et ANTENER I. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 47-59). — On décrit les réactions colorées données par des corps du groupe des stérines, déposés en couche sur SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> concentré, soit seuls, soit en présence de furfurole ou d'acide ascorbique. En vue de rechercher s'il existe une correspondance entre les réactions colorées et la constitution moléculaire, on a comparé les réactions pour les groupes suivants de stérines: acides cholique, glycocholique, taurocholique, désoxycholique d'une part, cholestérine, ergostérine, sitostérine, stigmastérine

d'autre part, et enfin œstrone, œstradiol, équiline et équilénine. (Allemand.)

**Séparation d'un composé lactonique à partir des produits accessoires de l'oxydation de la cholestérine;** MIESCHER K. et FISCHER W. H. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 155-158). — Si on saponifie, d'abord par un acide, puis par un alcali, les semicarbazones des cétones formées accessoirement lors de la fabrication de la déhydro-androstérone par oxydation de la cholestérine, on peut isoler, après élimination de la nor-cholestérolone et de la prognérolone, un composé peu soluble dans l'éther, fondant, après purification, à 252-254°. Sa molécule contient un OH alcoolique (acétate, F. 218-219°, benzoate, F. 243-244) et deux autres atomes O, correspondant à un cycle lactonique, assez difficilement saponifiable. Il donne un dibromure, dont l'oxydation ménagée par  $\text{CrO}_3$  conduit à une cétone saturée, F. 206-207° (semicarbazone déc. 270-290°). La lactone doit avoir une des constitutions (I), (II), (III).



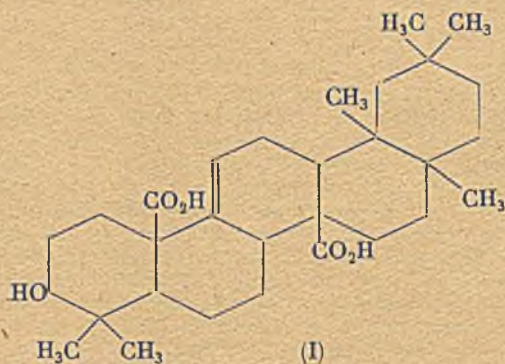
**L'addition d'acide bromhydrique au bromure de cholestéryle et l'effet d'oxygène;** URUSHIBARA Y., NAMBU K. et ANDO T. (*Bull. Chem. Soc. Japan*, 1940, 15, 442-448). — En faisant agir  $\text{BrH}$  sur le bromure de cholestéryle dans  $\text{CCl}_4$  en présence de catéchine ou de  $\text{Cl}_3\text{Fe}$ , on obtient une bromhydrate, fines aiguilles incolores F. 101°,5. On obtient le même produit en opérant en solution étherée. Si sur le bromure de cholestéryle en solution dans  $\text{CCl}_4$  on fait agir en même temps  $\text{BrH}$  et  $\text{O}_2$ , on obtient un autre bromhydrate F. 154° et une substance ayant la composition d'un dibromure du bromure de cholestéryle. Ces deux bromhydrates perdent  $\text{BrH}$  plus ou moins facilement. (Anglais.)

**Les quinones comme réactifs pour la déshydrogénation de l'acétate de cholestéryle en provitamine D;** SAH P. P. T. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, 59, 454-460). — Lorsqu'on chauffe l'acétate de cholestéryle avec des quinones-1.4 en tube scellé à 120-135° pendant 6 à 8 heures, cet ester est partiellement déshydrogéné en une provitamine D (probablement l'acétate de déshydro-7-cholestéryle). Les produits bruts après séparation des hydroquinones, quinhydrone et quinones n'ayant pas réagi, ont été irradiés pendant 4 heures avec la lumière ultra-violette produite par une lampe à mercure en quartz et on a trouvé qu'ils avaient acquis des propriétés antirachitiques. Lorsque l'on emploie des quinones-1.2 pour cette réaction, on obtient des résultats douteux. Les dicétones aliphatiques et aromatiques telles que diacétyle, benzile, anthraquinone et phénanthroquinone ne déshydrogènent pas l'acétate de cholestéryle car leurs produits, après irradiation, n'acquièrent pas de propriétés antirachitiques. (Anglais.)

**Alcools des stéroïdes avec double liaison semi-**

**cyclique;** MIESCHER K. et SCHOLZ C. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, 22, 120-125). — Par chauffage avec l'anhydride acétique et l'acide trichloracétique, le  $\Delta^5$ -vinyl-17-androsténiol-3t, 17 subit une transposition. On isole deux substances; l'une, obtenue après traitement alcalin à  $\text{CO}_3\text{Na}$ , et cristallisation dans  $\text{CH}_3\text{OH}$  est le  $\Delta^{5,6:17,20}$ -prégnanediol-3t, 21; F. 198-199° (diacétate: F. 136°, 5-137°), l'autre que l'on sépare par chromatographie à partir des solutions aqueuses et étherées ayant servi à reprendre initialement le produit de la réaction correspond au  $\Delta^{5,16:20}$ -prégnanetriène-ol-3t, F. 125°, 5-126° (acétate F. 86°, 5-87°); et provient vraisemblablement d'une déshydratation de la précédente. Par transposition dans des conditions semblables, la vinyl-17-testostérone donne la  $\Delta^{4,5:17,20}$ -prégnanediène-ol-21-one-3, F. 138-139° (acétate F. 107°). Jusqu'ici on n'a pas pu obtenir les deux isomères de ces substances que laisse prévoir la double liaison en 17,20. (Allemand.)

**Sur l'acide quinoïque;** SCHMITT W. et WIELAND H. (*Ann.*, 1939, 542, 258-273). — Les études antérieures (*Ann.*, 1936, 552, 197-208; 1939, 539, 242), et les nouveaux résultats obtenus, conduisent à représenter l'acide quinoïque par la constitution (I). L'oxydation de la nova-



quinone par  $\text{H}_2\text{O}_2$  donne l'anhydride d'un acide dilactone-dicarbonique  $\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_7$ , F. 260° (déc.), ester diméthyle, F. 240°, ester triméthyle de la monolactone tricarbonique,  $\text{C}_{33}\text{H}_{50}\text{O}_9$ , F. 180°; cet ester triméthyle, réduit par  $\text{Zn}$  - acide acétique donne  $\text{C}_{33}\text{H}_{52}\text{O}_8$  (réduction du CO en  $\text{CHOH}$ ); l'hydrolyse partielle de l'ester triméthyle par  $\text{HOK}$  dans  $\text{CH}_3\text{O}$  donne un cétoacide  $\text{C}_{32}\text{H}_{48}\text{O}_9$ , F. 183°, lequel chauffé avec  $\text{SO}_4\text{H}_2$  concentré à 35° perd CO et un  $\text{CH}_3\text{O}$  pour laisser l'ester monométhyle d'un acide trans- $\text{C}_{29}$ -tricarbonique,  $\text{C}_{30}\text{H}_{46}\text{O}_8$ , F. 240-250° (déc), régénérant l'ester triméthyle F. 180° par estérification, déshydraté à 250° en une monolactone  $\text{C}_{30}\text{H}_{44}\text{O}_7$ , F. 185°; l'estérification de l'anhydride d'acide en  $\text{C}_{29}$  conduit à l'ester monométhyle de l'acide cis- $\text{C}_{29}$ -tricarbonique, F. 190-200° (déc.), se transformant à 200° dans l'isomère trans. La réaction de  $\text{NH}_3$  sur la novaquinone fournit une monoimine,  $\text{C}_{30}\text{C}_{41}\text{O}_5\text{N}$ , F. 217°. La dihydronovaquinone, qui n'est pas méthylée par le diazométhane est transformée par le sulfate de méthyle et  $\text{HONa}$  en un éther monométhyle  $\text{C}_{31}\text{H}_{44}\text{O}_6$ , F. 192°.

**Axerophptol à partir de  $\beta$ -apo-2-caroténal dans le foie de rats. Action vitaminique A d'un dérivé de l'apo-2-caroténal;** EULER H., GÜNTHER G., MALMBERG M. et KARRER P. (*Helv. Chim. Acta*, 1938, 21, 1619-1621). — On trouve dans le foie de rats à qui on a administré de l'apocaroténal une certaine quantité de vitamine A. L'alcool obtenu par action de  $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$  sur le  $\beta$ -apo-2-caroténal est actif pour des doses de 10  $\gamma$  par jour.

## CHIMIE BIOLOGIQUE

## CHIMIE PHYSIQUE BIOLOGIQUE

**Dispersion de la lumière dans la dentine humaine normale. Calcul des constantes d'absorption et de dispersion; MANLY R. S., BONNER J. F. et HODGE H. C. (*J. phys. Chem.*, 1940, **44**, 745-751).** — Les relations entre la transparence et l'épaisseur de la dentine normale sont bien représentées par l'équation empirique de Bloch et Renwick :  $\log \frac{I_0}{I} = at^b$ ,  $a$  étant le coefficient d'absorption,  $t$  l'épaisseur et  $b$  une constante choisie empiriquement. On a calculé les constantes d'absorption et de dispersion à partir de la relation théorique de Channon, Renwick et Storr;  $\frac{I_0}{I} = Pe^{\lambda t} + Qe^{-\lambda t}$ , où  $P$ ,  $Q$  et  $\lambda$  sont des constantes. Le coefficient de dispersion (9,0) de la dentine normale est environ égal à trois cents fois son coefficient d'absorption (0,03). Dans la dentine transparente, qui est partiellement calcifiée, le coefficient de dispersion est le 1/20 de celui de la dentine normale, tandis que la constante d'absorption ne change pas.

**Sur les relations osmotiques entre le blanc d'œuf et le jaune d'œuf et sur les effets de l'injection intérieure de cyanure de potassium et de fluorure de sodium; BASU N. M. et MITRA M. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 111-116).** — La différence moyenne entre les points de congélation du blanc et du jaune d'œuf est de 0,07° C. On a injecté FNa à l'intérieur de la coquille et on a noté les effets de cette injection sur les différences de points de congélation après 72 heures. Cette différence se réduit de jour en jour. Elle n'est pas due à un équilibre de Donnan entre les deux faces de la membrane de vitelline, mais à un état dynamique stable maintenu par la vitalité de la membrane. L'injection de CNK donne des résultats anormaux pour lesquels on suggère une explication.

**Formation de micelles dans les solutions aqueuses de sels biliaires; РОЕРКЕ R. R. et MASON H. L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, 103-108).** — Les courbes coefficient osmotique/concentration et conductivité/concentration ont été déterminées pour le glycocholate de Na, le cholate de Na, le glycodesoxycholate de Na et l'oléate de Na à 25°. Elles indiquent que les sels biliaires forment des micelles ioniques au-dessus d'une concentration critique. Il est suggéré que la solubilisation, grâce à la bile, de substances insolubles dans l'eau repose sur ces faits et peut être rapprochée de la solubilisation de l'huile dans les solutions de savon.

**Viscosité des solutions d'albumine d'œuf dénaturée ou non; BULL H. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, 39-49).** — Description d'une technique pour la mesure de la viscosité des solutions diluées d'albumine d'œuf. Les viscosités de solutions d'albumine d'œuf dénaturée ou non par la chaleur ont été mesurées et l'asymétrie des molécules en a été déduite.

**Dénaturation thermique du Virus de la Mosaïque du Tabac; LAUFFER M. A. et PRICE W. C. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, 1-15).** — La dénaturation thermique du Virus de la Mosaïque du Tabac est un phénomène reproductible. L'énergie de l'activation de la réaction dans une solution tampon de phosphate 0,1 M à  $pH$  7 est de 153.000 calories par molécule. La réaction, à une température donnée, est fortement influencée par des modifications de la concentration en ions H;

sa vitesse augmente si la solution est plus alcaline; d'autre part, elle varie inversement avec la concentration initiale en virus.

**Aspects électrocinétiques de la chimie de surface. VIII. La composition du film de surface sur les gouttelettes de graisse de la crème; MOYER L. S. (*J. Biol. Chem.*, 1940, **133**, 29-38).** — Les gouttelettes de graisse du lait, lavées avec de l'eau distillée et suspendues dans une solution tampon montrent une mobilité électrique qui est nettement différente de celle de la caséine dans les mêmes conditions, avec un point isoélectrique considérablement plus bas. Les globules gras non lavés ne se comportent pas différemment des globules gras, lavés au-dessus de  $pH$  5,8; mais au-dessous, la courbe de mobilité électrique est différente et les globules gras non lavés ont un comportement électrocinétique qui tend à se rapprocher de celui de la caséine lorsque le  $pH$  diminue. Ce fait serait dû à la présence de caséine sur les globules gras non lavés.

**Etudes des oxydations biologiques, XIII. Le potentiel d'oxydo-réduction de l'hémine de Spirographis et de son hémochromogène; BARRON E. S. G. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, 51-58).** — Les potentiels d'oxydo-réductions de l'hémine de *Spirographis* et de quelques-uns de ses hémochromogènes ont été déterminés par la méthode électrométrique à 30°. Pour l'hémine de *Spirographis* à  $pH$  7,22,  $E'_0 = 0,089$  volt; à  $pH$  9,63  $E'_0 = -0,230$  volt. Les bandes d'absorption du spectre de l'hémine de *Spirographis* et de ses hémochromogènes sont déplacées vers le rouge d'environ 300° par rapport aux bandes d'absorption de l'hémine du sang.

**Sur la dénaturation de la sérécine; HIROSE Z. (*Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 43-44).** — La sérécine retenue dans la couche extérieure du cocon brut absorbe plus de sulfate de Cr basique que celle retenue dans la couche intérieure du même cocon. La sérécine retenue dans les couches des cocons dénaturés par traitement par l'eau bouillante absorbe plus d'oxalato-chromate basique et moins de sulfate de Cr basique que la sérécine primitive. (Anglais)

**Le complexe globine-hématine; PIETTRE M. (*C. R.*, 1941, **212**, 342-345).** — En modifiant l'équilibre ionique d'une solution aqueuse de HbO<sub>2</sub> cristallisée de Cheval, il est possible d'obtenir la floculation partielle ou totale du groupement prosthétique chromophore, l'hématine. Cette séparation se produit dans un domaine de  $pH$  compris entre 4 et 1,18. Le phénomène ne peut être regardé comme une action hydrolytique, mais bien comme la pectisation d'un colloïde auparavant dispersé dans un autre colloïde lui servant de support. HbO<sub>2</sub> n'est donc pas une combinaison d'hématine et de globine, mais bien un complexe de ces deux colloïdes de charge électrique différente, ce qui explique la difficulté de leur séparation et probablement aussi les propriétés de leur mélange.

**L'influence du pH sur la fluorescence de l'urine; DÉRIBÉRÉ M. (*Ann. Chim. anal.*, 1940 [3], **22**, 219).** — Nécessité d'opérer en milieu de  $pH$  fixe, par exemple :  $pH = 7$ , l'acidité et l'alcalinité modifiant la fluorescence communiquée à l'urine par l'urobilin, l'urochrome et les protéides.

## BIOLOGIE GÉNÉRALE

**Hémolyse photodynamique par le 3:4-benzopyrène;** DONIACH I. et MOTTRAM J. C. (*Nature*, 1940, 145, 748). — Des suspensions colloïdales de benzopyrène mises en contact avec des hématies provoquent à la lumière une hémolyse qui ne se manifeste pas à l'obscurité. La suspension de benzopyrène placée à la lumière n'acquiert pas de propriétés hémolytiques vis-à-vis d'hématies à l'obscurité. Les hématies mises en contact un certain temps avec le benzopyrène à l'obscurité, puis lavées sont hémolysées à la lumière. Après un contact restreint l'hémolyse est minime.

**Sur l'action biochimique des dinitrophénols;** MASSART L. et DUFAY R. (*Enzymologia*, 1941, 9, 320). — A la concentration  $10^{-5}$  M les dinitrophénols-1.2.4 et 1.2.5 inhibent totalement la pyruvico-déshydrogénase. L'isomère 1.2.6 est beaucoup moins toxique.

(Français).

**Le rôle des érythrocytes dans le métabolisme intermédiaire des protéides;** SBARSKY B. (*Enzymologia*, 1941, 9, 302-319). — Selon l'auteur, les amino-acides des protéides de l'alimentation passent dans le plasma sanguin par l'intermédiaire des capillaires intestinaux. Les érythrocytes en fixent une partie; c'est pourquoi la concentration en amino-acides est toujours plus élevée dans les hématies que dans le plasma. Lorsque le plasma cède ses amino-acides aux tissus, il les récupère par diffusion des hématies. Les hématies agissent donc comme transporteurs de protéides au même titre qu'ils véhiculent l'oxygène. Résumé des travaux du laboratoire de l'auteur justifiant son interprétation.

(Allemand).

**Recherches sur le métabolisme des lipides IX. Quelques remarques sur le rôle des acides dicarboxyliques en  $C_4$  dans le métabolisme;** VERKADE P. E. (*Enzymologia*, 1941, 9, 289-294). — Considérations sur le rôle physiologique des acides dicarboxyliques en  $C_4$ : succinique, malique, fumarique, oxalacétique. Discussion au sujet de leur action sur la cétose diabétique. En tenant compte de ses recherches sur l'oxydation des acides gras, l'auteur propose quelques modifications aux conceptions de l'école de Szent-Györgyi.

(Anglais).

**Sur l'influence des gaz sur la coagulation du Sang;** GELLER F. (*Pflüger's Arch.*, 1941, 244, 687-695). — L'agitation avec l'air accélère la coagulation du plasma de Bœuf (méthode photométrique de Ebbecke et Knüchel). L'effet de  $CO_2$  varie avec la concentration en  $Cl_2Ca$ .

**Influence de quelques narcotiques sur la capacité et la résistance électrique de la peau de Grenouille, et sur sa perméabilité aux électrolytes;** GERSTNER H. (*Pflüger's Arch.*, 1940, 244, 68-86). — Les alcools méthylique, propylique, butylique, augmentent (faibles doses), diminuent (doses moyennes)

réversiblement ou accroissent irréversiblement (doses fortes) la perméabilité aux électrolytes de la peau de Grenouille. Mesures de conductibilités électriques et de perméabilité au sulfocyanate.

**L'action des sels de métaux lourds sur la perméabilité des érythrocytes au glycérol;** WILBRANDT W. (*Pflüger's Arch.*, 1941, 244, 636-643). — L'action des sels de métaux lourds (Cu, Hg) sur la perméabilité au glycérol de certains animaux (homme; rongeurs) repose vraisemblablement sur une modification du  $pH$  de la membrane cellulaire par formation de complexes non dissociés.

**Sur le taux de la prothrombine dans le sang maternel et dans le sang fœtal au moment de l'accouchement;** PORTES L. et VARANGOT J. (*C. R.*, 1941, 212, 177-180). — La méthode de Meunier (*C. R.*, 1940, 211, 668) appliquée au dosage de la prothrombine dans le sang de 41 nouveaux-nés et de 35 femmes, a montré que des carences fœtales importantes se rencontrent chez les mères fortement carencées en prothrombine. Le pourcentage élevé de carences maternelles en prothrombine constaté dans ces expériences doit être attribué semble-t-il à l'insuffisance actuelle de l'apport alimentaire en vitamine K. On a observé d'autre part que le sang fœtal est très pauvre en fibrine (2 g en moyenne par litre de plasma, et quelquefois moins de 1 g, pour 6 g en moyenne dans le sang maternel).

**Sur l'action tératogène de substances chimiques chez l'embryon du Poulet;** ANCEL P. et LALLEMAND S. (*C. R.*, 1941, 212, 313-314). — De nombreuses malformations ont été obtenues en faisant agir plus de quarante substances sur l'embryon du Poulet au stade de 48 heures; le pouvoir tératogène de chaque substance s'est montré très net et très constant. Ces résultats semblent s'expliquer par l'existence d'un gradient de sensibilité entre les divers groupes cellulaires qui constituent l'organisme embryonnaire à ce stade.

**Activité anticétogénique et glycogénique de l'acide citrique;** MAC KAY E. M., CARNE H. O. et WICK A. N. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 59-85). — Chez le Rat blanc, l'acide citrique est aussi actif que le glucose vis-à-vis de l'hypoglycémie insulinaire. Il agit dans la formation du glycogène hépatique et exerce une action anticétogène marquée.

**L'action des malonates sur la respiration tissulaire;** BAUMANN C. A. et STARE F. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 183-191). — La respiration des muscles thoraciques du Pigeon est inhibée par 0,001 M ou moins de malonate. Cette inhibition est empêchée par la présence de fumarate, de malate ou de  $\alpha$ -cétoglutarate. Le succinate n'agit qu'à des doses plus élevées.

## PRINCIPES IMMÉDIATS

## GLUCIDES ET DÉRIVÉS.

**Préparation du rutinose à partir de la rutine sans action de ferment;** ZEMPLEN G. et GERICO A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1938, 71, 2520). — Par hydrolyse de la rutine à l'aide d'acide acétique dilué, on obtient l'aglycone et le rutinose. Celui-ci fournit un heptacétate cristallisé, qui permet de l'isoler du mélange réactionnel.

**Acide hyaluronique du liquide pleural d'un**

**sujet ayant une tumeur maligne intéressant la plèvre et le péritoine;** MEYER K. et CHAFFEE E. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 83-91). — Isolement de l'acide hyaluronique à partir du liquide pleural visqueux d'un malade atteint d'une tumeur maligne de la plèvre et du péritoine. La viscosité du liquide tumoral mesurée au moyen du viscosimètre d'Otswald est environ 95 fois plus forte que celle d'une solution de même concentration du polysaccharide isolé. En raison de cette viscosité anormale, le liquide peut être assimilé à un gel.



### PROTIDES ET DÉRIVÉS.

**Acides aminés basiques des protéides du sérum humain.** L'influence de l'ingestion d'arginine sur la composition des protéides du sérum; Block R. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, 71-74). — Les protéides du sérum humain ont la même teneur en acides aminés basiques, qu'ils aient été obtenus par coagulation par la chaleur ou par précipitation avec 2 volumes d'alcool ou 5 volumes d'acétone. Dans les expériences décrites, la teneur en arginine n'a pas augmenté d'une façon appréciable après ingestion de quantités importantes de chlorhydrate d'arginine.

**Constitution de polynucléotides; Basicité de l'acide thymonucléique (acides nucléiques), XIII<sup>e</sup> communication;** BREDERECK H. et KÖTHUIG M. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939-72, 121-126). — Pour certains auteurs, l'acide thymonucléique est un penta-acide, pour d'autres un biacide. Ces différences de conception viennent du fait qu'on ne l'a jamais obtenu à l'état pur. Les auteurs, rencontrant de grandes difficultés, ont ici opéré par une double méthode: 1<sup>o</sup> titrage direct, 2<sup>o</sup> détermination de l'augmentation de l'acidité par décomposition au moyen des ferments. Par cette voie ils établissent que l'acide thymonucléique est un penta-acide, ils rejettent une des formules proposées. Le résultat obtenu est en concordance avec la formule admise pour l'acide thymique.

**Formation de groupe thiolique par hydrolyse de venins de serpent;** MICHEL F. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 397-400). — Les venins suivants sont hydrolysés: venin de *Naja tripudians*, de *Crotalus atrox*, de *Bothrops alternata*, de *Bothrops jararaca*. Pour la détermination du groupe SH on emploie l'acide phosphotungstique et le nitroprussiate de sodium.

**Les combinaisons protéides-fer de la rate;** KUHN S., SÖRENSEN N. A. et BIRKOFER L. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, **73**, 823-837). — Le vieux problème de l'assimilation du fer par la rate avait été étudié par Laufberger. On arrive à l'aide du sulfate de cadmium à obtenir, à partir de la rate de cheval, une combinaison protéique de fer bien cristallisé: la ferritine. La teneur considérable en fer (20 0/0) de ce produit donne à la rate sa capacité d'emmagasiner le fer.

### PIGMENTS.

**Les colorants verts des Poissons de mer;** WILLSTAEDT H. (*Enzymologia*, 1941, **9**, 260-264). — Les arêtes de *Belone belone* (Orphie commune) et de *Zoarces vivipare* (Blenne vivipare) contiennent des colorants verts résistant à la cuisson. Après traitement des arêtes par ClH dilué, les colorants sont dissous par CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H glaciale. Après estérification par HCH<sub>3</sub>OII ces colorants se prêtent à l'analyse chromatographique qui les sépare en deux colorants. Ces colorants agissent comme des peroxydases sur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + benzidine, donnent une réaction de Gmelin positive. Les parties vertes de la peau, des nageoires et des arêtes de *Cottus scorpius* L. (Chaboisseau, Cotte) contiennent un chromoprotide présentant en solution un maximum d'absorption vers 681 m $\mu$ . (Allemand).

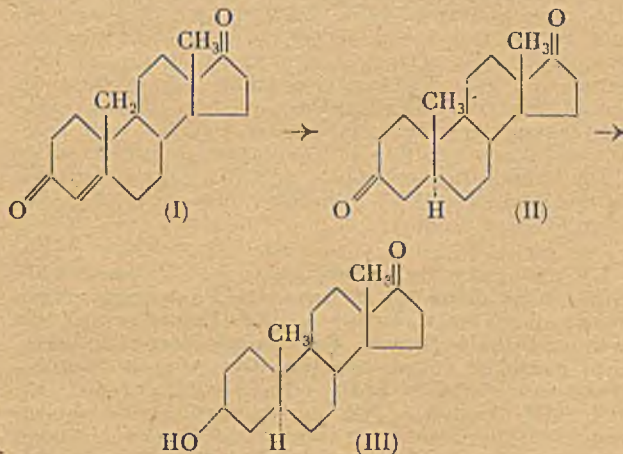
**Rôle de la chlorocruorine dans Sabella et de l'hémoglobine dans Lumbricus;** MUNRO-FOX H. (*Nature*, 1940, **145**, 781-782). — Si Hb du Ver de terre est combinée à CO, l'animal consomme moins d'O<sub>2</sub> à pression faible ou normale. La chlorocruorine du *Sabella* ne se combine plus à O<sub>2</sub> si l'animal a été placé auparavant dans CO; CO ne provoque pas la mort de l'animal.

**Les constituants du Didymocarpus pedicellata,**

**IV. Isolement de deux nouvelles matières colorantes et relations de ces substances avec la péricine;** WARSJI S. et SIDDIQUI S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 519-524). — On a isolé du *Didymocarpus pedicellata* et caractérisé un second isomère de la péricine, la pseudo-isopéricine, C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>6</sub>, et une nouvelle matière colorante, la péricidine. C<sub>37</sub>H<sub>36</sub>O<sub>11</sub>. La pseudo-isopéricine est aisément convertie en péricine par traitement à HOK diluée à froid, et la péricine peut être retransformée en pseudo-isopéricine par la méthode de Kostaneccki pour la transformation des chalcones en flavanones. D'autre part, l'isopéricine se transforme, par vieillissement, en pseudo-isopéricine. Il est probable que la péricidine est un produit de condensation de deux molécules de matières colorantes plus simples.

### HORMONES.

**Transformation biologique des dérivés de l'androstène en dérivés de l'androstane;** ENCOLI A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 190-191). — L'androstènedione (I) se transforme directement par voie biologique en androsténone (III). Il y a la plus grande probabilité pour que l'androstènedione (II) soit un produit intermédiaire:



### CHIMIE VÉGÉTALE.

**Sur la digitoxine;** KÜSSNER W. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, **279**, 41-44). — L'auteur a isolé des feuilles de digitale un glucoside composé de 1 mol. de digitoxigénine et de 3 mol. de digitoxose et qui doit donc être considéré comme du digitoxoside. Celui-ci possède une solubilité relativement faible dans CHCl<sub>3</sub>: 1 p. 92 à 20°. F. 260 à 262°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +21° (c = 0,55 dans CHCl<sub>3</sub>); gérine: F. 248°; [α]<sub>D</sub><sup>20</sup> = +20°,1 (c = 1,3 dans CH<sub>3</sub>OH).

**Glycérides constitutifs des huiles végétales; I. Huile de graines de Niger;** VIDYARTHI N. L. et VENKATESH MALLYA M. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 79-95). — L'huile extraite des graines de *Guizotia abyssinica*, ou graines de Niger, contient de l'acide myristique, avec des traces d'acides caprique, caprylique et laurique (1,7 0/0), de l'acide palmitique (5 0/0), de l'acide stéarique (2 0/0), de l'acide oléique (38,9 0/0) et de l'acide linoléique (51,6 0/0), ainsi que des traces d'acides arachidique, béhénique et lignocérique. On a déterminé la composition en glycérides de l'huile en bromurant l'huile neutre, en fractionnant les produits bromés solides et liquides en un certain nombre de fractions simples et en estimant la composition en acides gras des différentes fractions. On obtient ainsi la répartition suivante des glycérides: trilinoléide (2 0/0), oléo-dilinoléide (40 0/0), di-oléo-linoléide (30 0/0), myristo-di-linoléide (2 0/0), myristo-oléo-linoléide (3 0/0),

palmito-di-linoléide (6 0/0), palmito-oléo-linoléide (11 0/0), stéaro-di-linoléide (2 0/0) et stéaro-oléo-linoléide (4 0/0).

**L'huile des graines de *Bauhinia variegata*,** Hinn.; PUNTAMBEKAR S. V. et KRISHNA S. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 96-100). — Etude physique et chimique de l'huile extraite des graines de *Bauhinia variegata* L. Après avoir donné les principales constantes physiques de cette huile, on sépare les acides gras par saponification et extraction à l'éther. Ces acides sont alors séparés les uns des autres par distillation fractionnée. Les glycérides des acides myristique, palmitique, stéarique, lignocérique, oléique et linoléique forment la partie principale de l'huile, avec les phytostérol et sitostérol rencontrés communément dans les graisses végétales.

**Le puparium des Mucides; principaux constituants et évolution de la composition chimique;** LAFON M. (*C. R.*, 1941, **212**, 456-458). — Une analyse chimique du puparium de trois espèces voisines, *Phormia regina* Mg., *Lucilia sericata* Mg. et *Calliphora erythrocephala* Mg., a été effectuée. Le puparium est pauvre en eau. Il renferme 32 à 37 0/0 d'une chitine elle-même pauvre en azote (5,6 0/0). La teneur en azote total est de 10 à 11 0/0; 20 0/0 correspondent à la chitine, 30 0/0 aux extractifs aqueux et 50 0/0 aux protéines, qui semblent former ainsi 30 à 35 0/0 du poids sec du puparium. Les lipides n'existent pas en quantités mesurables. Les cendres — 2 à 4 0/0 — sont constituées par des sels de Ca. L'évolution chimique, suivie à une température constante de 23° C, consiste surtout en une déshydratation, plus ou moins forte et rapide selon l'espèce étudiée.

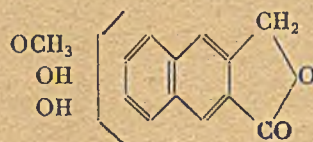
**La présence de corynanthine et l'absence de yohimbine dans les écorces du *Pseudocinchona africana* A. Chevalier et du *Pseudocinchona mayumbensis* (Good) Raymond-Hamet paraissent justifier la séparation des genres *Pseudocinchona* et *Corynanthe*;** RAYMOND-HAMET (*C. R.*, 1941, **212**, 305-306). — Un nouveau procédé de séparation a permis d'isoler de l'écorce de *Pseudocinchona mayumbensis* (Good) Raymond-Hamet une base cristallisée  $[\alpha]_D^{20} = -122,6$  (corynanthine — 123°). La pré-

sence de cet alcaloïde jointe à l'absence de yohimbine semble constituer entre le genre *Pseudocinchona* et le genre *Corynanthe* un caractère différentiel suffisant pour en justifier la séparation.

**Acétolyse du mucilage de carrageen;** DILLON T. et O. COLLA P. (*Nature*, 1940, **145**, 749). — Le mucilage est acétylé par  $(CH_3CO)_2O$ , en présence de  $CS_2$  et Cl agissant comme catalyseurs. Après désacétylation du produit il a été possible de séparer deux polyholosides  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , l'un soluble dans  $H_2O$  chaude se colorant à  $I_2$  comme le glycogène, l'autre non coloré par  $I_2$ . Il a été possible de préparer de la glucosazone à partir de leurs produits d'hydrolyse; la réaction de Sélivanoff du fructose est restée négative. De même, la méthylphénylhydrazine du galactose a pu être obtenue à partir des hydrolysats des deux corps qui semblent être des galactanes.

**Sur un nouveau polypeptide isolé de *Eisenia Bicyclis*;** OOHIRA T. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 10-11). — L'auteur étudie les produits de l'hydrolyse partielle de l'eisenine, un tripeptide isolé d'*Eisenia Bicyclis* par  $(HO)_2Ba$  à 3 0/0. Les résultats obtenus montrent que le produit qui se forme doit être un tripeptide qui est soit la di- $[\alpha\text{-amino-}\gamma\text{-carboxy-butryl}]$ -alanine, soit l'acide  $[\alpha\text{-amino-}\gamma\text{-carboxy-butryl}]$ -alaninylglutamique. (Anglais.)

**Recherches sur les constituants de l'écorce de *Rhamnus japonica*;** NIKUNI Z. et HAYASHI H. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 158-159). Par oxydation de la diméthyl- $\alpha$ -sorigénine avec  $MnO_4K$  alcalin, il se forme l'acide triméthoxynaphthalènedicarboxylique. Le composé obtenu par distillation de la diacétyl- $\alpha$ -sorigénine avec la poudre de Zn a été identifié comme étant le diméthyl-2,3-naphtalène. Ces résultats permettent de conclure avec certitude que l' $\alpha$ -sorigénine a la constitution suivante :



(Anglais.)

#### DIASTASES-FERMENTATIONS;

**Mécanisme de l'oxydation microbiologique de l'ammoniaque. II;** GOPALA RAO G. et SUNDARA RAO W. V. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, **16**, 681-690). — Etude de l'action des substances agissant sur le pouvoir capillaire telles que les alcools, les cétones et les nitriles et des narcotiques spécifiques, tels que CNK et GNH sur le cours de l'oxydation de  $NH_3$  par les bactéries. On a utilisé la méthode d'Erlenmeyer, qui permet d'observer la réaction au cours de longues périodes allant jusqu'à plusieurs jours, en estimant à intervalles réguliers, la concentration du nitrile formé. Les résultats obtenus montrent que l'oxydation de  $NH_3$  se poursuit comme une réaction catalytique hétérogène à la surface des cellules bactériennes. L'action inhibitrice des uréthanes, alcools, etc., n'est pas spécifique, et les poisons n'agissent qu'en disputant au substrat l'espace utilisable pour l'adsorption aux centres actifs de la surface cellulaire. L'action de CNK et de GNH permet de supposer que l'activité des centres est due à un complexe contenant un métal lourd tel que Fe.

**Biochimie des *Aerobacter aerogenes* et du *Bacillus cereus*;** CHAUDHURI H., CHOPRA N. N., RAM M. et RAY J. N. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1940, **17**, 117-124). — On a isolé des pommes de terre souffrant de

la maladie se manifestant par l'apparition de centres noirs les *Aerobacter aerogenes* dulcitol-négatif et dulcitol positif, et du fruit de chiku le *Bacillus cereus*. On a examiné les produits du métabolisme de ces organismes sur substrat glucidique. Les principaux corps isolés sont l'acétylméthyl-carbinol, l'alcool éthylique, des acides et des gaz. On a étudié en détail l'influence de la nature du support, du  $pH$  du milieu, de la température de fermentation et l'effet de l'aération.

**Sur les propriétés optiques des acides lactiques de fermentation. VIII. Les spécificités optiques des phosphoglycérates décomposés par les bactéries de l'acide lactique;** KATAGIRI H. et MURAKAMI S. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 153-154). — Quand on ajoute un extrait de macération de levure de bière sèche, ou des cellules tuées de diverses espèces de bactéries lactiques, à des solutions de *d,l*-2-phosphoglycérate ou de *d,l*-3-phosphoglycérate de Na avec du toluène et qu'on les maintient à 26 30° pendant un temps variant de 1/2 heure à 2 h. 1/2, on voit que l'extrait de levure et la plupart des cellules bactériennes présentent des spécificités optiques complètes et on trouve toujours l'acide pyruvique comme produit de décomposition. Avec la macération

de levûre, les phosphoglycérates *d* (+)-2- et *d* (-)-3- sont décomposés tandis que *Leuconstoc mesenteroides* var. *Sake* décompose les phosphoglycérates *d* (+)-2- et *l* (-)-3- et que *Lactobacillus Sake* attaque sélectivement les isomères *l* (-)-2- et *d* (-)-3-. *Lactobacillus plantarum* n'a aucune spécificité optique et décompose toutes les formes de phosphoglycérates. — IX. L'action de la racémase sur les phosphoglycérates; (*Ibid.*, 154-155). — La racémisation de l'acide *l* (-)-2-phosphoglycérique effectuée par les cellules tuées de *Lactobacillus plantarum* est due à la racémase car la racémisation n'est jamais observée avec des extraits de cellules desséchées de la même bactérie dans lesquelles la racémase a été complètement détruite.

(Anglais.)

Sur la différence physiologique entre les butylène-glycols 1,3 et 2,3; SAKAGUCHI K. et KAN-BAYASHI O. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, 15, 143). — Les milieux synthétiques renfermant du butylène-glycol-1,3, du butylène-glycol-2,3, du glycérol ou de l'éthylène-glycol (2 0/0 environ) comme seule source de carbone ont été ensemencés avec 5 espèces de moisissures, 5 espèces de levures et 10 espèces de bactéries. On a étudié la vitesse de croissance de ces organismes et la formation de substances réductrices dans ces milieux. Le butylène-glycol-2,3 est utilisé presque au même degré que le glycérol, tandis que le butylène-glycol-1,3 n'est assimilé par aucune espèce, sauf *Oidium lactis* et *Bacillus mesentericus*. Le butylène-glycol-1,3 semble même exercer à la concentration de 2 0/0, une action inhibitrice sur la croissance de certaines espèces. L'éthylène-glycol est utilisé par *Bac. mesentericus* et par toutes les moisissures étudiées: *Aspergillus oryzae* A, *Penicillium glaucum*, *Rhizopus chinensis*, *Monilia fructigena* et *Oidium lactis*.

(Anglais.)

L'influence des lumières monochromatiques sur l'action des enzymes; MURAKAMI R. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, 15, 144-145, 152). — Etude de différentes lumières monochromatiques de même intensité sur l'action de la saccharase et de la protéidase de la levure. Les résultats obtenus montrent que l'action de la saccharase et de la protéidase est accélérée par les lumières monochromatiques visibles et que l'accélération est plus grande pour les faibles longueurs d'onde et décroît peu à peu pour les grandes longueurs d'onde. Si on irradie les enzymes avec des lumières monochromatiques d'intensité différente, on voit que l'accélération est plus forte avec les intensités relatives des rayons absorbés mais présente l'effet inverse en comparaison avec une intensité-unité de toutes les lumières visibles. On a trouvé que l'effet des lumières monochromatiques sur les actions de la saccharase et de la protéidase est approximativement proportionnel au nombre d'ondes.

(Anglais.)

L'influence des lumières monochromatiques sur l'action des enzymes; MURAKAMI R. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, 16, 45). — Les solutions d'enzyme renfermant de la saccharase, de l'amylase, de la protéidase et de la lipase de la levure ont été irradiées par les rayons infra-rouges. L'activité de la saccharase est accrue dans ces conditions. Les autres enzymes ont leur activité légèrement augmentée par les rayons infra-rouges.

(Anglais.)

L'influence des lumières monochromatiques sur l'action des enzymes; MURAKAMI R. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, 15, 159-160). — Des solutions renfermant de la saccharase, de l'amylase, de la protéidase et de la lipase de la levure ont été irradiées par les rayons ultra-violet. L'activité de la saccharase est inhibée par les rayons ultra-violet et accélérée par les rayons visibles. L'amylase et la pro-

téidase sont très peu influencées par l'action des rayons ultra-violet et de la lumière visible. L'activité de la lipase est accélérée par le visible et l'ultra-violet et par la lumière renfermant à la fois le visible et l'ultra-violet.

(Anglais.)

Scission fermentative du lactose, du lactulose et du néolactose. (Sur l'émulsine. XXXVI<sup>e</sup> communication); HELFERICH B. et PIGMAN W. W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, 72, 213-215). — Qualitativement, ces 3 holosides sont décomposés par action de l'émulsine de l'amande douce. Dans le lactulose et le néolactose la configuration B du galactose demeure. On opère successivement avec un ferment pur et un ferment brut.

Surface active des glucosides et leur scission par l'émulsine d'amande douce; HELFERICH B., SCHEIBER H. E. et HILTMANN R. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1940, 74, 1300-1303). — Il n'a pas été trouvé de parallélisme entre la vitesse d'hydrolyse par l'émulsine d'amande douce et la tension superficielle des solutions *n*/500, du *p*-tert. butylphénol- $\beta$ -*d*-glucoside, F. 148-149<sup>o</sup>, 5, dérivé tétracétylé, F. 161<sup>o</sup>, 5-163<sup>o</sup>, du phénol- $\beta$ -*d*-glucoside, et du *n*-hexylrésorcine- $\beta$ -*d*-glucoside, F. 198-199<sup>o</sup>, 5, dérivé pentacétylé, F. 101-103<sup>o</sup>.

La mucinase: un enzyme bactérien hydrolysant la mucine synoviale et les autres mucines; ROBERTSON W. VAN B., ROPES M. W. et BAUER W. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 261-276). — La mucinase peut être isolée des bouillons de cultures du *Cl. perfringens*. Elle est purifiée et concentrée 900 fois par adsorption sur du phosphate de calcium d'une solution acétonique à 50 0/0. L'activité de la mucinase se manifeste entre  $pH$  3,9 et  $pH$  8,5. Le coefficient de température est  $K_{10}$  1,75. L'inactivation commence à 60<sup>o</sup>. La séparation des sels provoque l'inactivation qui est réversible. La mucinase est inactivée irréversiblement par les cyanures, les arsenites, les iodures. Elle hydrolyse aussi les mucines de l'humeur vitreuse, du cordon ombilical, et du tissu conjonctif. La mucinase n'est pas particulière au *Cl. perfringens*, mais se rencontre à des concentrations variées dans les bouillons de cultures de plusieurs autres microorganismes.

Métabolisme glucidique des tumeurs; BERENBLUM I., CHAIN E. et HEATLEY N. G. (*Nature*, 1940, 145, 778-779). — Les tumeurs dont Dickens a étudié le métabolisme dérivent de tissus réalisant normalement une glycolyse aérobie. Il existe par contre des tumeurs spontanées ne réalisant pas de glycolyse aérobie. La glycolyse aérobie n'est pas un caractère spécifique des tumeurs. Les métabolismes de l'épithélium de la peau du Lapin et du papillome de Shope en dérivant sont identiques: respiration, glycolyse aérobie et anaérobie. D'une façon générale quand une tumeur est comparée au tissu dont elle dérive, il n'y a pas de différences notables entre leurs métabolismes glucidiques. — Réponse de DICKENS F. et WEIL-MALHERBE H. (*Ibid.*, p. 779-780).

Couplage entre la phosphorylation et l'oxydation de l'acide pyruvique dans le tissu cérébral; OCHOA S. (*Nature*, 1940, 145, 747). — L'oxydation de l'acide pyruvique par le tissu cérébral est accompagnée d'une phosphorylation intense. L'hexosemonophosphate est l'accepteur du P aisément hydrolysable de l'adénosinetriphosphate (A.T.P.). Le mélange réactionnel contient  $PO_4$ ,  $Mg^{++}$ , acide adénylique, fumarate, pyruvate et FNa: on utilise une suspension dialysée de tissu cérébral. L'hexosemonophosphate ajouté est phosphorylé en ester de Harden et Young et la quantité formée de ce dernier correspond à la diminution de P minéral.

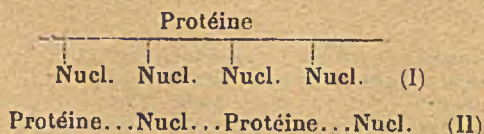
**Formation biologique d'acide citrique. I. Recherches avec les moisissures;** SIMOLA P. E. et ALAPENSO H. (*Enzymologia*, 1941, 9, 241-247). — Avec deux races d'*Aspergillus*, les acides pyruvique et malique augmentent la formation d'acide citrique. Avec les deux acides réunis cette formation est plus importante qu'en additionnant les quantités formées en présence des deux acides agissant isolément. L'acide acétique a une influence irrégulière, le glucose est sans action. (Allemand).

**Relations entre l'utilisation de CO<sub>2</sub> par les bactéries et la formation d'acide succinique;** WOOD H. G. et WERKMAN C. H. (*Biochem. J.*, 1940, 34, 129-138). — Dans une suspension de *Propionibacterium pentosaceum*, l'inhibition par FNa réduit l'utilisation de CO<sub>2</sub> et la formation d'acide succinique. Il semble exister un second mécanisme de formation de cet acide insensible à FNa, qui est probablement la condensation des acides acétique et pyruvique. L'utilisation de CO<sub>2</sub> semble liée à un mécanisme phosphorylant sensible à FNa.

**L'anti- $\alpha$ -glucosidase;** HESTRIN S. (*Biochem. J.*, 1940, 34, 213-220). — Des préparations de taka-diastase hydrolysant le maltose et sans action sur l' $\alpha$ -méthylglucoside conservent ces propriétés après contact avec une solution de maltase de levure. La diastase de la levure mise en contact avec de la taka-diastase perd la propriété d'hydrolyser le maltose et l' $\alpha$ -méthylglucoside. Les maltases de levure et aspergillus sont donc différentes. L'inhibiteur de la taka-diastase a les propriétés d'un enzyme: il est thermostable, non dialysable et ne perd pas son activité en réagissant sur la maltase de levure; il est précipité par l'alcool ou l'acétone en présence de Cl, Ca. Son action inhibitrice est en relation avec sa concentration suivant les lois générales des réactions diastasiques. Le nom d'anti- $\alpha$ -glucosidase est proposé pour ce facteur. La taka-diastase est également susceptible d'inhiber la fermentation du glucose par le suc de macération de levure.

**La préparation fermentative et chimique des nucléosides à partir de l'acide nucléique de la levure;** BREDERECK H. et MARTINI A. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1941, 74, 694-697). — La fermentation de l'acide nucléique de la levure par le ferment d'amande douce, en milieu acétique et en présence de quelques gouttes de toluène a donné de la guanosine, de l'adénosine, de l'uridine, et de la cystidine. Les mêmes substances sont obtenues lorsqu'on soumet l'acide nucléique de la levure à l'action de la pyridine diluée de son volume d'eau, à l'ébullition durant 4,5 jours.

**Sur la scission enzymatique de l'acide nucléique du virus T M;** SCHRAMM G. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1941, 74, 532-536). — On a proposé, pour l'association de la protéine et de l'acide nucléique du virus T M, les schémas (I) et (II). La scission par la



nucléotidase, qui permet d'obtenir la protéine non dégradée et exempte d'acide nucléique, indique que l'on doit adopter le schéma (I). L'action optimum de la nucléotidase a lieu dans un  $pH=9$ ; elle est activée par les ions Mg.

**L'action de la papaïne et de la trypsine sur certaines déshydrogénases;** BERNHEIM F. (*J. biol.*

*Chem.*, 1940, 133, 141-144). — L'amino-oxydase et la d-amino-acidoxydase sont inactivées par la papaïne et la trypsine plus lentement que ne l'est la cytochrome-oxydase et surtout la succinoxydase et la choline-oxydase. Le dégagement d'O<sub>2</sub> par la succinoxydase est inactivé plus rapidement par la trypsine que par la papaïne. Ceci ne se produit pas pour la réduction du bleu de méthylène.

**L'activation de la papaïne;** FRUTON J. S. et BERGMANN M. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 153-156). — Précipitation par l'alcool isopropylique d'une préparation inactive de papaïne activée par CNH. Le précipité se comporte comme la papaïne inactivée puisqu'il est sans action sur la carbobenzoxyisoglutamine et seulement faiblement actif sur la benzoylarginine amide. La théorie de l'activation de la papaïne basée sur l'oxydo-réduction ne permet pas une explication simple de ce résultat.

**Sur la leucylpeptidase;** BERGER J. et JOHNSON M. J. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 157-172). — Des préparations de leucylpeptidase relativement pures ont été obtenues à partir de divers extraits enzymatiques par précipitation à  $pH$  6 ou 7 par un volume d'acétone. La portion hydrosoluble du précipité contient l'enzyme. La leucylpeptidase se trouve dans le duodénum humain, dans l'intestin de Rat, le tissu carcinomateux du même animal, l'intestin du Poulet, dans la Truite et dans les bactéries *Pseudomonas fluorescens* et *Rhizobium trifolii*. La leucylpeptidase n'a pas été trouvée dans la Levure de brasserie ni dans les cultures d'*Aspergillus parasiticus*, *Penicillium citrinum* et *Penicillium terrestre*. Les caractéristiques qui permettent d'identifier la leucylpeptidase sont: 1° l'activation par les ions Mg et Mn; 2° un taux d'hydrolyse comparable pour la leucylglycine et la leucyldiglycine; 3° une hydrolyse rapide de ces deux corps, lente pour l'alanyl-glycine et l'alanyldiglycine, très lente pour la diglycine et la triglycine; 4° un  $pH$  optimum de 8 à 9,5.

**Sur le comportement enzymatique des dicétopipérazines. (Essais de synthèse d'une dicétopipérazine liée à un amino-acide);** GAWRILOW N. I. et LERMANN H. N. (*Enzymologia*, 1941, 9, 284-288). — La dichloracétylpipérazine n'a pu être utilisée pour synthétiser des dicétopipérazines liées à des restes d'amino-acides, car NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH la dédoublent. Dans les solvants sans OH elle est stable mais ne réagit pas; son Cl n'est pas actif. La cyclisation selon Abderhalden des esters méthyliques des tripeptides triglycine, alanyldiglycine, leucyl-diglycine conduit à des dicétopipérazines libres au lieu des dicétopipérazines liées à des amino-acides escomptés.

(Français).

**Les enzymes des Cétacés I. Les enzymes protéolytiques du foie et du rein du Seival (*Adiaenovtera borealis*-Less);** UTZINO S. et MATSUO M. (*Enzymologia*, 1941, 9, 270-277). — Le foie et le rein renferment une catépsine de  $pH$  opt. 5,5, activable par la cystéine. Cet enzyme est inactivé par chauffage de 30 minutes à 60°. Le macéré de ces 2 organes frais attaque la peptone et la diglycine, optimum vers  $pH$  7,5. — II. **L'arginase du Seival;** UTZINO S. et TOMOTA S. (*Ibid.*, p. 278-283). — Le macéré de foie et rein frais renferme de l'arginase,  $pH$  optimum 9,0-9,5, activable par Mn<sup>++</sup>, inactivable en 30 minutes, totalement à 65°, des 2/3 à 60°. Par séjour à  $pH$  de 2,0 à 4,0 l'arginase est partiellement inactivée, SO<sub>4</sub>Mn la réactive. La pancréatine à  $pH$  8,0 fait disparaître en partie l'activité de l'arginase qui n'est plus réactivable par Mn.

(Allemand).

**Au sujet de la présence de d-peptidases dans le sérum de l'homme ou des animaux cancéreux;** WILLSTAEDT H. (*Enzymologia*, 1941, 9, 265-269).

— Dans 50 0/0 des cas environ le sérum humain de cancéreux et le sérum de Lapin porteur de tumeurs Brown-Pearce hydrolysent les *d*-peptides. Les autres sérums cancéreux n'agissent pas ou après un temps de réaction très prolongé. Sur 13 sérums de sujets normaux un seul a hydrolysé les *d*-peptides.

(Allemand).

**Recherches biochimiques sur les organes sexuels du ver à soie, Bombyx Mori L.;** NAKASONE T. (*Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1939, 15, 147). — Les conditions optimum pour l'activité de la catalase des ovaires et des testicules du ver à soie sont un  $pH$  de 6,6 et une température voisine de 22°, mais, même dans ces conditions, l'activité diminue au bout de 30 minutes. Les activités des catalases d'ovaire et de testicule présentent 2 cycles suivant le développement du ver à soie après la 4<sup>e</sup> mue, un dans le stade

larvaire et l'autre dans le stade chrysalide. Il semble n'y avoir aucun changement dans les actions catalasiques de la glande restante quand une des paires de glandes a été enlevée au début du 5<sup>e</sup> stade larvaire. L'action catalasique des glandes sexuelles devient très faible lorsque les stigmates abdominaux d'un des côtés du ver à soie sont bouchés avec de l'émail dans le stade larvaire mais elle ne varie pas si ceux-ci sont bouchés dans le stade chrysalide. (Anglais.)

**Réduction des sels de tétrazolium par les bactéries;** KUHN R. et JERCHEL D. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1941, 74, 949-952). — Le chlorure de diphényl-2.3-*n*-hexyl-5-tétrazolium, incolore, est réduit en formazan correspondant, rouge, par la levure de bière et par les bactéries des semences en germination. Le potentiel de réduction, à 20°, pour  $pH=7$ , est voisin de  $-0,20$  volt.

## RÉSULTATS ANALYTIQUES

### ÉLÉMENTS.

**La distribution de l'eau et des électrolytes dans le sang de Dauphin (Tursiops truncatus);** EICHELBERGER L., FETCHER E. S. Jr., GRILLING E. M. K. et VOS B. J. Jr. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 145-151). — Si l'on excepte la teneur élevée en Na et le rapport albumine/globuline bas, les valeurs des cations et des autres constituants du sérum de Dauphin sont semblables à celles trouvées pour le sérum de Chien. Cette similitude toutefois disparaît pour les globules rouges dont la composition ressemble davantage à celle des globules rouges de l'Homme. La teneur en K des globules rouges et la pression osmotique du sérum sont encore plus élevées chez le Dauphin que chez l'Homme.

**Métabolisme minéral de Rats soumis à un régime extrêmement déficient en sodium;** ORENTKEILES E. et Mc COLLUM E. V. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 75-81). — Un régime très déficient en Na fut donné à des Rats, jusqu'à leur mort qui se produisit la 19<sup>e</sup> semaine pour le dernier animal. Le métabolisme de Ca, P et Cl ne fut pas modifié. L'effet le plus remarquable fut une rétention marquée du K : 310 mg. au lieu de 78 mg. chez les témoins. Vers la 14<sup>e</sup> semaine, des accidents oculaires furent observés et le poids des animaux diminua rapidement.

**Action des injections intraveineuses de gluconate de calcium sur la réserve alcaline et la calcémie;** LECOQ R. (*C. R.*, 1941, 212, 314-316). — Des expériences pratiquées sur le Lapin ont montré que le gluconate de Ca administré par voie intraveineuse exerce une action lente mais très nette sur l'élévation du taux de la calcémie et surtout de la réserve alcaline. Les propriétés de ce produit semblent devoir être rapportées à ces modifications sanguines et justifient l'emploi du gluconate de Ca avant et après les actes opératoires.

**Libération de potassium dans le muscle par l'acétylcholine dans la contraction musculaire, la non-libération après surrénalectomie;** VERZAR F. et SOMOGYI J. C. (*Nature*, 1940, 145, 781). — Après injection d'acétylcholine dans l'artère fémorale du Chat le taux de K augmente dans le plasma du sang veineux sortant des jambes. Cette libération de K disparaît quelques secondes après l'injection. K plasmatique augmente également après contraction du gastrocnémien provoquée par une excitation électrique du nerf sciatique. Là encore le taux de K redevient normal dès que cesse l'excitation. Chez l'animal surrénalectomisé on n'observe pas dans les mêmes conditions une décharge de K musculaire dans le sang.

### LIPIDES ET DÉRIVÉS.

**La répartition des corps cétoniques dans les tissus;** HARRISON H. C. et LONG C. N. H. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 209-218). — Quelle que soit leur concentration dans le plasma, le rapport : corps cétoniques du foie/corps cétoniques du plasma, demeure constant. A l'opposé, la teneur dans le plasma peut atteindre 70 à 80 mg 0/0  $cm^3$  sans que le taux dans le muscle se modifie sensiblement. Au-dessus de cette valeur, la concentration, dans le muscle, des corps cétoniques, augmente également. Les résultats obtenus prouvent l'utilisation des corps cétoniques par le tissu musculaire.

**Recherches sur la cétogénèse. XVII. La vitesse de disparition de l'acide  $\beta$ -hydroxybutyrique chez les Rats soumis au jeûne ou nourris;** DEUEL H. J., HALLMAN L. F., GREELLY P. O., BUTTS J. S. et HALLIDAY N. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 173-182). — Description d'une méthode de dosage des acides  $\beta$ -hydroxybutyrique et acétoacétique dans les tissus du Rat. La disparition des  $\beta$ -hydroxybutyrates des tissus est accélérée en présence de glucose.

**Effet de l'hypoglycémie insulinique répétée sur la composition des lipides des tissus du Lapin;** RANDALL L. O. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 129-136). — Les traitements insuliniens provoquent une diminution faible mais cependant significative des phospholipides et des graisses neutres des tissus nerveux, sans modification du taux de cholestérol. Les phospholipides et le cholestérol du foie, des reins, de la rate et des muscles restent sans changement alors que les graisses neutres augmentent dans le foie et les reins. Les surrénales s'hypertrophient. Leur teneur en phospholipides et en graisses neutres s'élève tandis que le cholestérol libre ou estérifié demeure constant.

**Action de la testostérone sur les lipides du sérum de schizophréniques;** RANDALL L. O. (*J. biol. Chem.*, 1940, 133, 137-140). — 25 mg de propionate de testostérone dissous dans 1  $cm^3$  d'huile de sésame sont injectés 3 fois par semaine, pendant trois semaines, à 9 sujets schizophréniques. Parallèlement, des quantités égales d'huile de sésame sont injectées à une autre série de 10 sujets schizophréniques. On note, dans le premier cas, une augmentation continue du taux des lipides du sérum avec retour à la teneur initiale après arrêt de traitement. Les injections d'huile de sésame n'ont pas eu d'action appréciable.

**Teneur en lipides du sang, du foie et du sac vitellin des Poussins nouvellement éclos et chan-**

gements survenant dans ces tissus pendant le premier mois de la vie; ENTENMAN C., LORENZ F. W. et CHAIKOFF I. L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, 231-241). — Le foie du Poussin nouvellement éclos contient, en moyenne, 7,3 0/0 de cholestérol et 9 0/0 d'acides gras totaux. D'autre part, on trouve 1000 mg. de lipides dans 100 cm<sup>3</sup> de sang, tous les lipides existant en plus grande proportion que dans le sang de l'adulte. Ces teneurs des lipides du foie et du sang diminuent rapidement à partir du troisième jour après l'éclosion.

**Synthèse et détermination de l'activité lipotropique des chlorhydrates de bétaïne de la dl-sérine, de la dl-thréonine et de la dl-allothréonine;** CARTER H. E. et MELVILLE D. B. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, 109-116). — Les bétaïnes de la dl-thréonine et de la dl-allothréonine subissent une condensation aldolique rétrograde en milieu alcalin, donnant de la bétaïne et de l'acétaldéhyde. Les chlorhydrates de bétaïne de la dl-thréonine, de la dl-sérine et de la dl-allothréonine n'empêchent pas le développement du foie gras chez des Rats recevant un régime riche en graisse et pauvre en protéide.

#### PROTIDES ET DÉRIVÉS.

**Nouvelles observations sur l'action de l'injection parentérale de certaines purines méthylées sur le métabolisme créatine-créatinine;** KOVEN A. L. et BEARD H. H. (*J. Pharm. exp. Ther.*, 1940, **68**, 80-84). Les auteurs déterminent l'augmentation de l'excrétion de la créatine à la suite de l'injection de caféine, de théophylline et d'aminophylline.

**Choc anaphylactique et métabolisme de l'azote chez le Chien;** MILLER L. L. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, 93-101). — Parallèlement à l'importance des symptômes cliniques observés lors du choc anaphylactique, on trouve une augmentation de N urinaire. Cet effet est comparable à celui observé après une lésion tissulaire importante. L'augmentation de l'excrétion de la créatine et de l'acide urique, due à un choc anaphylactique, suggère également que le muscle et le foie sont aussi touchés.

#### RATIONS-VITAMINES.

**Etudes sur les acides gras non saturés de constitution chez les Rats totalement carencés en graisses;** HUME E. M., NUNN L. C. A., SMEDLEY-MACLEAN I. et SMITH H. H. (*Biochem. J.*, 1938, **32**, 2162-2177). — Les symptômes décrits par Burr, résultant de l'administration au Rat de régimes carencés en graisses mais complets par ailleurs, ont été reproduits; les principaux symptômes sont l'amaigrissement et les lésions cutanées. Le linoléate de CH<sub>3</sub> a une action 6 fois plus forte que le linoléate. Les acides tétrahydroxystéarique et dioxydostéarique sont inactifs. Les acides hexahydroxystéariques (acides linusique et isolinusique) agissent sur l'amaigrissement mais non sur les lésions cutanées. Les acides gras non saturés du lard, des huiles de graines de Lin ou de Raisin ont des actions curatives manifestes et à peu près équivalentes sur les deux symptômes de carence. Le docosahexanoate de CH<sub>3</sub> agit sur l'amaigrissement mais non sur les lésions cutanées. L'huile de Chaulmoogra, l'arachidate de CH<sub>3</sub>, l'acide 9.10.12-trihydroxystéarique sont inactifs.

**Recherches sur le bios;** OKOTI N. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 157). — La teneur en bios de l'extrait, du filtrat et du précipité d'oryzanine, du malt et du jaune d'œuf a été étudiée. (Anglais.)

**Le rachitisme expérimental en présence d'un excès de vitamine A;** JAVILLIER M. et EMERIQUE-

BLUM L. (*C. R.*, 1941, **212**, 289-292). — En ajoutant au régime rachitigène des quantités élevées de provitamine A sous forme de β-carotène, on a accéléré, chez le Rat, l'apparition des lésions caractéristiques du rachitisme. Un équilibre entre les vitamines A et D apparaît d'après ces expériences comme étant absolument nécessaire.

**Propriétés du facteur du filtrat du complexe de la vitamine B<sub>2</sub>, avec preuve de sa nature multiple;** MOHAMMAD A., EMERSON O. H., EMERSON G. A. et EVANS H. M. (*J. biol. Chem.*, 1940, **133**, 17-28). — Le complexe peut être extrait par l'alcool isoamylique. Il est soluble dans le méthanol, l'éthanol et l'acétone. Il est absorbable par le Norit en solution acide. Il n'est pas détruit par chauffage pendant une heure avec HONa N. Il n'est pas précipité par le chlorhydrate de semicarbazide ni par le chlorure de benzoyle. Deux facteurs au moins se trouvent dans ce complexe: un est essentiel pour la croissance normale, l'autre permet au pelage de conserver sa couleur. La mélasse de canne à sucre, l'extrait aqueux de son de riz et une préparation de foie soluble dans l'alcool, sont apparus comme une bonne source pour les deux facteurs, tandis que la levure de brasserie n'est riche qu'en facteur de croissance. La poudre de lait n'a qu'une faible teneur de chacun d'eux.

**Recherches sur le complexe vitaminique B<sub>2</sub>. V. Nouvelles expériences sur l'action des glucides sur les carences en vitamine B<sub>2</sub>. Synthèse de la flavine chez les rats;** TANGE U. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 1-9). Les résultats obtenus montrent que dans la carence en vitamine B<sub>2</sub> les groupes de rats recevant des fèces provenant d'animaux nourris avec des régimes renfermant du lactose et de l'amidon de blé dextrinisé ont des courbes de croissance supérieures à celles de 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 vitamine B<sub>2</sub> par des micro-organismes dans l'intestin des rats. La flavine a été isolée des fèces de ces rats. (Anglais.)

**Recherches sur le complexe vitaminique B<sub>2</sub>. VI. L'Acrodynie du rat et les acides gras;** TANGE U. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 21-27). — Les résultats obtenus montrent que deux facteurs entrent en jeu dans la production et la guérison de la dermatite du type de l'acrodynie. L'un est un facteur soluble dans l'eau; la vitamine B<sub>2</sub> et l'autre un acide gras semblable à l'acide linoléique. Il semble donc que la vitamine B<sub>2</sub> soit en relation étroite avec le métabolisme des acides gras. (Anglais.)

**La synthèse de la vitamine B<sub>1</sub> par le Rat;** ABDERHALDEN R. (*Pflüger's Arch.*, 1939, **243**, 762-767). — Le Rat peut effectuer la synthèse de B<sub>1</sub> aux dépens de ses 2 constituants: pyrimidine et thiazole.

#### HORMONES-ANTIGÈNES-ANTICORPS.

**Rapport entre les hormones sexuelles et les ferments. I. Choline-estérase et hormone sexuelle;** BIRKÄUSER H. et ZELLER A. E. (*Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 1460-1464). — Le foie des Rates pubères est beaucoup plus riche en choline-estérase que celui des jeunes animaux ou des Rats adultes. Cette teneur diminue nettement chez les Rates castrées, et elle croît jusqu'à dépasser la normale lorsqu'on injecte à ces animaux du dipropionate d'œstradiol et de la progestérone. Le cerveau des animaux castrés n'accuse pas une diminution très notable en ferment. (Allemand.)

## CHIMIE ANALYTIQUE

## CHIMIE ANALYTIQUE MINÉRALE

**Réactions chimiques dans les solutions aqueuses très diluées;** KARAOGLANOV Z. (*Kolloid Z.*, 1941, 95, 43-58). — On considère un certain nombre de réactions ayant lieu en solution très diluée, telles que celles du dosage de  $K^+$  par le picrate, de  $Ca^{++}$  par  $C_2O_4(NH_4)_2$ , de  $Fe^{+++}$  par  $SCN^-$ , etc... L'auteur montre qu'il y a des réactions pour lesquelles une diminution de la quantité de réactif provoque une augmentation de la sensibilité de la réaction; dans certains cas en solution diluée, lorsque l'on a la quantité limite de réactifs nécessaire pour la formation de précipités, il ne se produit pas de précipité. La couleur du réactif est un facteur de sensibilité des réactions, mais les réactions colorées sont d'autant moins sensibles que la solution est plus concentrée. La présence d'électrolytes neutres améliore ou diminue la sensibilité suivant les cas. En général, la sensibilité est plus grande quand le réactif est alcalin ou quand le produit se forme en milieu alcalin. Les réactions colorées sont habituellement plus sensibles que les réactions de précipitation. Signification de la fluorescence et de l'opalescence pour la sensibilité des réactions. Exemples de diverses réactions dans lesquelles on obtient des résultats assez surprenants; c'est ainsi que lors de la réaction entre  $Cl_2Mg$  et l'o-oxyquinoléine, de celles entre  $NH_4^+$  ou  $NH_3$  et le phénolate de  $Na + ClONa$ , ou de  $NO_3Ag$  et des ions halogènes, dans les conditions classiques, les quantités de produits formés ne sont pas absolument proportionnelles à la quantité de substance à doser. Rôle du facteur temps. Cas de solutions colloïdales.

**Le dosage des chlorures par micro-sédimentation. Application au lait;** VLADESCO R. (*C. R.*, 1941, 212, 238-240). — En opérant avec un tube capillaire de 0,5 mm. de diamètre et à l'aide d'une solution titrée de  $Cl_2Mg$ . le dosage des chlorures par micro-sédimentation est la plus sensible des méthodes existantes. Le procédé a été appliqué au lait de Vache, après minéralisation des substances organiques par chauffage du lait avec un excès de  $NO_3Ag$ , et a révélé des teneurs en  $Cl$  variant entre 0,931 g et 1,061 g par litre.

**Dosage de l'iode avec l'appareil de Grote-Krekeler, éventuellement de Wurzschnitt-Zimmermann;** BUNTZINGER H. et HESSE H. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 123, 13-15). — *Principe*: Combustion de la substance renfermant  $I_2$ , entraînement de ce dernier dans une solution acétique de  $CH_3COONa$  renfermant  $Br_2$ ; dans ces conditions  $I_2$  est transformé en iodate; élimination de l'excès de  $Br_2$  par  $HCOOH$ , libération de  $I_2$  par addition de  $IK$  et titrage avec une solution de  $S_2O_3Na_2$  0,10 n. Description détaillée de la méthode.

**Titrage potentiométrique d'une solution renfermant de l'acide persulfurique, de l'acide permonosulfurique et de l'eau oxygénée;** ISHIDA T. et YUKAWA M. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, 43, 46 B). — On détermine d'abord l'oxygène total actif du mélange de  $SO_3H_2$ ,  $S_2O_8H_2$  et  $O_2H_2$ , de la façon suivante: on ajoute à un volume connu du mélange un excès de  $BrK$  et une quantité mesurée d'une solution d'arsénite de sodium  $n/10$ . On verse alors  $HONa$  de façon à obtenir une solution  $2n$  en  $HONa$ . Après 40 min., on ajoute  $SO_4H_2$  et on titre l'excès d'arsénite par une

solution de  $BrO_3K$   $n/10$ . — Sur un autre échantillon, on dose l'acide permonosulfurique et  $O_2H_2$  de la façon suivante: à un volume connu du mélange de  $SO_3H_2$ ,  $S_2O_8H_2$  et  $O_2H_2$ , on ajoute un excès de  $BrK$  et une quantité connue d'une solution d'arsénite de  $Na$   $n/10$ . L'excès d'arsénite est titré par une solution de  $BrO_3K$   $n/10$ , la concentration en  $SO_4H_2$  étant de 1,4-1,5 n. On dose ensuite  $O_2H_2$  comme suit: on ajoute à la solution un excès de la solution d'arsénite de  $Na$   $n/10$  puis  $HONa$  jusqu'à ce que sa concentration soit 0,1-0,2 n. Au bout de 1 à 2 minutes, on ajoute  $SO_4H_2$  et on titre l'excès d'arsénite par une solution de  $BrO_3K$   $n/10$ . L'acide persulfurique est déterminé par différence. Tous les titrages sont faits par la méthode potentiométrique. (Anglais.)

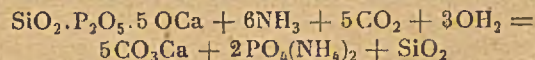
**Etude de la méthode d'analyse volumétrique au moyen du sulfate titanique. I. La stabilité de la solution de sulfate titanique;** EMI K. et DOR H. (*J. Soc. Chem. Ind. Japan*, 1940, 43, 231 B-232 B). — Le sulfate titanique est stable même à l'air lorsqu'il est dissous dans  $SO_4H_2$  9 n. Cette solution peut être employée pour les titrages sans aucun appareil spécial. Le chlorure titanique est beaucoup moins stable que le sulfate titanique et ne peut pas servir pour les titrages en présence d'air. (Anglais.)

**La synthèse de la silice et son emploi en chimie analytique;** FUCHSHUBER H. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 123, 9-13).

**Détermination de l'oxyde de calcium et de l'hydroxyde de calcium en présence de silicate de calcium anhydre ou hydraté;** FRANKE B. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, 247, 180-184). — Nouvelle méthode de dosage de l'oxyde de calcium et de l'hydroxyde de calcium libres ou carbonatés dans les ciments.

La prise d'essai est additionnée d'une quantité convenable d'acétate d'éthyle et d'alcool isobutylique; on porte le mélange à l'ébullition dans un appareil muni d'un réfrigérant à reflux et séparé de l'extérieur par l'intermédiaire de tubes tarés contenant du chlorure de calcium et de la chaux sodée destinés à retenir l'eau et le gaz carbonique provenant de la réaction. Après le traitement, on dose le calcium soluble dans l'état de sulfate ou d'oxalate ou par alcalimétrie.

**Sur un procédé d'analyse des scories Thomas;** WILLEMS F. (*Z. anorg. Chem.*, 1941, 248, 65-71). — Etude d'un procédé d'analyse des scories Thomas utilisées comme engrais reposant sur la réaction:



**Recherche microchimique du glucinium à l'aide du molybdate d'ammonium;** STUMPF K. E. (*Z. anal. Chem.*, 1941, 123, 1-9). — L'auteur montre que l'addition de molybdate d'ammonium à une solution nitrique de nitrate de glucinium conduit non pas à la précipitation de molybdate de glucinium mais à celle de polymolybdate d'ammonium difficilement soluble, contrairement aux conclusions de Kramer (*Ibid.*, 1937-1938, 119, 169).

## CHIMIE ANALYTIQUE ORGANIQUE

**Sur le dosage du phosphore dans les composés organiques**; OLIVIER S. C. J. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 872-876). — L'auteur montre que le dosage du phosphore dans les composés organiques par la méthode de Carius ne peut pas donner de résultats exacts. Il donne la modification suivante de la méthode de Brügelmann: une petite nacelle contenant la substance additionnée d'oxyde de Ca pur est introduite dans un tube en verre peu fusible (9 à 10 mm de diamètre intérieur) rempli à l'avance d'une colonne de 15 cm environ de chaux vive pure. De l'autre côté de la nacelle, on introduit aussi une colonne de chaux vive (8 cm). Puis on chauffe la substance dans un courant de O<sub>2</sub>. Lorsque la combustion est terminée on éteint la chaux, on ajoute ClH concentré et on évapore au bain-marie. On traite par NO<sub>2</sub>H et on évapore de nouveau. On dissout alors le résidu à chaud dans NO<sub>3</sub>H dilué et s'il y a une partie insoluble, on filtre et on lave. La solution contenant la plus grande partie de PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> est analysée selon les procédés habituels. Le filtre contenant le résidu insoluble est introduit dans une capsule de Pt et traité par FH concentré et quelques gouttes SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>. On évapore FH au bain-marie et l'on traite 2 fois encore le résidu de la même façon par cet acide. On ajoute alors un peu d'eau, on alcalinise avec de la chaux pure, on évapore à sec, on calcine le résidu et on dose PO<sub>4</sub>H<sub>3</sub> dans les cendres de la façon habituelle.

(Français.)

**L'emploi de CH<sub>3</sub>Br à la place de CH<sub>3</sub>I dans le dosage de Zerewitinoff**; HÜCKEL W. et WILIP E. (*J. prakt. Chem.*, 1940, **156**, 95-96). — On prépare le magnésien avec CH<sub>3</sub>Br. Les essais faits sur les corps suivants: butanol sec, β-décalol-trans, bornéol, oxy-8-quinoléine, quinhidrone ont donné les teneurs en groupes OH avec des erreurs inférieures à 2/0.

**Dosage potentiométrique de l'hydroxylamine et de l'hydrazine en solution alcaline**; BRITTON H. T. S. et KÖNIGSTEIN M. (*J. Chem. Soc.*, 1940, p. 673-676). — On titre soit à l'aide d'une solution de tartrate de cuivre alcalin soit avec une solution de sulfate de cuivre ammoniacale à 90° dans le cas de l'hydroxylamine ou de l'hydrazine. Après le passage du point final l'électrode de Pt fonctionne comme une électrode de cuivre en équilibre avec des ions cuivreux.

**Une nouvelle méthode simple pour la détermination quantitative de la glycérine**; KA H. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1940, **16**, 90-91). — Etude des conditions permettant de doser la glycérine après oxydation par l'eau de brome par la coloration bleue qu'elle donne avec une solution de codéine et SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>.

(Anglais.)

**La p-iodo-benzhydrazide comme réactif pour l'identification des aldéhydes et des cétones**; SAH P. P. T. et HSÜ C. L. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 349-356). — Les auteurs ont préparé 32 p-iodobenzoyl-hydrazones cristallisées en faisant réagir la p-iodo-benzhydrazide avec divers aldéhydes et cétones. Les rendements en produits de la réaction sont si élevés que l'on peut facilement opérer avec 300 mg du composé et obtenir ainsi assez de produit cristallisé pour étudier ses propriétés physiques et l'analyser.

(Anglais.)

**Le p-iodobenzazide comme réactif pour l'identification des phénols**; SAH P. P. T. et YOUNG P. T. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 357-363). — Les auteurs ont préparé 30 p-iodophényl-uréthanes cristallisés en condensant le p-iodobenzazide avec divers types de phénols dans la ligroïne bouillante. Voir au mémoire la description de ces composés qui

peuvent servir à identifier les phénols et qui n'avaient jamais été décrits jusqu'alors. (Anglais.)

**Le p-iodo-benzazide comme réactif pour l'identification des amines**; SAH P. P. T. et WANG Y. K. (*Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1940, **59**, 364-368). — Les auteurs ont préparé 36 p-iodophénylurées en faisant réagir le p-iodobenzazide avec divers types d'amines dans une solution de toluène bouillant. Ces nouveaux dérivés peuvent servir à l'identification des amines. (Anglais.)

**Une méthode rapide de dosage de la santonine dans le semen contra (Artemisia cina Berg)**; HAUSER W. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, **279**, 175-178). — Dosage polarimétrique: 3 g de la drogue sont agités fréquemment pendant 10 minutes avec 30 cm<sup>3</sup> de CHCl<sub>3</sub> dans un erlenmeyer de 100 cm<sup>3</sup>. La solution chloroformique est ensuite filtrée à travers un filtre plissé dans un entonnoir bien couvert et agitée soigneusement avec 1 g de Franconite « KL » et 0,5 g de charbon. La solution est ensuite filtrée au bout de 1 à 2 minutes et examinée au polarimètre à 20° dans un tube de 2 dm; soit α la déviation:

$$\text{santonine en g } 0/0 = \frac{\alpha \times 100 \times 30}{171,23 \times 2 \times 3} = \alpha \times 2,91.$$

La méthode fournit en 30 minutes des résultats plus exacts que les méthodes pondérales.

**Titration potentiométrique de quelques caroténoïdes au moyen du chlorure d'or (III)**; KARRER P. et JÄGER W. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 314-322). — Le titrage potentiométrique permet de déterminer le pouvoir réducteur des substances considérées sur Cl<sub>2</sub>Au. Le nombre d'équivalents de cet oxydant consommés par molécule est 8 pour l'α et le β-carotènes, la lycopine, la xanthophylle et la zéaxanthine, 2 pour l'astacine et la rhodoxanthine. La crocétine, la bixine, la fucoxanthine et la violaxanthine ne sont pas oxydées dans les conditions des expériences. (Allemand.)

**Méthode de dosage photométrique de la vitamine E**; FURTER M. et MEYER R. E. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 240-250). — La méthode utilise une réaction colorée des tocophérols non encore décrite: coloration rouge foncée en solution alcoolique, par NO<sub>3</sub>H. Dans les conditions précisées, la réaction est spécifique des tocophérols, même en présence de leurs produits de dégradation. Limite de concentration décelable de tocophérol, 0,05 0/00. Maximum très accusé de la courbe d'absorption pour 467 mμ, pour lequel l'« extinction » est proportionnelle au produit de la concentration par l'épaisseur, c'est-à-dire à la quantité de tocophérol de la solution examinée, ce qui donne la possibilité de dosage direct par report de l'« extinction » observée sur un graphique étalon, établi par examen de solutions de d,l-α-tocophérol pur.

(Allemand.)

**La vitamine E et les combinaisons apparentées**; KARRER P. (*Helv. Chim. Acta*, 1939, **22**, 334-350). — Résumé des connaissances actuelles sur le sujet: constitution et synthèse du d,l-α-tocophérol, du β-tocophérol et de deux de ses isomères, préparation et vérification de l'activité biologique de divers esters du d,l-α-tocophérol synthétique, dosages de l'α-tocophérol et variabilité de son taux dans les produits naturels tels que l'huile de germes de blé, synthèse d'un homologue inférieur du β-tocophérol, biologiquement inactif, nécessité de la présence de la chaîne latérale du phytol pour l'activité biologique, résultats vétérinaires et médicaux de traitements par la vitamine E.

(Allemand.)



## CHIMIE ANALYTIQUE BIOLOGIQUE

**Dosage du phosphore organique dans les sols;** PEARSON R. W. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 198-200). — On déplace les composés organiques pouvant contenir P par traitement par  $\text{ClH}$ , puis extraction par  $\text{NH}_4\text{OH}$  diluée. On obtient P organique par différence entre P minéral et P total (dosage colorimétrique par formation d'acide phosphomolybdique).

**Le lavage des globules dans la détermination de la chlorémie;** INDA C. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 163-171). — Etude des variations de la teneur en Cl en fonction du nombre de lavages. Au risque de commettre une légère erreur par excès, il est préférable de déterminer Cl globulaire directement après une simple centrifugation.

**Microdosage du sélénium appliqué aux teneurs anormales de sélénium dans l'urine;** WERNIMONT G. et HOPKINSON F. J. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 308-310). — Nouvelle méthode de dosage de très petites quantités de Se. Après destruction de la matière organique sur  $100\text{ cm}^3$  d'urine par  $\text{SO}_2\text{H}_2$  concentré en présence de Hg, on sépare Se du mélange par distillation en présence de  $\text{BrH}$  et on le précipite par  $\text{SO}_2$  et  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{ClH}$ , on filtre, lave et redissout dans une solution de  $\text{Br}_2$  dans  $\text{BrH}$ . Après destruction de  $\text{Br}_2$  on ajoute un excès de  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  avec une petite quantité de IK et on titre  $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$  en excès par  $\text{IO}_3\text{K}$ . On détermine le point de virage par variation de la conductibilité de la solution prise entre 2 électrodes de Pt.

**Le dosage du soufre par micro-sédimentation. Application au sang;** VLADESCO R. (*Ann. Chim. anal.*, 1940 [3], **22**, 303). — Dosage de S à l'état de  $\text{SO}_4\text{Ba}$  par micro-sédimentation dans des tubes capillaires étalonnés à l'aide d'une solution titrée de  $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ .

**Dosage du sodium dans les liquides biologiques;** DARNELL M. C. Jr et WALKER B. S. (*Ind. Eng. Chem.*, 1940, **12**, 242-244). — Etude de la coloration formée par action de l'acide sulfosalicylique et de l'acétate de Na sur l'acétate triple de  $\text{Zn}\cdot\text{UO}_2\cdot\text{Na}$ . La coloration ne suit pas exactement la loi de Beer, mais est reproductible, stable avec le temps et la température. Pour le dosage de Na dans les liquides biologiques, on propose de précipiter l'acétate triple en solution alcoolique, d'éliminer l'excès de solution précipitante par lavage avec  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$  dans  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  et avec  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , de déplacer  $\text{PO}_4^{---}$  sous forme de phosphate d'uranyle et de déterminer par mesure photoélectrique la coloration donnée par l'acide sulfosalicylique et l'acétate de Na. La précision est supérieure à 1 0/0.

**Dosage polarographique du cuivre dans le foie de diverses espèces animales;** BALDASSI G. (*Mikrochemie-Mikrochimica Acta*, 1940, **28**, 258-279). — Recherches limitées à 12 espèces animales. Teneur en Cu très variable suivant l'espèce animale : 0,010 à 0,185 g par kg de foie frais, mais peu variable d'un individu à l'autre chez la même espèce. La plus forte teneur en Cu se trouve chez les herbivores et la plus faible chez les poissons.

**Détermination colorimétrique du chromate de plomb par la diphénylcarbazide. — Application d'une nouvelle méthode d'analyse du plomb dans le sang, les tissus et les excréments;** LETONOFF T. V. et REINHOLD J. G. (*Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 1940, **12**, 280-284). — Après calcination de la matière biologique, Pb est précipité sous forme d'un

chromate double de K et Pb  $\text{CrO}_4\text{Pb}\cdot\text{CrO}_4\text{K}_2$  par addition d'une solution à 30 0/0 de  $\text{CrO}_4\text{K}_2$  à la solution des cendres contenant des ions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , citrate et  $\text{NH}_4^+$  donnant un  $p_{\text{H}}$  de 6,6 à 7,4. La précipitation se fait dans un tube de centrifugation; on sépare et lave le chromate double par centrifugation. On détermine alors Pb colorimétriquement en se basant sur la coloration rouge qui se développe en présence de diphénylcarbazide. La séparation préliminaire de Pb est inutile, les autres métaux ne voilent pas la réaction.

**Le dosage du potassium dans les liquides biologiques par micro-sédimentation;** VLADESCO R. (*C. R.*, 1941, **212**, 394-396). — Le dosage de K sous forme de cobaltinitrite par micro-sédimentation a été appliqué au lait déprotéiné par mélange avec un volume égal de  $\text{CCl}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$  à 20 0/0. La méthode est sensible et commode, bien que nécessitant certaines précautions, en particulier la propreté rigoureuse du tube capillaire; elle atteint une précision qui n'est pas dépassée par les autres techniques en usage.

**Méthode de dosage des graisses et des acides gras dans les fécès;** CLOSS K. et PIHL A. (*Klin. Woch.*, 1941, **20**, 224).

**Etude comparative expérimentale de quelques méthodes de dosage des protides sériques;** NICO R. (*Rev. Fac. Ciencias Quim., La Plata*, 1939, **14**, 61-70). — On a comparé avec la méthode de Howe, trois types de procédés : une méthode rapide, la méthode réfractométrique de Reiss en utilisant la table de correction moderne de Adlers : une méthode d'applications cliniques, la méthode colorimétrique de Greemberg et Mirolubova; enfin une méthode gravimétrique, celle de Merklen, Le Breton et Adnot. La méthode réfractométrique donne toujours des valeurs trop fortes; celle de Greemberg et Mirolubova donne des résultats comparables à ceux obtenus par volumétrie avec minéralisation et emploi des indices de tyrosine : la méthode de Merklen, Le Breton et Adnot n'est pas recommandable, car elle donne des valeurs trop fortes, surtout dans la fraction globuline et dans les protides totaux.

**Sur l'alcool amylique employé dans la méthode de Van Slyke pour la détermination de la répartition de l'azote des protides;** SATO M., HIRANO T. et KAMATI H. (*Bull. Agricul. Chem. Soc. Japan*, 1939, **15**, 124-125). — Les auteurs ont trouvé que les erreurs assez considérables obtenues parfois dans la détermination des acides aminés basiques par la méthode de van Slyke étaient dues à la présence dans l'alcool amylique employé d'une petite quantité de pyridine. L'alcool amylique doit être débarrassé de la pyridine en l'agitant 3 fois avec 2 volumes de  $\text{ClH}$  à 5 0/0.

(Anglais.)

**L'estimation de l'histidine;** BLOCK R. J. (*J. Biol. Chem.*, 1940, **133**, 67-69). — Dosage à l'état de nitrilate d'histidine.

**Titration iodométrique des groupes SH; micro-méthode pour déterminer la cystéine et la méthionine dans les protides;** KUHN R., BIRKOFER L. et QUACKENBUSCH F. W. (*Ber. dtsh. chem. Ges.*, 1939, **72**, 407-417). — Les auteurs pratiquent la transformation du groupe SH en disulfure, par l'iode, en solution dans l'acide acétique glacial. Sa déshydrogénation se fait ainsi rapidement, totalement et sans besoin d'éliminer l'action de l'oxygène de l'air (par un courant d'azote par exemple). L'influence de la concentration de l'acide acétique est grande. Le titrage en retour se

fait par  $S_2O_3Na_2$ , N/250. Résultats donnés pour la caséine, l'ovalbumine, la globine de Chien, la globine de Chevval, l'insuline, la vitelline, la phalloïdine, l'aneurine, la lactoflavine, l'albumine et l'oxyhémoglobine. Pour chacun de ces corps on donne les 0/0 de soufre sous forme de méthionine, de cystine et le total du pourcentage de S. Le micro-appareil est décrit, ainsi que les réactifs. HI employé est celui qu'utilise de dosage de Zeisel. On le déplace par de l'hypophosphite de potassium. L'influence de l'addition d'acétate de zinc sur le titrage de la cystine est étudiée.

**Dosage du verdochromogène dans le sang au moyen du colorimètre photoélectrique;** HEVMANN R. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 543-545).

**Bilirubine dans l'urine;** MARSH F. (*Nature*, 1940, 145, 782). — L'urine est additionnée d'ovalbumine et l'on recherche alors la bilirubine à l'aide des techniques proposées pour le sang par Van den Bergh ou par Fouchet.

**Une méthode colorimétrique simple pour le dosage de la vitamine A;** OSHIMA K. et ITAYA S. (*Bull. Agric. Chem. Soc. Japan*, 1939, 15, 101-102). — Les auteurs emploient comme solution étalon des mélanges en proportions variables de  $SO_4Cu \cdot 5H_2O$ ,  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  et d'eau. Ces solutions sont conservées dans des tubes scellés. Pour faire la détermination, on mélange dans un tube à essai de même taille que les tubes étalons 0,5 cm<sup>3</sup> d'huile de foie dans  $CHCl_3$  avec 4,5 cm<sup>3</sup> de  $Cl_2Sb$  à 20 0/0 dans  $CHCl_3$  et on compare avec les solutions étalons. Des formules sont données pour calculer les résultats en unités Carr-Price et en unités internationales. (Anglais.)

**Dosage de la vitamine A, en particulier dans les préparations médicamenteuses;** VASTAGH G. (*Arch. d. Pharm.*, 1941, 279, 51-63). — Méthode colorimétrique basée sur la réaction au  $Cl_2Sb$ . Le  $CHCl_3$  employé est privé d' $H_2O$  et d'alcool par traitement à l'obscurité avec  $CO_3K_2$  fraîchement calciné et  $SO_4Na_2$  anhydre.  $CHCl_3$  utilisé pour préparer le réactif est en outre distillé dans l'obscurité. Ce réactif ne renferme pas  $COCl_2$  qui modifierait la teinte. L'intensité de la coloration est évaluée au photomètre de Pulfrich (filtre S 61, lecture au bout de 20 secondes) et la teneur en vitamine A, évaluée en unités internationales, est calculée à l'aide d'un graphique établi à partir d'une solution titrée de  $\beta$  carotène cristallisé pur et de préparations commerciales de titre connu.

**Dosage de l'aneurine (vitamine B<sub>1</sub>) par fermentation alcoolique;** TRIVOLLE L. et JACQUOT R. (*C. R.*, 1941, 212, 459-461). — L'adjonction d'aneurine à un milieu fermentaire convenablement choisi stimule notablement la vitesse de la fermentation alcoolique. Les auteurs ont mis au point une technique nouvelle de dosage de l'aneurine par dosage chromométrique de l'alcool. La méthode, modifiée pour être rendue spécifique, est applicable aux substances alimentaires. Elle a été utilisée à doser la vitamine B<sub>1</sub> de levures de bière sèches et les résultats ont présenté une concordance satisfaisante avec ceux de la méthode biologique.

**Dosage de la vitamine B<sub>6</sub> dans les aliments à l'aide de la diazo-réaction et du réactif des phénols;** SWAMINATHAN M. (*Nature*, 1940, 145, 780). — La vitamine B<sub>6</sub> (méthyl-2-hydroxy-3-dihydroxy-méthyl-4,5-pyridine) contient un OH en  $\beta$  par rapport au noyau pyridine et de ce fait donne les réactions des phénols. La vitamine peut être ainsi dosée après copulation à l'acide diazosulfanilique ou par le réactif des phénols

de Folin. La vitamine B<sub>6</sub> est dosée dans les aliments traités par la pepsine, privés de bases azotées par  $NO_3Ag$ , la vitamine B<sub>6</sub> est ensuite adsorbée sur clarite.

**Le dosage de la vitamine C dans les aliments;** SEN-GUPTA P. N. et GUHA B. C. (*J. Indian Chem. Soc.*, 1939, 16, 549-555). — Modification de la méthode d'estimation de l'acide ascorbique dans les aliments, basée sur le chauffage des suspensions aqueuses dans  $SH_2$  (Id., *ibid.*, 1937, 14, 95), par introduction du traitement avec l'oxydase de l'acide ascorbique après action de  $SH_2$  à chaud. Cette méthode donne la valeur en acide ascorbique « total vrai » comprenant l'acide ascorbique libre, l'acide déhydroascorbique et l'ascorbigène. Dans la plupart des cas, les valeurs obtenues sont notablement plus élevées que celles données par la méthode usuelle d'extraction à l'acide trichloracétique.

**Dosage de très petites quantités d'acétylcholine au moyen d'une préparation de poumon de Grenouille;** CORSTEN M. (*Pflüger's Arch.*, 1940, 244, 281-291). — Les contractions peuvent être observables jusqu'à la concentration de  $10^{-16}$ .

**Méthode de détermination de l'activité pepsique;** KLEMME C. J. et WORRELL L. (*J. Amer. pharm. Assoc.*, 1940, 29, 263-265). — Action sur la caséine. Titration des fonctions acides libérées par  $HONa$  0,1 N à la phénolphtaléine.

**Adsorbants n'interférant pas dans l'analyse des alcaloïdes;** JOHNSON E. K. et RISING L. W. (*J. Amer. pharm. Assoc.*, 1940, 29, 269-271). — L'adsorption de la codéine, quinine, atropine, pilocarpine et cocaïne par le talc, le kaolin, le gel de silice,  $(OH)_3Al$  et le charbon n'est pas influencée par le  $pH$ . Elle est immédiate; le charbon et le gel de silice sont les meilleurs adsorbants.

**Sur la technique du dosage de sulfanilamide dans le sang et le sérum;** PIPER H. G. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 152). — L'auteur signale la formation d'un trouble gênant pendant le dosage colorimétrique des sulfamides dans le sang et le sérum par la méthode de Hecht. Il se forme au moment où l'on acidifie le filtrat sanguin préparé avec de l'alcool absolu. Ce trouble, qui est dû à la dilution de l'alcool, peut être éliminé si l'on agite le liquide opalescent avec de l'éther.

**La dispersion des résultats de l'analyse dans le dosage de l'alcool du sang selon Widmark;** HENRICH W. (*Klin. Woch.*, 1941, 20, 148-151).

**Emploi des solutions de bleu de méthylène dans le diagnostic et le pronostic de certaines maladies; méthode pratique, peu coûteuse et mal connue;** LIPP H. (*Münch. med. Woch.*, 1941, 88, 249-251). — Description des méthodes de recherche du glucose, de l'acide acétylacétique, des colorants biliaires, de l'urochromogène dans l'urine au moyen du bleu de méthylène; coloration des bactéries et des éléments sanguins par cette même substance.

**Sur le procédé de dosage de l'huile essentielle dans les drogues et les épices, par codistillation sous vide avec le glycol éthylique;** SABETAY S. (*Ann. Chim. anal.*, 1940 [3], 22, 217-218). — Le glycol éthylique entraîne quantitativement l'huile essentielle contenue dans les drogues et épices; il est donc susceptible de remplacer l'eau et comme on opère sous un vide de 12-15 mm., la température ne dépassant pas 95-100°, les réactions de saponification sont moins à craindre.

# AVIS

Nous ne pouvons actuellement que publier la liste des Sociétés industrielles aidant généreusement à la diffusion du Bulletin; nous nous en excusons auprès d'elles comme auprès de nos lecteurs.

Le Conseil d'Administration de la Société Chimique de France.

- BREVETS LUMIÈRE, 21, rue du Premier-Film, Lyon (7<sup>e</sup>).  
COMPAGNIE SAINT-GOBAIN, 1, place des Saussaies, Paris (8<sup>e</sup>).  
COMPTOIR FRANÇAIS DE L'AZOTE, 26, rue de la Baume, Paris (8<sup>e</sup>).  
COOPÉRATION PHARMACEUTIQUE FRANÇAISE, 66, rue Dajot, Melun (Seine-et-Marne).  
ÉTABLISSEMENTS BYLA, 26, avenue de l'Observatoire, Paris (6<sup>e</sup>).  
ÉTABLISSEMENTS C. DAVID-RABOT, 49, rue de Bitche, Courbevoie (Seine).  
ÉTABLISSEMENTS DARRASSE FRÈRES, 13, rue Pavée, Paris (4<sup>e</sup>).  
ÉTABLISSEMENTS DAVEY BICKFORD SMITH ET C<sup>1</sup><sup>e</sup>, 6, rue Stanislas-Girardin, Rouen (Seine-Inférieure).  
ÉTABLISSEMENTS KUHLMANN, 11, rue de la Baume, Paris (8<sup>e</sup>).  
E. VAILLANT et C<sup>1</sup><sup>e</sup>, 19, rue Jacob, Paris (6<sup>e</sup>).  
FABRIQUES DE LAIRE, 129, quai d'Issy, Issy (Seine) et Calais (Pas-de-Calais).  
FOURS MEKER, 105, boulevard de Verdun, Courbevoie (Seine).  
FRANCOLOR, 9, avenue George-V (provisoirement 145, boulevard Haussmann), Paris (8<sup>e</sup>).  
HUILES, GOUDRONS et DÉRIVÉS, 26, rue de la Baume, Paris (8<sup>e</sup>).  
L'AIR LIQUIDE, 75, quai d'Orsay, Paris (7<sup>e</sup>).  
LES USINES DE MELLE (Deux-Sèvres).  
MARCHÉVILLE-DAGUIN et C<sup>1</sup><sup>e</sup>, 44, rue du Château-Landon, Paris (10<sup>e</sup>).  
PECHINEY, 23, rue Balzac, Paris (8<sup>e</sup>).  
POTASSE ET ENGRAIS CHIMIQUES, 10, avenue George-V, Paris (8<sup>e</sup>).  
PROGIL, 10, quai de Serin, Lyon (Rhône).  
PROLABO (Produits et Appareils de Laboratoire Rhône-Poulenc), 12, rue Pelée, Paris (8<sup>e</sup>).  
S.E.M.P.A. (SOCIÉTÉ POUR L'EXPLOITATION DES MATIÈRES PREMIÈRES VÉGÉTALES ET DES ALCALOÏDES.), 22, rue des Fossés Saint-Jacques, Paris (5<sup>e</sup>).  
SOCIÉTÉ ANONYME DES MATIÈRES COLORANTES ET PRODUITS CHIMIQUES DE SAINT-DENIS, 69, rue de Miromesnil, Paris (8<sup>e</sup>).  
SOCIÉTÉ D'ÉLECTRO-CHIMIE, D'ÉLECTRO-MÉTALLURGIE ET DES ACIÉRIÈS ÉLECTRIQUES D'UGINE, 10, rue du Général-Foy, Paris (8<sup>e</sup>).  
SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES COURRIÈRES-KUHLMANN, 11, rue de la Baume, Paris (8<sup>e</sup>).  
SOCIÉTÉ DE PRODUITS CHIMIQUES MARLES-KUHLMANN, 11, rue de la Baume, Paris (8<sup>e</sup>).  
SOCIÉTÉ DES USINES CHIMIQUES RHONE-POULENC, 21, rue Jean-Goujon, Paris (8<sup>e</sup>).  
SOCIÉTÉ DU TRAITEMENT DES QUINQUINAS, 18, rue Malher, Paris (4<sup>e</sup>).  
SOCIÉTÉ LE CARBONE-LORRAINE, 37, rue Jean-Jaurès, Gennevilliers (Seine) et 173, boulevard Haussmann, Paris (8<sup>e</sup>).  
SOCIÉTÉ NOBEL FRANÇAISE, 67, boulevard Haussmann, Paris (8<sup>e</sup>).  
SOCIÉTÉ PARISIENNE D'EXPANSION CHIMIQUE SPECIA, 21, rue Jean-Goujon, Paris (8<sup>e</sup>).  
THERAPLIX, 98, rue de Sèvres, Paris (7<sup>e</sup>).  
USINES CHIMIQUES DES LABORATOIRES FRANÇAIS, 89, rue du Cherche-Midi, Paris (6<sup>e</sup>).